

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

Институт Физико-технический
Направление подготовки 14.04.02 «Ядерная физика и технологии»
Кафедра «Техническая физика»

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Исследование влияния наполнителей на изменение протон-проводящих свойств радиационно-модифицированного поливинилиденфторида

УДК 678.019.36.04:661.68.001.5.

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0АМ5А	Акылтаева Айгерим Аскарловна		

Руководитель

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

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

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

По разделу «Социальная ответственность»

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

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

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

Томск – 2017 г.

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ПО ООП

Код результата	Результат обучения
Профессиональные компетенции	
P1	Способность самостоятельно приобретать с помощью информационных технологий и использовать в практической деятельности новые знания и умения, в том числе в новых областях знаний, непосредственно не связанных со сферой деятельности, расширять и углублять свое научное мировоззрение.
P2	Готовность к созданию новых методов расчета современных физических установок и устройств, разработке методов регистрации ионизирующих излучений, методов оценки количественных характеристик ядерных материалов.
P3	Способность применять экспериментальные, теоретические и компьютерные методы исследований в профессиональной области
P4	Способность самостоятельно выполнять экспериментальные или теоретические исследования для решения научных и производственных задач с использованием современной техники и методов расчета и исследования
P5	Способность оценивать риск и определять меры безопасности для новых установок и технологий, составлять и анализировать сценарии потенциально возможных аварий, разрабатывать методы уменьшения риска их возникновения.
P6	Способность провести расчет, концептуальную и проектную проработку современных физических установок и приборов
P7	Способность формулировать технические задания, использовать информационные технологии и пакеты прикладных программ при проектировании и расчете физических установок, использовать знания методов анализа эколого-экономической эффективности при проектировании и реализации проектов.
P8	Способностью к анализу технических и расчетно-теоретических разработок, к учету их соответствия требованиям законов в области промышленности, экологии, технической, радиационной и ядерной безопасности и другим нормативным актам.
P9	Способность на практике применять знание основных понятий в Области интеллектуальной собственности, прав авторов, предприятия-работодателя, патента обладателя, основных положений патентного законодательства и авторского права Российской Федерации.
P10	Способность проводить поиск по источникам патентной информации, определять патентную чистоту разрабатываемых объектов, подготавливать первичные материалы к патентованию изобретений, официальной регистрации компьютерных программ и баз данных.

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

Институт Физико-технический
 Направление подготовки 14.04.02 «Ядерная физика и технологии»
 Кафедра «Техническая физика»

УТВЕРЖДАЮ:
 Зав. кафедрой ТФ ФТИ
И.В.Шаманин

 (подпись) (дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

магистерской диссертации

Студенту:

Группа	ФИО
0AM5A	Акылтаева Айгерим Аскаровна

Тема работы:

Исследование влияния наполнителей на изменение протон-проводящих свойств радиационно-модифицированного поливинилиденфторида	
Утверждена приказом проректора-директора (директора) (дата, номер)	№ 770/с 10.02.2017

Срок сдачи студентом выполненной работы:

--	--

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	Исследование влияния наполнителей на изменение протон-проводящих свойств радиационно-модифицированного поливинилиденфторида
Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	При разработке магистерской диссертации должны быть рассмотрены следующие вопросы: 1. Обзор литературы. 2. Исследование влияния наполнителей на радиационно-модифицированные пленочные полимеры ПВДФ на всех временных стадиях процесса 3. Расчет процессов. Происходящих в полимерных материалах, при поглощении энергии первичного излучения и приводящих к изменению их свойств, и получение экспериментальной зависимости проводимости полимерной ПВДФ от состава

	наполнителей и дозы облучения 4. Экономический расчет 5. Охрана труда и техника безопасности. 6. Выводы. Заключение.
Перечень графического материала	
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы	
Раздел	Консультант
«Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»	доцент каф. Мен. ИСГТ Верховская Марина Витальевна
«Социальная ответственность»	ассистент каф. ПФ ФТИ Гоголева Татьяна Сергеевна,
По иностранному языку	старший преподаватель каф. ИЯ ФТИ Ермакова Янина Викторовна

Названия разделов, которые должны быть написаны на иностранном языке:
Литературный обзор, экспериментальная часть

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

Задание выдал руководитель:

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

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0AM5A	Акылтаева Айгерим Аскарровна		

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

Студенту:

Группа	ФИО
0AM5A	Акылтаева Айгерим Аскарловна

Институт	ФТИ	Кафедра	ТФ
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	14.04.02 Ядерные физика и технологии/ Изотопные технологии и материалы

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

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	1. Норматив заработной платы 2. Стоимость расходных материалов
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	1. Коэффициенты для расчета заработной платы

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Планирование и формирование бюджета научных исследований	1. Структура работ в рамках научного исследования 2. Определение трудоемкости выполнения работ и разработка графика проведения научного исследования 3. Бюджет научно-технического исследования
2. Разработка календарного план-графика выполнения ВКР	1. Определение показателя технической готовности темы, длительности этапов, коэффициента календарности и продолжительности работ 2. Построение календарного план графика проведения ВКР
3. Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования	1. Определение коэффициента социально-научного эффекта НИР 2. Определение коэффициента научно-технического эффекта дипломной работы 3. Оценка ресурсной эффективности НИР

Перечень графического материала

1. Матрица SWOT
2. Календарный план-график выполнения ВКР

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Верховская М.В.	К.Э.Н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0AM5A	Акылтаева Айгерим Аскарловна		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»**

Студенту:

Группа	ФИО
0AM5A	Акылтаева Айгерим Аскарловна

Институт	Физико-технический	Кафедра	ТФ
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	14.04.02 Ядерные физика и технологии/ Изотопные технологии и материалы

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

1. <i>Описание рабочего места (рабочей зоны) на предмет возникновения:</i>	<ul style="list-style-type: none"> – вредных проявлений факторов производственной среды (микроклимат, освещение, шумы, вибрации, электромагнитные поля, ионизирующее излучение); – опасных проявлений факторов производственной среды (электрической, пожарной и взрывной природы).
2. <i>Знакомство и отбор законодательных и нормативных документов по теме</i>	<ul style="list-style-type: none"> – требования охраны труда при работе на ПЭВМ; – химическая безопасность; – радиационная безопасность; – электробезопасность; – пожарная и взрывная безопасность.

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. <i>Анализ выявленных вредных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности:</i>	<ul style="list-style-type: none"> – действие фактора на организм человека; – приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ); – предлагаемые средства защиты (коллективные и индивидуальные).
2. <i>Анализ выявленных опасных факторов проектируемой произведённой среды в следующей последовательности:</i>	<ul style="list-style-type: none"> – электробезопасность (в т.ч. статическое электричество, средства защиты); – пожаровзрывобезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения).

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

Задание выдал консультант:

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

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0AM5A	Акылтаева Айгерим Аскарловна		

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

Институт Физико-технический
 Направление подготовки 14.04.02 «Ядерная физика и технологии»
 Уровень образования Магистратура
 Кафедра «Техническая физика»
 Период выполнения весенний семестр 2016/2017 учебного года

Форма представления работы:

Магистерская диссертация

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

Срок сдачи студентом выполненной работы:	
--	--

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
15.03.2017	Разработка ТЗ на ВКР	20
20.03.2017	Составление и утверждение ТЗ	10
21.03-24.03.2017	Выбор направления исследования и способов решения задач	10
27.03-07.04.2017	Выбор материала и метода модификации полимерной мембраны	10
10.04-05.05.2017	Проведение радиационно-прививочной полимеризации и сульфирование мембран	10
08.05-12.05.2017	Определение характеристик модифицированных мембран, исследование поверхностных и физико-химических свойств модифицированных мембран	10
15.05-19.05.2017	Анализ и обработка полученных результатов	5
22.05-26.05.2017	Обобщение и оценка эффективности полученных результатов	5
29.05-02.06.2017	Оформление пояснительной записки	5

Составил преподаватель:

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

СОГЛАСОВАНО:

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

РЕФЕРАТ

Магистерская диссертация состоит из 120 страниц, 28 рисунков, 26 таблиц, 42 источников, 1 приложения.

Ключевые слова: мембрана, протонообменная мембрана, радиационная прививка, сульфирование, ингибитор.

Объектом исследования является полимерная пленка ПВХДФ производства ООО «Пластполимер», г. Санкт-Петербург, а также прививаемый, очищенный от гидрохинона, мономер-стирол, обладающий сшивающими свойствами при модификации.

Целью исследования является получение протон-проводящей мембраны путем радиационного воздействия пучком протонов с последующей химической полимеризацией пленок ПВХДФ, сульфированных полистиролом, для этого были поставлены следующие задачи:

1. Выбор исходного материала и мономера для проведения полимеризации;
2. Очистка стирола от ингибитора, модификация путем радиационно-химической полимеризации;
3. Сульфирование привитых образцов;
4. Исследование влияние дозы облучения протонов при пост-эффекте на степень прививки;
5. Создание модели технологического процесса получения протон-проводящей мембраны.

Был создан алгоритм получения мембранных матриц ПВХДФ путем радиационно-прививочной полимеризации.

Полученные в ходе исследования мембраны могут применяться как главная составляющая топливного элемента, так и для очистки вод и всевозможных электрохимических устройств.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ИИ – ионизирующее излучение

МЭБ – мембранно-электродный блок

ОЁ – обменная ёмкость

ПВДФ – поливинилиденфторид

ПОМ – протонообменная мембрана

ПС – полистирол

РПП – радиационно-прививочная полимеризация

ТЭ – топливный элемент

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

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

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

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

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

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

Сульфирование – это процесс введения в молекулу органического соединения сульфогруппы - SO_3H .

Мембранно-электродный блок – основной компонент топливного элемента, который состоит из протонообменной мембраны, каталитических слоев газодиффузионных слоев, прикрепленных на внешней поверхности каталитических слоев.

Содержание

РЕФЕРАТ	8
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	9
ОПРЕДЕЛЕНИЯ.....	10
ВВЕДЕНИЕ.....	13
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	16
1.1 Основные принципы работы ТЭ, мембранно-электродный блок топливного элемента.....	16
1.2 Типы топливных элементов	18
1.3 Протонный мембранный топливный элемент	19
2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ МОДИФИКАЦИИ	22
2.1 Материалы для протон-проводящих мембран.....	22
2.2 Мономеры, применяемые для модификации мембран	23
2.3 Выбор метода модификации полимеров	24
2.4 Процесс «сшивки»	26
2.5 Процесс сульфирования	27
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	29
3.1 Модель, методы и оборудование исследования	29
3.2 Подготовка образцов	30
3.3 Облучение образцов.....	31
3.4 Оценка значений пробега альфа-частиц в эксперименте	32
3.5 Расчет поглощенной дозы в пленке при облучении пучком протонов ...	33
3.6 Влияние растворителей на облученные образцы ПВДФ.....	34
3.7 Очистка стирола от ингибитора	36
3.8 Радиационно-прививочная полимеризация на матрицу ПВДФ.....	37
3.9 Влияние дихлорэтана и диметилформамида на привитые пленки ПВДФ .	39
3.10 Сульфирование привитых образцов	40
3.11 Определение характеристик ППМ	42
3.11.1 Гравиметрический метод	42
3.12 Определение физико-химических свойств мембран.....	43
3.12.1 Измерение обменной емкости ППМ	43
3.12.2 Измерение проводимости образцов	44
4 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ	47
4.1 Радиационно-химическая модификация ТМ	47
4.2 Ультрафиолетовая спектроскопия образцов	49
4.3 Микроэлектронный анализ	51
4.4 Проводимость модифицированной ПВДФ	54
5 ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ.....	58
5.1 Технико-экономическое обоснование ВКР.....	58
5.1 Предпроектный анализ	59
5.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения.....	59
5.3 SWOT-анализ.....	59
5.4 Планирование работы.....	63

5.4.1	Планирование этапов и работ по выполнению НИОКР	63
5.4.2	Определение трудоемкости выполнения НИОКР	65
5.4.3	Разработка календарного плана работ	66
5.5	Бюджет научно-технического исследования	68
5.5.1	Расчет материальных затрат НТИ	69
5.5.2	Расчет затрат на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	70
5.5.3	Затраты на электроэнергию	72
5.5.4	Основная заработная плата исполнителей темы	72
5.5.5	Дополнительная заработная плата исполнителей темы.....	74
5.5.6	Отчисления во внебюджетные фонды	74
5.5.7	Накладные расходы	75
5.5.8	Формирование бюджета затрат НИОКР	75
5.6	Ресурсоэффективность	76
6	СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ.....	80
6.1	Анализ опасных и вредных производственных факторов.....	80
6.2	Обоснование и разработка мероприятий по снижению уровней опасного и вредного воздействия и устранению их влияния при работе на электроустановке и ПЭВМ	82
6.2.1	Организационные мероприятия.....	82
6.2.2	Технические мероприятия.....	82
6.2.3	Условия безопасной работы.....	85
6.3	Химическая безопасность	87
6.4	Радиационная безопасность	89
6.5	Электробезопасность	93
6.6	Пожарная и взрывная безопасность	95
	ВЫВОДЫ	99
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	100
	СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ	101
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	102
	ПРИЛОЖЕНИЕ А	106

ВВЕДЕНИЕ

Мембранная наука и технология - это мир полимеров, который простирается от науки о разделении и биореакторов до охраны окружающей среды и электрохимии [1]. Преимущество мембран заключается в их энергоэффективных процессах в сочетании с их низкой стоимостью разделения по сравнению с обычными методами. Универсальная природа мембран сделала их области применения чрезвычайно большими. Имеются мембраны различной формы и химического состава, что делает их пригодными для таких процессов, как нанофильтрация, обратный осмос, первапорация, биореакторы, диализ, электродиализ, электролиз и топливные элементы. Мембраны вызвали значительный интерес как электролиты из твердого полимера в топливных элементах, которые были идентифицированы как перспективный источник энергии для стационарных и переносных применений [2]. Топливный элемент имеет ряд преимуществ в отношении высокой плотности мощности и наличия воды в качестве побочного продукта, что делает его экологически чистой альтернативой для производства энергии. Мембрана в топливном элементе обеспечивает опорную структуру для электродов и позволяет перенос протонов через свою матрицу от анода к катоду. Топливный элемент требует протонообменную мембрану, которая обладает хорошей механической прочностью, высокой химической стабильностью и соответствующей ионной проводимостью. На текущий момент технологии перфторированных мембранных материалов, таких как Nafion (DuPont, USA), Flemion (Asahi Glass, Япония) и Aciplex (Asahi Kasei, Япония), используются преимущественно в топливных элементах с полимерным электролитом из-за их электропроводности и химической стабильности. Однако для рыночного внедрения продуктов топливных элементов необходимо разработать недорогую мембранную технологию.

Разработка протонообменных мембран для топливных элементов вызвала глобальный интерес, как потенциальный источник энергии для стационарного и переносного применения. Мембрана представляет собой сердцевину топливного

элемента, соответственно работа топливного элемента во многом зависит от физико-химической природы мембраны и ее стабильности в отношении к водороду и кислороду при высоких температурах. Предпринимается попытки и усилия к созданию мембран, схожих с коммерческой мембраной Нафион, но гораздо доступнее по изготовлению и денежной стоимости продукта. Радиационно-прививочная полимеризация существующих полимерных пленок, а также последующие сульфирование привитых этих же пленок, позволяет нам получить модифицированные мембраны с более необходимыми нам свойствами. Процесс радиационной прививки дает огромные возможности для изменения структуры матрицы полимера путем изменения условий облучения и прививки полимера. Доступен широкий диапазон сшивающих агентов, которые стабилизируют работу мембраны в топливных элементах. Сшивка базового полимера до процесса прививки также считается довольно привлекательным средством получения мембран с более высокой производительностью. Систематически представляются процесс прививки различных полимеров, физические свойства мембран, полученных в процессе прививки.

Основная цель диссертационной работы заключается в разработке критериев позволяющих получение и исследование свойств высокомолекулярных мембран на основе радиационно-прививочной полимеризации.

Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

- Выбор исходного материала и мономера для проведения полимеризации;
- Очистка стирола от ингибитора, модификация полимера методом радиационно-прививочной полимеризации;
- Сульфирование привитых образцов ПВДФ;
- Исследование влияния дозы облучения протонов при пост-эффекте на степень прививки;
- Исследование поверхностных свойств модифицированной мембраны;

- Исследование электрохимических свойств мембран;
- Исследование микроструктуру мембран;
- Создание модели технологического процесса получения ПОМ.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Основные принципы работы ТЭ, мембранно-электродный блок топливного элемента

ТЭ - это устройство, которое непосредственно преобразует химическую энергию, хранящуюся в газообразных молекулах топлива и окислителя, в электрическую энергию. Когда топливо является водородом, единственными побочными продуктами являются чистая вода и тепло. Общий процесс - это обратный процесс электролиза воды. При электролизе электрический ток, подаваемый в воду, производит водород и кислород; путем обращения вспять процесса, водород и кислород объединяются для производства электричества и воды (и тепла).

Топливный элемент можно рассматривать как «химическая фабрика», которая непрерывно трансформирует топливную энергию в электричество до тех пор, пока топливо подается. Однако, в отличие от двигателей внутреннего сгорания, которые можно рассматривать как заводы, топливные элементы полагаются на электрохимическую реакцию с участием топлива, а не на его сгорание.

Во время горения молекулы водорода и кислородные связи разрушаются, а электроны перестраиваются в молекулярные водные связи в масштабе пикосекундной длины. Нет никакого способа «догнать» эти свободные электроны, а разность чистой энергии между молекулярными связями в продуктах и реагентах может быть восстановлена только в самой деградированной форме энергии, то есть в теплоте.

В топливном элементе прямое превращение химической энергии ковалентных связей в электрическую энергию стало возможным благодаря пространственному разделению водорода и кислородных реагентов электролитом, также называемым «сепаратором». Передача электрона, необходимая для завершения реконфигурации связывания в молекулы воды, происходит в гораздо более длинных масштабах. Это позволяет напрямую

собирают электроны в виде тока в топливных элементах и приводит к повышению эффективности топлива в два-три раза выше, чем в двигателях внутреннего сгорания (в зависимости от технологии топливных элементов).

В отличие от батарей, во время работы не происходит химического превращения любого компонента устройства топливного элемента, и он может генерировать энергию без подзарядки, если она подается с топливом.

Единичная структура топливных элементов, называемая мембранным электродным блоком (МЭБ), обычно состоит из электролита, находящегося в контакте с обеих сторон с двумя электродами, одним отрицательным электродом (анодом) и одним положительным электродом (катодом). Топливо непрерывно подается на сторону анода, и окислитель непрерывно подается на сторону катода. Катализатор на аноде ускоряет окисление молекул водорода до ионов водорода (H^+) и электронов. Ионы водорода (протоны) мигрируют через мембрану к катоду, где катодный катализатор вызывает образование воды из комбинации протонов, электронов и кислорода (рисунок 1.1).

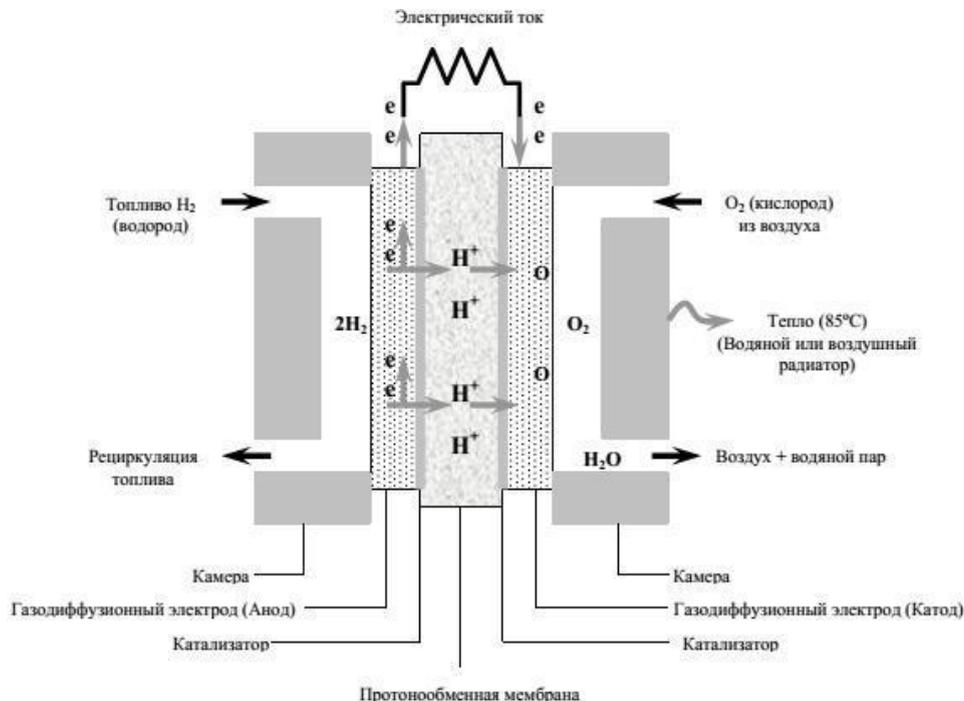


Рисунок 1.1– Принцип действия топливного элемента

В самом прямом случае, то есть водородном топливном элементе, сжигание водорода в воде разделяется на две электрохимические реакции,

протекающие на аноде и катоде соответственно, которые называются двумя полуэлементными реакциями:

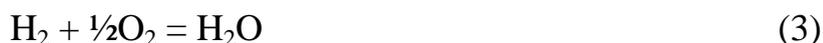
Реакция окисления водорода (HOR) на аноде:



Реакция восстановления кислорода (ORR) на катоде:



Сочетание двух полуэлементных реакций дает общую реакцию горения: соединив (1) и (2) получим



В любой конфигурации топливных элементов роль электролита имеет решающее значение, поскольку он должен изолировать две полуэлементные реакции электрически, позволяя ионному прохождению протонов, образующихся на аноде, к катодной стороне, где они будут объединяться, и формироваться в молекулы воды. Следовательно, электролиты являются протонными проводниками и электрическими изоляторами [3].

1.2 Типы топливных элементов

Все устройства, которые мы называем топливными элементами, могут быть включены в одно семейство технологий: каждый из них характеризуется типом используемого электролита и, следовательно, рабочей температурой, обеспечивающей надлежащий перенос протонов. Все они полагаются на прямое электрохимическое превращение химической энергии, содержащейся в топливе, в электрическую энергию без промежуточного теплового цикла. Несмотря на то, что реакции с половинной ячейкой электрода могут отличаться от одного типа к другому из-за другого топлива или «носителя водорода», общая реакция не изменяется:



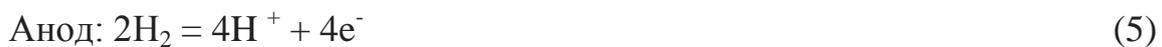
Кроме того, базовая конфигурация одного топливного элемента всегда состоит из ионного проводника, разделяющего два электронных проводника,

независимо от конкретных материалов, составляющих эти разные детали, и точных условий работы. Топливо всегда окисляется на аноде, и одновременно окислитель всегда уменьшается на катоде, что приводит к образованию побочного продукта воды и тепла без других выбросов (когда водород является источником топлива). Рабочая температура определяется температурным диапазоном, при котором проводимость используемого электролита достаточна для переноса протонов без потерь, а его механическое сопротивление является оптимальным. Низкотемпературные топливные элементы обычно работают ниже $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, тогда как высокотемпературные топливные элементы работают выше $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. В промежуточном температурном диапазоне систем топливных элементов не существует из-за отсутствия подходящих электролитов. Рассмотрим один из типов ТЭ с его основными характеристиками, преимуществами и недостатками, областями применения. Они были классифицированы от низкотемпературных топливных элементов [3].

1.3 Протонный мембранный топливный элемент

Протонообменные мембранные топливные элементы (ПОМТЭ) или полимерные электролитные топливные элементы (ПЭТЭ) представляют собой низкотемпературные топливные элементы, которые могут работать от $50\text{-}90\text{ }^{\circ}\text{C}$. В настоящее время они характеризуются использованием тонкой протон-проводящей полимерной мембраны в качестве электролита и платины, нанесенной на частицы с высокой удельной поверхностью сажи в качестве электродов. Внутри мембранно-электродного блока ТЭ молекулы водорода (из чистого или реформированного источника водорода) подаются на стороне анода через проточные каналы и расщепляются на протоны водорода и электроны (5). После протоны гидратируются молекулой воды и переносятся в виде ионов гидронена H_3O^+ от анода к катоду через мембрану, а электроны выталкиваются во внешнюю цепь через газодиффузионный слой и биполярные пластины для получения электричества, Кислород, подаваемый со стороны катода через

проточные каналы, реагирует с протонами на катализаторе с получением воды (6). В целом, реакция представляет собой просто электрохимическое сочетание кислорода и водорода с образованием молекул воды (7).



Как анодные, так и катодные реакции могут быть катализированы платиной. Хотя реакция окисления водорода в катализаторе происходит очень быстро, реакция окислительного восстановления очень медленная. Потеря напряжения на аноде при практических плотностях тока, таких как $0,4 \text{ A} / \text{cm}^2$, составляет около 10 мВ, а на катоде - более 400 мВ. Из-за этих кинетических ограничений теряется отработанное тепло, а реакция экзотермическая: тепло может использоваться вне топливного элемента в единицах комбинированной тепловой и электрической энергии (ТЭЦ) [3].

Применение ионообменных мембранных технологий на данный момент является эффективным и коммерчески привлекательным вариантом, как для топливных элементов, так и для процессов разделения и очистки [4, 5], газовых разделений [6], химии продуктов питания [7], фармацевтической промышленности и медицины [8, 9], обработки воды [10], разделения экстрактов [11-13] и т. д.

Основной ролью полимерной мембраны в МЭБ является эффективное разделение электродов с целью предотвратить, как прямой химической реакции реагентов, так и прямого электрического контакта при обеспечении беспрепятственного переноса протонов с анода на катод.

Кроме того, ПОМ играет роль газоразделения: она отсекает анодную сторону МЭБ, которая содержит водород, от катода, через которую продувается воздух или кислород [14].

Перфторсульфоновые иономеры, такие как мембрана Nafion®, разработанная DuPont с 1970-х годов, являются стандартными мембранами в ПОМТЭ из-за их высокой протонной проводимости, механической и

электрохимической стабильности в условиях топливного элемента. Молекулярная структура Nafion® состоит из политетрафторэтилена (ПТФЭ) - (CF₂)_n в качестве основной цепи и перфторсульфоновой кислоты - (CF₂)_m-SO₃H в качестве боковых цепей. Аналогичные мембраны получают W.C. Gore (Primea®, Gore-Select®) и Asahi (Aciplex®, Flemion®).

Поскольку на катоде, помимо воды, может образоваться пероксид водорода, мембрана должна обладать высокой химической устойчивостью к окислению и гидролизу. При работе ТЭ вода, которая испускается на катоде, частично поглощается мембраной, что приводит к ее набуханию. Такой процесс можно заметить при использовании увлажненного воздуха. Чрезмерное набухание мембраны с ее последующей сушкой при повторном включении/выключении ТЭ является крайне нежелательным процессом, потому что это приводит к разрушению и расслаиванию тонкого активного каталитического слоя и ухудшению свойств ТЭ. Чтобы остановить прямую химическую (не электрохимическую) реакцию реагентов на одном из электродов, необходимо, чтобы мембрана была газонепроницаемой. Проникновение водорода на катодную сторону равносильно току утечки, и для повышения эффективности ТЭ должно быть сведено к минимуму[15].

2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ МОДИФИКАЦИИ

2.1 Материалы для протон-проводящих мембран

ПВДФ (поливинилиденфторид) – частично фторированный полимер, который отличается от других фтор полимеров, имеющих самые высокие прочностные свойства и твердость.

ПВДФ является очень чистым полимером. В отличие от иных пластмасс, ПВДФ не содержит остатков термической и УФ-стабилизаторов, смазочных материалов, каталитической системы, антипиренов, пластификаторов.

ПВДФ также стоек к ультрафиолету. В нем содержится большое количество фтора, к тому же связь между сильно электроотрицательными атомами фтора и атомами углерода крайне прочная (энергия диссоциации 480 кДж/моль). Схема ПВДФ, его полимерный скелет и боковые цепи продемонстрированы на рисунках 2.1.

В результате вышесказанного ПВДФ отлично стоек к УФ радиации, подвергается стерилизации ультрафиолетом, применяется для производства покрытий, тросов и нестареющих канатов и т.д.

ПВДФ проявляет свойства растворимости в определенных растворителях. Он способен набухать и растворяться в апротонных растворителях, в таких, как дихлорэтан, диметилацетамид, диметилформамид, ацетон, стирол.

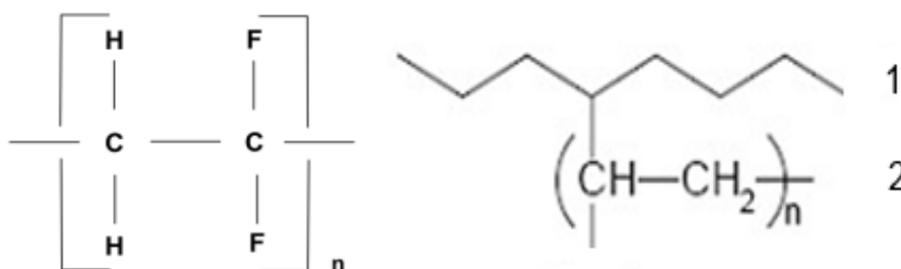


Рисунок 2.1 – (слева) Схема ПВДФ, (справа) 1. Полимерный скелет ПВДФ, 2. Боковая цепь – привитые молекулы полистирола

Достоинства ПВДФ: довольно большой интервал рабочих температур, высокая термическая устойчивость, химическая стойкость при высоких температурах, хорошая выносливость к УФ и гамма-радиациям, отсутствие

технологических добавок и чистота материала, высокое качество поверхности, стойкость к абразивному износу, низкий коэффициент трения, неплохие физико-механические свойства, физиологическая инертность, удобство переработки, технологичность, пожаробезопасность.

2.2 Мономеры, применяемые для модификации мембран

Для повышения эффективности процесса модификации мембран используются сенсбилизаторы – добавки, вводимые в систему, которая подвергается действию ИИ. В качестве добавок применяют минеральные оксиды, благородные газы, неорганические комплексообразователи и тд. Наиболее эффективными наполнителями являются жидкие органические вещества.

Влияние добавок, таких как кислоты, на системы прививки было рассмотрено для достижения более высоких уровней трансплантата. Было обнаружено, что добавление серной кислоты эффективно для повышения степени прививки акриловой кислоты на поли(тетрафторэтилена-СО-гексафторпропилен) и полиэтиленовые пленки. Также было обнаружено, что стирол, привитый на полиэтиленовые пленки, значительно увеличивается в присутствии кислот. Однако имеются противоречивые сообщения, в которых не наблюдалось влияния органических и неорганических кислот на прививку стирола в пленки ПТФЭ, ПФА и ФЭП. Были высказаны различные гипотезы для усиления прививки, но до настоящего времени не был предложен точный механизм прививки в таких системах. Следует отметить, что при модификации ароматических растворителей можно получить прочную полимерную матрицу. [16].

Под действием ионизирующего излучения происходит разрыв двойной связи и легко протекает полимеризация, что способствует увеличению молекулярной массы и радиационно-химического выхода полимера. Таким

образом, можно облегчить процесс полимеризации и получить стабильную полимерную матрицу.

2.3 Выбор метода модификации полимеров

Выбор метода радиационно-химической прививочной полимеризации зависит как от природы мономера, так и от полимерной матрицы. Способ одновременного облучения очень эффективен в случаях прививки менее реакционноспособных мономеров на чувствительные к излучению полимеры и когда требуются более высокие степени прививки. Методы предварительного облучения и пероксидирования очень эффективны, когда должны быть привиты высоко реакционноспособные мономеры. Во всех этих способах прививки достижение требуемой степени прививки требует оптимизации параметров реакции. Они включают концентрацию мономера, дозу облучения, мощность дозы, температуру, толщину пленки и природу растворителя. Все это влияет на глубину проникновения мономера в массу, что в конечном итоге позволяет получить однородное распределение мономера и, в конечном счете, изменение состава мембраны [17].

Качество результатов прививки необходимо повышать, чтобы придать определенные характеристики. Более того, доступность мономера может быть увеличена в этих реакциях прививки путем комбинирования радиационно-индуцированного прививания с одной из методик псевдорастворимой радикальной полимеризации. В результате методы радиационно-прививочной полимеризации могут быть дополнительно разделены на шесть классов на основе реакционной среды:

- прививка без растворителя (объемный чистый мономер);
- прививка, опосредованная растворителем;
- прививка, опосредованная эмульсией;
- радикальная полимеризация с переносом атомной передачи,
- обратимая трансплантация с добавлением фрагментации,

- прививка с опосредованным нитроксидным прививанием [18,19].

Протон-проводящие мембраны в топливном элементе имеют ряд требований, одним из которых являются химическая стойкость и механическая прочность.

Химическая целостность полимера должна поддерживаться в желаемых рабочих условиях в течение указанного времени работы. Среди факторов отрицательно влияющих на работу топливного элемента могут быть пероксид водорода, который может возникнуть при работе ТЭ, и металлические контаминанты, такие как ионы Fe. Известно, что радикалы, образующиеся в этой среде, такие как гидроксильные (НО) и гидропероксильные (НО₂) радикалы, химически атакуют полимер, вызывая цепное расщепление [20-25].

Материал должен обладать достаточной механической стабильностью, чтобы выполнять свою функцию сепаратора. Необходимо учитывать не только прочность на растяжение и удлинение при разрыве, но также и стабильность размеров при набухании, а также устойчивость к образованию и распространению трещин. Вероятность нарушения целостности полимера связана с тем, что набухшая в воде мембрана пластифицируется, так как мембрана находится уплотненно в топливной ячейке [26]. Это может привести к истончению мембраны и, в конечном счете, к нарушению. Эффект, особенно относящийся к набуханию полимера при сорбции воды, является явлением усталостного типа, когда мембранный электродный узел подвергается сухой и мокрой циклам, что приводит к периодическому нарастанию напряжения и релаксации в мембране и, в конечном счете, к образованию трещин. Обнаружено, что это приводит к нарушению мембраны [27].

Полимеризация – это цепная реакция соединения нескольких мономеров, протекающая без выделения побочных продуктов и без трансформации элементарного состава. Развитие кинетической цепи сопровождается ростом молекулярной цепи, что является специфичной особенностью реакции цепной полимеризации.

2.4 Процесс «сшивки»

Сшивающие агенты используются в сочетании с мономером для достижения некоторых нежелательных свойств в привитых мембранах. Использование сшивающего агента в среде прививки было изучено различными авторами, занимающиеся получение мембран [28,29]. Более низкие уровни мономера достигаются по мере увеличения содержания сшивающего агента в прививочной среде. Это может быть потому, что прививка начинается с поверхности пленки. В присутствии сшивающего агента самые первые полистирол-привитые цепочки становятся сшитыми.

В результате подвижность цепей резко снижается по сравнению с реакцией прививки без сшивки. Уменьшается диффузия мономеров к связям прививки внутри пленок. Чем выше содержание сшивающего агента, тем больше будет плотность сшивки привитых цепей, что будет все больше мешать диффузии мономеров, приводя к сравнительно низкой степени прививки. Однако было обнаружено, что сшивающие агенты могут увеличивать или уменьшать выход прививки в зависимости от их концентрации [30]. При более низкой концентрации сшивающего агента увеличивается степень прививки мембраны. При более высокой концентрации сшивающего агента происходит дальнейшее уменьшение диффузии мономера, соответственно, выход прививки будет ниже. Данные наблюдения хорошо подтверждаются исследованиями Рагера [31] по прививке стирола на пленки поли(тетрафторэтилена-со-гексафторпропилен). Был начальный рост уровня мономера для небольшого содержания дивинилбензола в прививочном растворе. Это было связано с полифункциональной природой сшивающего агента.

Добавление сшивающих агентов влияет на кинетику реакции прививки. Добавление дивинилбензола снизило начальную скорость прививки и ограничило степень прививки [32]. Это видно из более низких темпов прививки в сшитых системах, чем в несшитых. Скорость прививки для поли(тетрафторэтилена-со-гексафторпропилен) - полистирольной системы без

сшивок уменьшается с 3,6% в час до 2,2% и 1,4% в час для содержания 2 и 4% дивинилбензола соответственно. Однако сообщалось о гораздо более высоких значениях для прививки стирола/дивинилбензола на пленках ПФА (поли(тетрафторэтилен-со-перфтор виниловый эфир)) с одновременным облучением мономера, что может быть связано с различием в базовой матрице и мощностью дозы облучения. Авторами работ сообщалось, что добавление дивинилбензола вызывает значительное снижение степени прививки в зависимости от концентрации дивинилбензола для прививки стирола в ПВДФ [33] и пленки полиэтилена [34,35].

2.5 Процесс сульфирования

Сульфирование является конечной стадией для получения мембран на основе полистирола для применений на топливных элементах. В этой реакции к ароматическому кольцу добавляется сульфокислотная группа путем электрофильного замещения. Сульфирование может быть осуществлено несколькими агентами, такими как серная кислота, триоксид серы, сульфонилхлорид, ацетилсульфат и хлорсульфоновая кислота.

Условия сульфирования оказывают значительное влияние на свойства мембран, включая ионообменную емкость, водопоглощение и электропроводность. Уолсби и др. [36] показали, что время реакции, концентрация сульфонатного агента и температура реакции оказывают значительное влияние на сульфирование с помощью хлорсульфоновой кислоты. Авторы сообщили, что реакция сульфирования осуществляется с помощью фронтального механизма, что прививки на поверхности сначала сульфорируются, а скорость реакции зависит от диффузии сульфорирующего агента в мембране. Увеличение концентрации сульфонатного агента и температуры реакции облегчает реакцию. Однако при этих условиях предпочтение отдается побочным реакциям, которые вызывают уменьшение ионообменной способности (МЭК), повышение водоотдачи и протонную проводимость. Это указывает на то, что,

хотя использование более жестких условий сульфирования дает преимущества с точки зрения скорости процесса сульфирования и окислительной стабильности, МЭК, водопоглощение и протонная проводимость уменьшаются и мембрана становится более хрупкой. Паронен и др. [37] подчеркнули, что скорость сульфирования увеличивается с коротким временем сульфирования, поскольку при более длительном времени сульфирования гидрофильность в сульфированных областях определяет скорость сульфирования.

Сульфирование привитых пленок проводили с использованием 30% хлорсульфоновой кислоты в дихлорметане (при 95°C, 5 часов) и наблюдали мембраны с достаточно хорошим содержанием сульфокислоты. Условия сульфонации, почти идентичные условиям, были использованы другими для сульфирования пленок полистирола. Концентрированная серная кислота и кипячение с обратным холодильником в атмосфере азота (при 95°C) использовались для пленок ПВДФ-полистирола. Попытки сульфировать пленки ПВДФ-со-полистирола в концентрированной серной кислоте при температурах между (21-95)°C и в растворах ацетилсульфат/дихлорэтан при 50°C приводили к низким степеням сульфирования и сульфирование главным образом ограничивалось поверхностью [36]. Это может быть связано с недостаточной реакционной способностью этих сульфорирующих агентов. Кроме того, серная кислота не может проникать в гидрофобную матрицу.

Количество групп сульфокислот в мембране увеличивается с увеличением степени прививки. При более высоких концентрациях стирола более бензольные кольца находятся в контакте с группами сульфокислот, что приводит к образованию в сульфокислотных группах большего количества мембран. Однако эффективность реакции сульфирования в значительной степени зависит от того, привита или нет мембрана через ее толщину [36]. Если образцы содержали сердцевину из непривитых частей, сульфирование было неполным при комнатной температуре из-за недостаточного набухания образцов и трудности диффузии сульфорирующего агента.

4 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

4.1 Радиационно-химическая модификация ТМ

Одними из самых важных характеристик ППМ являются обменная емкость, влагопоглощение и протонная проводимость. В данной работе были исследованы именно эти характеристики, а также их влияние на параметры экспериментальных условий. При проведении РПП стирола на полимерную подложку, была проведена «прививка» стирола из раствора этого мономера на полимерную матрицу ПВДФ. Исследовалось влияние на степень прививочной сополимеризации мономера и на сам процесс полимеризации очистки стирола от ингибитора [40]. По требованию потребителя стирол поставляют со стабилизатором—гидрохиноном, для большего срока хранения стирола. Так, вышеуказанный гидрохинон выступает в качестве ингибитора, тем самым замедляя все протекающие реакции. Степень прививки при сополимеризации очищенного мономера на ПВДФ достигла 100%. Потому все эксперименты проводились с очищенным стиролом. На рисунке 4.1.1 представлена зависимость $D(t)$, МГр.

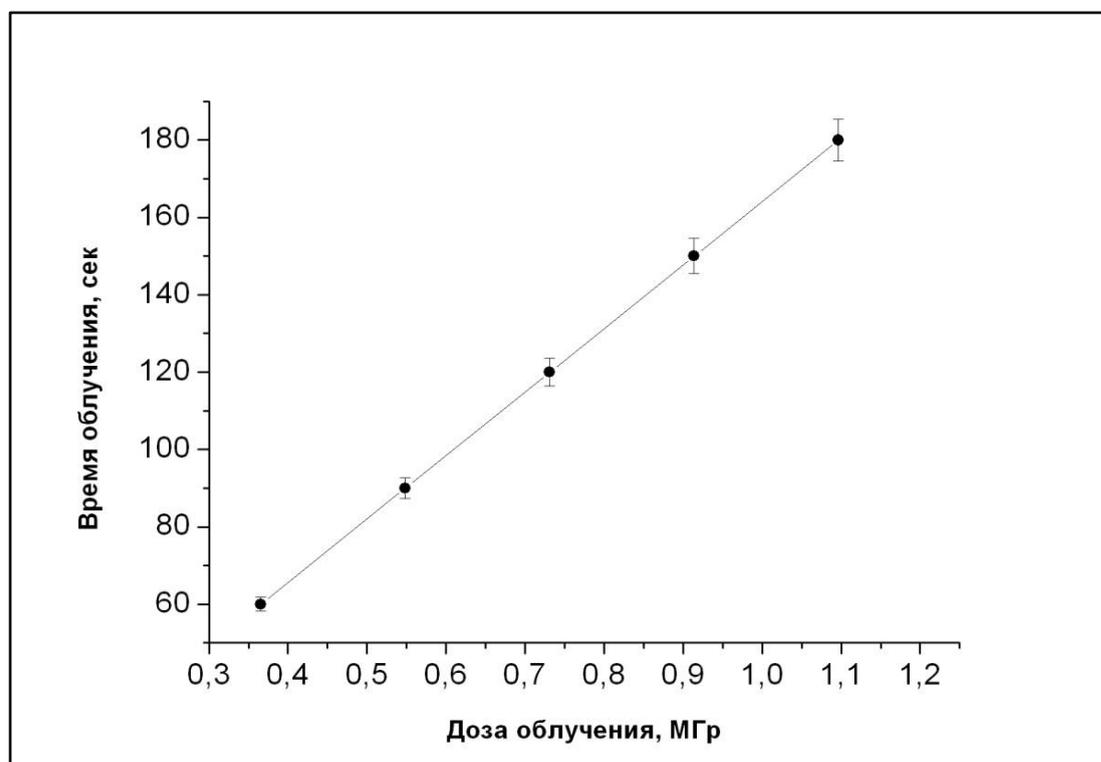


Рисунок 4.1.1 – Зависимость дозы облучения от времени

Рисунок 4.1 демонстрирует зависимость дозы облучения от времени, в данном исследовании при облучении образцов ионами водорода в течение 180 секунд доза облучения составила 1.096МГр.

На следующем рисунке показана зависимость $\delta(D)$,%.

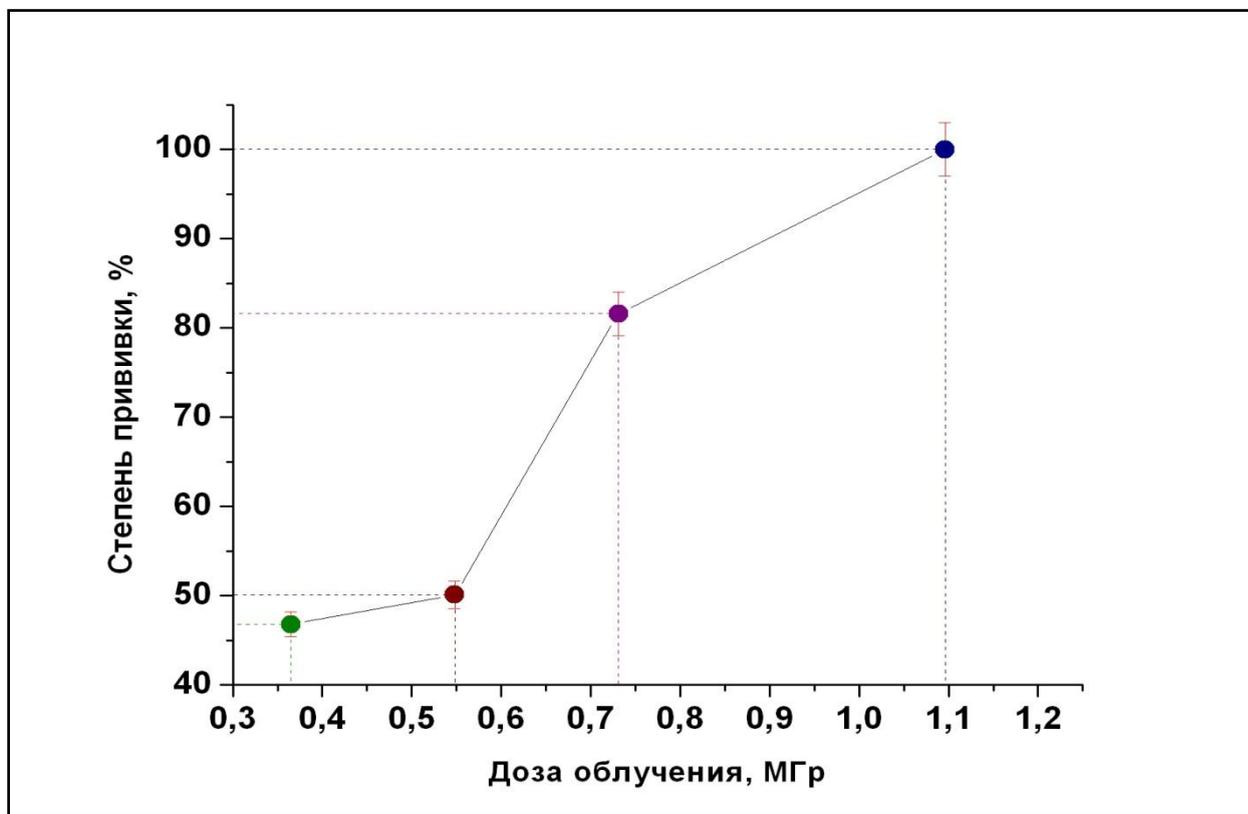


Рисунок 4.1.2 – Зависимость степени прививки от поглощенной дозы

Рисунок 4.1.2 иллюстрирует влияние поглощенной дозы на степень прививочной сополимеризации стирола образцов ПВДФ. Данное воздействие поглощенной дозы на процесс прививки показывает следующее: с возрастанием величины поглощенной дозы увеличивается число активных центров, способных инициировать прививочную полимеризацию, что приводит к увеличению скорости прививки. Максимальная прививка 100% была при 1,096МГр.

Таким образом, в результате радиационно-прививочной полимеризации стирола на образцы ПВДФ были синтезированы мембраны, которые в свою очередь содержали сульфокислотные группы. Ниже в таблице 4.1 приведены результаты модификации.

Таблица 4.1 – Результаты модификации

№ образца	Степень прививки, %	Степень сульфирования, %	Обменная ёмкость, мг-экв/г	Время облучения, сек	Доза облучения, МГр
1	46,8	43	2,45	60	0,365
2	50,1	47	2,95	90	0,548
3	81,6	75	3,1	120	0,731
4	100	84	3,5	180	1,096

4.2 Ультрафиолетовая спектроскопия образцов

После процессов прививки и сульфирования все образцы были исследованы на ультрафиолетовую спектроскопию в сравнении с исходным образцом.

Слой стирола на поверхности полимерной подложки, полученный в процессе РПП, преобразовывает гидрофильные свойства полимерной основы и не затрудняет диффузию сульфогрупп к бензольному кольцу, в итоге степень сульфирования увеличивается.

На рисунках 4.2.1 и 4.2.2 представлены исследования оптических свойств исследуемых мембран.

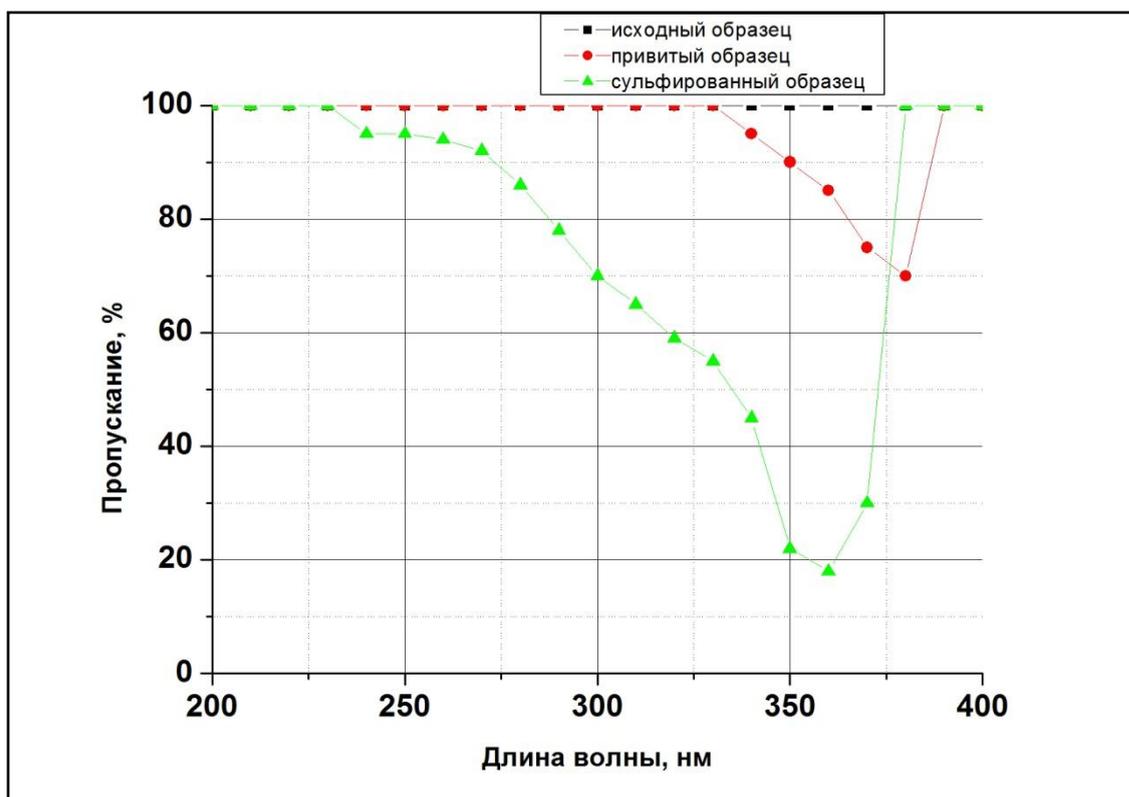


Рисунок 4.2.1 – Спектр УФ образцов мембран (режим на пропускание)

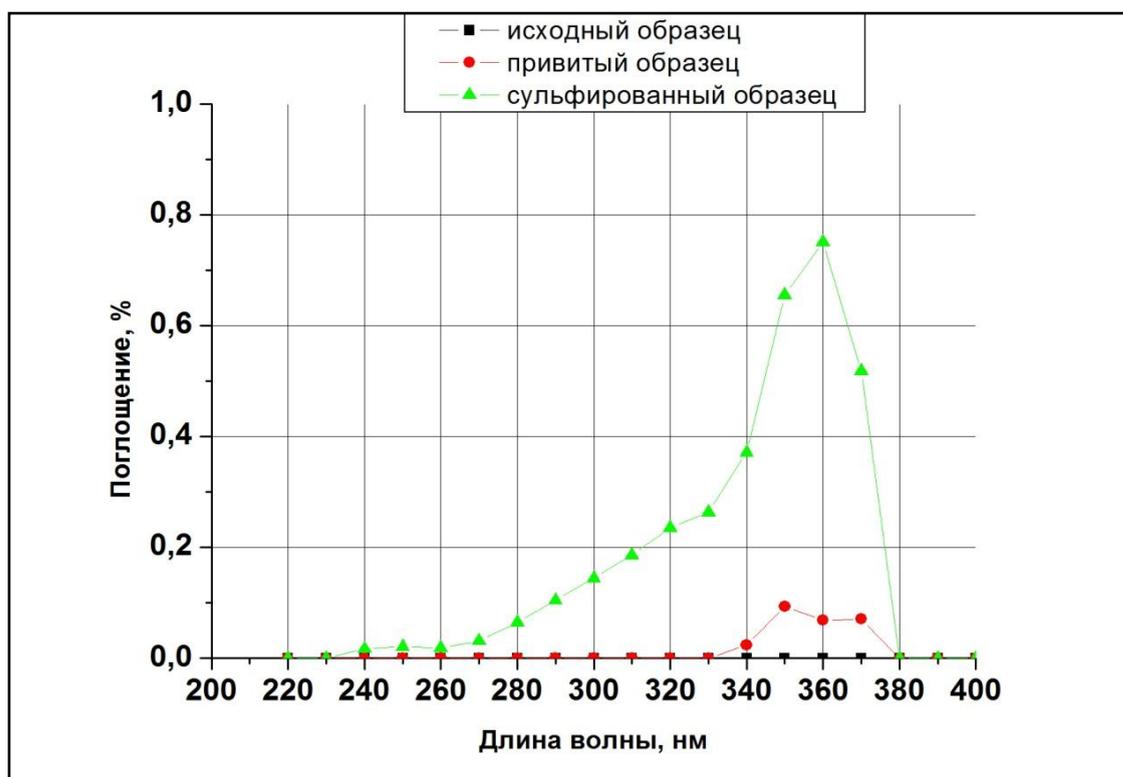


Рисунок 4.2.1 – Спектр УФ образцов мембран (режим на поглощение)

Как видно, из рисунков 4.2.1 и 4.2.2, пропускная способность исходного образца равна 100% , в то время как поглощение соответственно 0%. После

процесса модификации становится заметно, что исследуемые образцы видоизменили свои пропускные и поглощающие способности.

4.3 Микроэлектронный анализ

Для исследования химического состава пленок использован метод рентгенофлуоресцентного микроанализа (РЭМ). Измерение РЭМ выполнено на сканирующем электронном спектрометре HITACHI-1000 с приставкой микроанализатора. Ниже на рисунке 4.3.1 показан элементный состав модифицированных пленок (Образец №1).

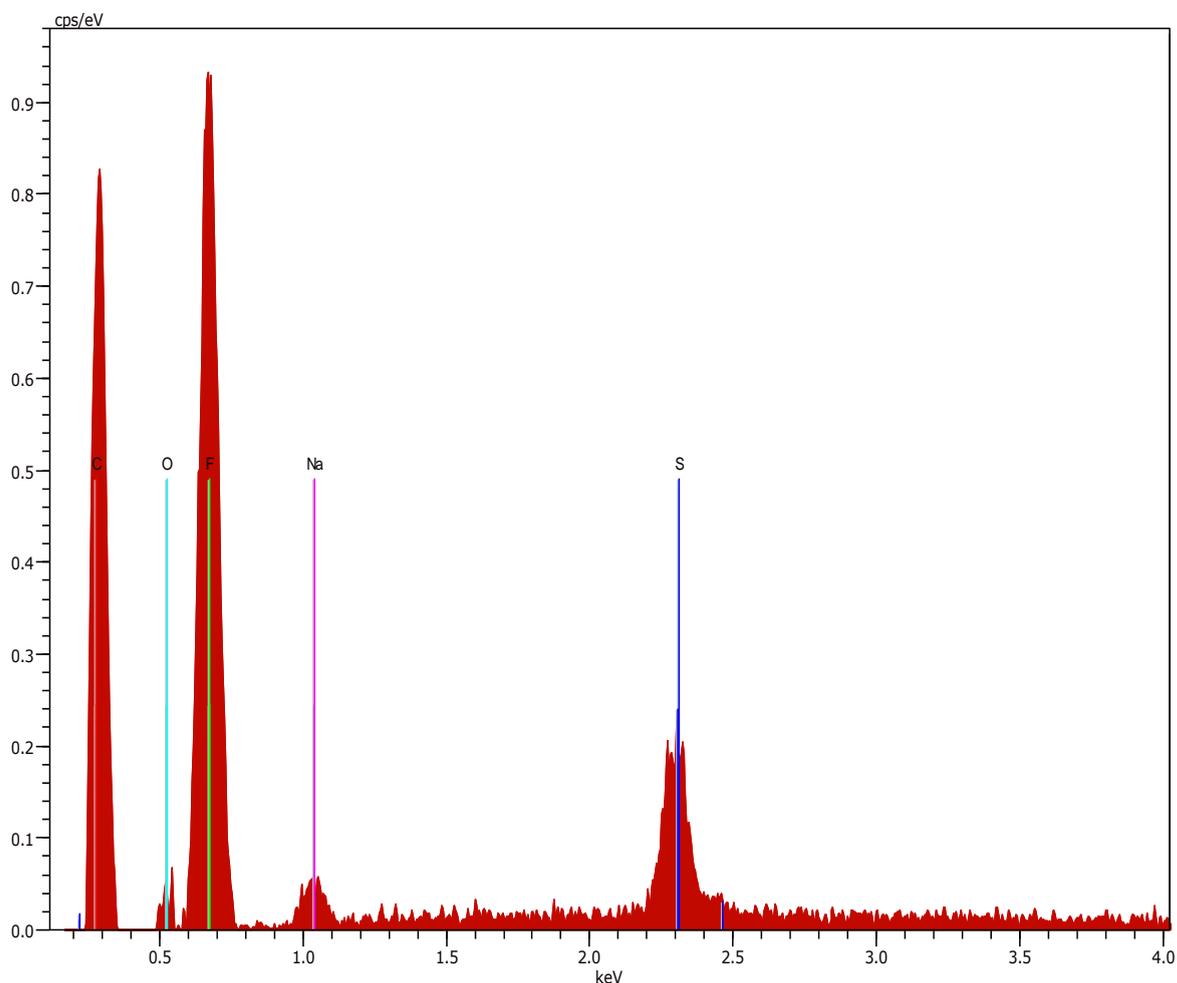


Рисунок 4.3.1 – Результаты сканирующей микроскопии (элементный состав пленок после модификации)

На энергетической шкале анализатора хорошо виден пик S, присутствие в спектре пика от Na можно объяснить остатками нейтрализующего раствора после сульфирования.

Ниже в таблице показано содержание элементов в ТМ.

Таблица 4.3.1 – Содержание элементов в различных частях профиля

Элемент	Содержание элементов, ат/масс. %
Исходный ПВДФ	
C	66.39/55.57
O	2.3/2.56
F	31.03/41.09
Модифицированный ПВДФ	
C	51.63/63.64
F	40.76/31.76
S	4.46/2.06
O	1.82/1.69
Na	1.33/0.86

Как видно, из данных таблицы 4.3, элементный состав исходного образца видоизменяется после процесса модификации: идет уменьшение молекул углерода, фтора, и появление новых – серы, натрия. Появление небольшого количества кислорода вероятно можно объяснить наличием его в сульфированном растворе.

На диаграмме представлено распределение элементного состава исследуемого образца № 1.

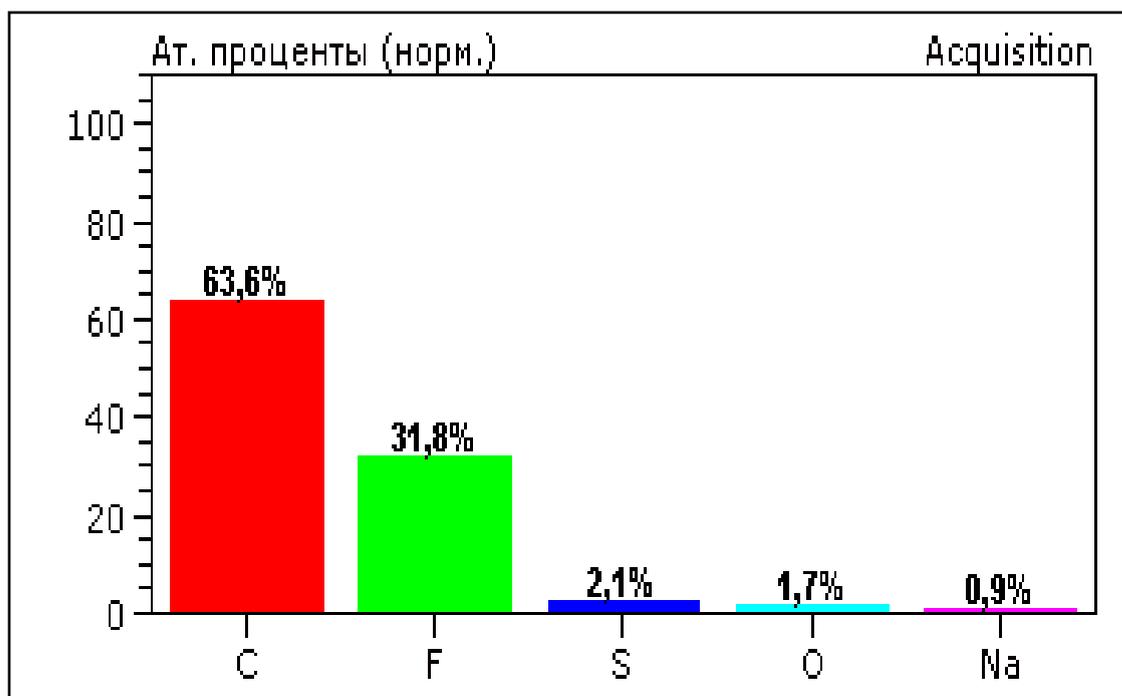


Рисунок 4.3.2 – Результаты сканирующей микроскопии (элементный состав пленок после модификации)

Электронные микрофотографии поверхности модифицированного образца ПВДФ показаны на рисунке 4.3.3.

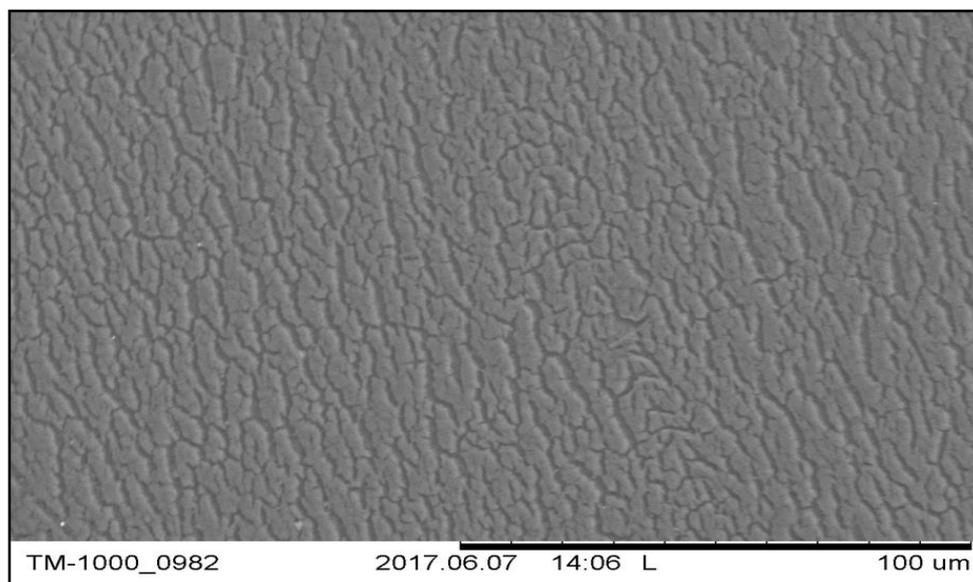


Рисунок 4.3.3 – Электронная микрофотография поверхности модифицированного образца ПВДФ

На микрофотографии хорошо видна структура поверхности ПОМ, рельефность обусловлена воздействием сульфировующего раствора серной

кислоты при высокой температуре. Можно также предположить, что на рельеф ПОМ влияет «островковое» распределение прививки стирола.

На следующей фотографии представлен скол ПОМ.

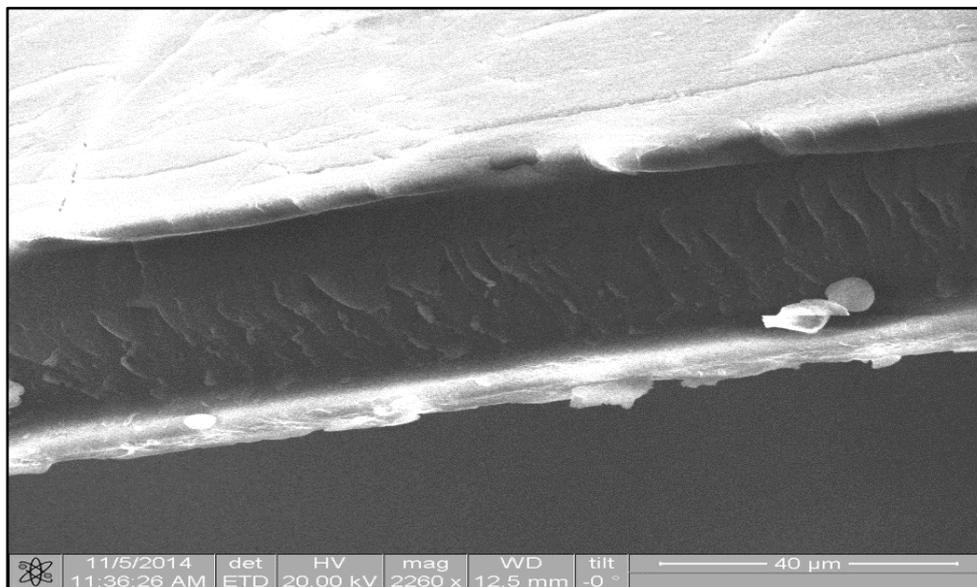


Рисунок 4.3.4 – Электронная микрофотография модифицированного ПВДФ в разрезе

На микрофотографии хорошо видны «жгутики», представляющие собой привитые сульфогруппы.

4.4 Проводимость модифицированной ПВДФ

Основную характеристику ПОМ - протонную проводимость определяли методом импедансной спектроскопии на импедансметре электрохимической рабочей станции Zive в интервале частот 100Гц-2МГц при 20°C. Сопротивление образцов определяли из годографа импеданса по высокочастотной отсечке на оси сопротивлений. Работа проводилась в режиме потенциостат с диапазоном ± 10 В и с погрешностью 0,02%. В качестве эталона для измерения проводимости использовалась мембрана из полимерного материала Нафион (фирма Дюпон). На рисунке 4.3.5 представлен годограф для Нафиона.

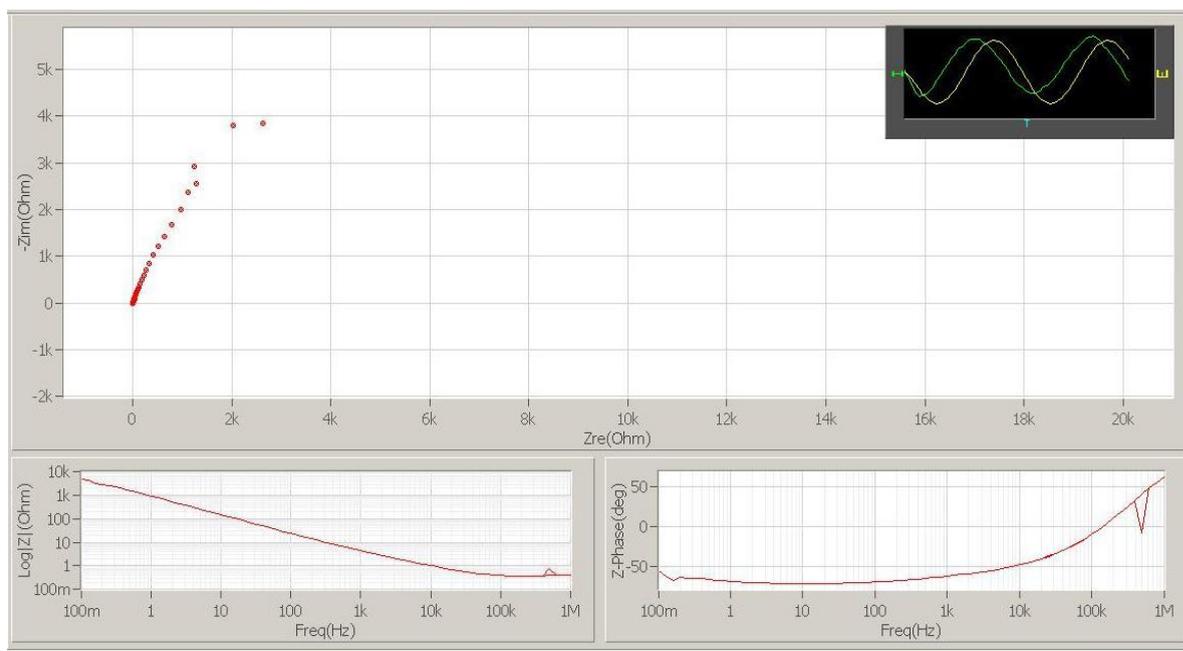


Рисунок 4.3.5 – Сопротивление пленки Нафлон в программе Smart Manager.

Исследовалась протонная проводимость ПОМ на основе модифицированной радиационно-химической полимерной пленки ПВДФ. На рисунках 4.3.6-4.3.8 представлены годографы, измеренных для этих пленок.

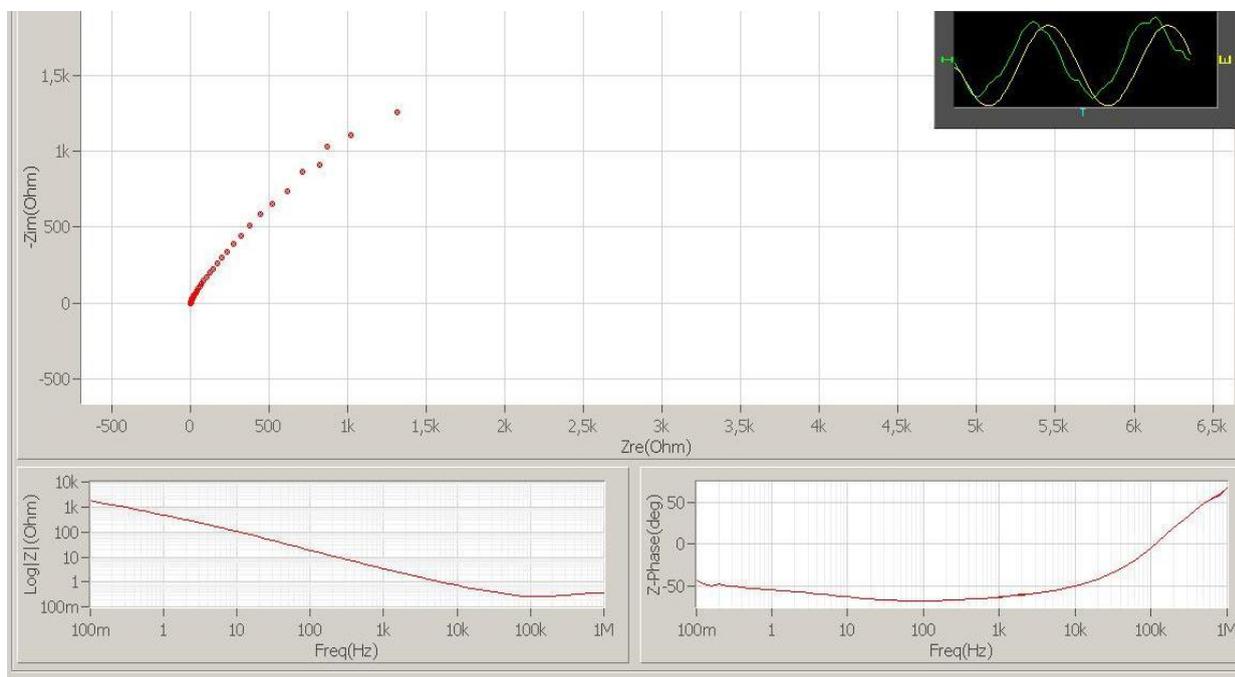


Рисунок 4.3.6 – Сопротивление исследуемого образца № 1 в программе Smart Manager.

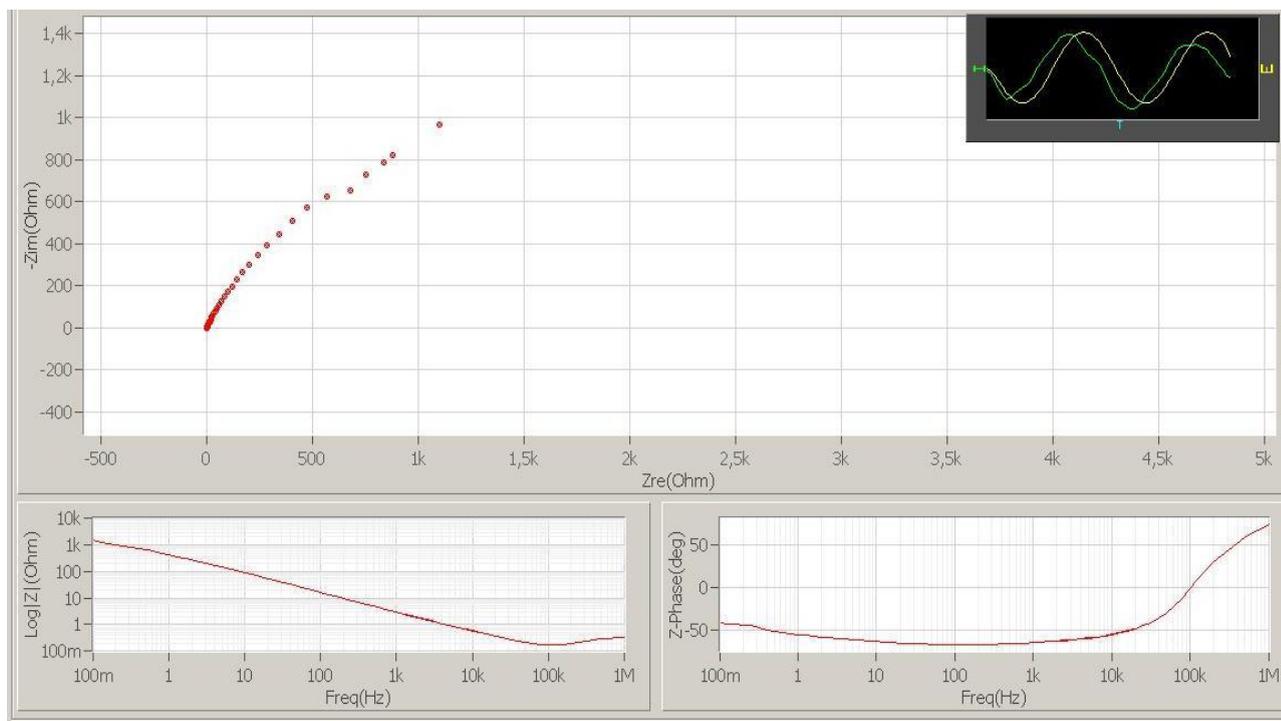


Рисунок 4.3.7 – Сопротивление исследуемого образца № 2 в программе Smart Manager.

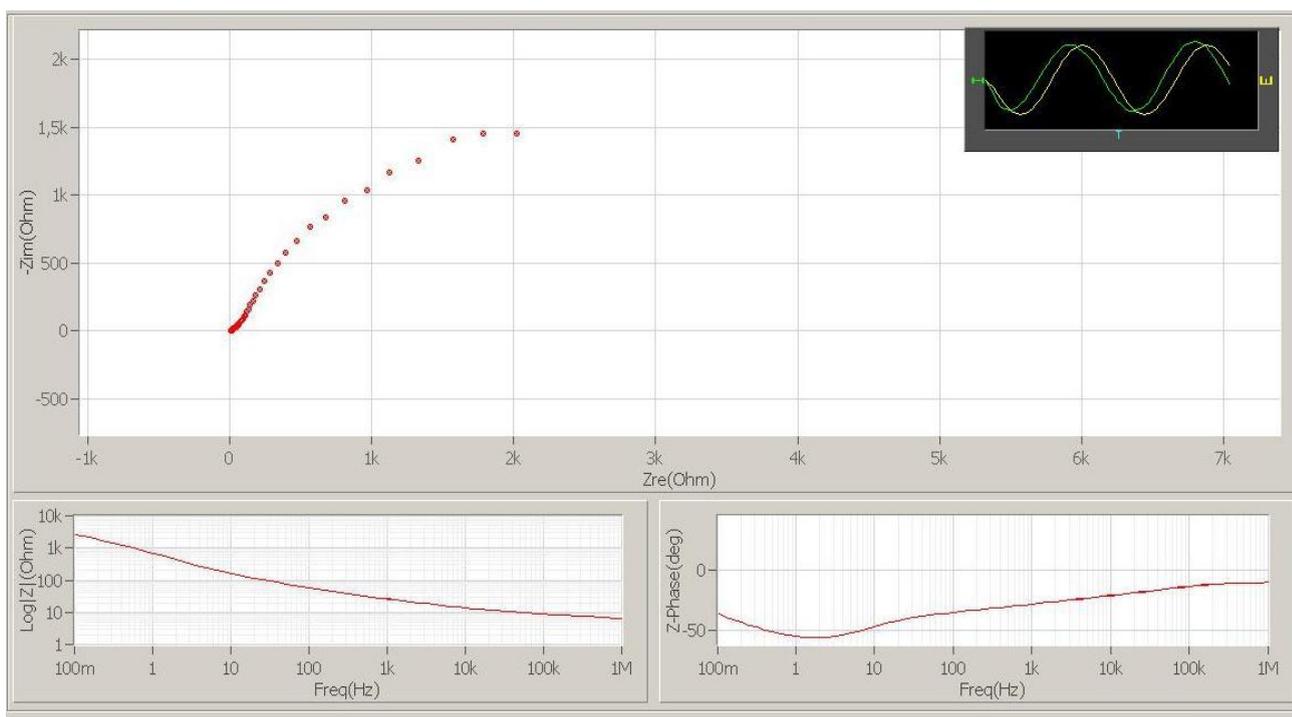


Рисунок 4.3.8 – Сопротивление исследуемого образца № 4 в программе Smart Manager.

Так как проводимость Y - есть величина, обратная сопротивлению R , чем больше сопротивление проводника тем меньше его проводимость.

В таблице 4.3.2 указаны полученные результаты по определению протонной проводимости, на импедансметре с помощью программы Smart Manager.

Таблица 4.3.2 – Результаты импедансометрии

№ образца	Напряжение, В	Ток, μА	Сопротивление, Ом	Проводимость, См/см
Нафион	10	2	52	0,019
Образец 1	10	2	44	0,023
Образец 2	10	2	42	0,024
Образец 4	10	2	37	0,027

5 ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСΟΣБЕРЕЖЕНИЕ

5.1 Технико-экономическое обоснование ВКР

Работа направлена на создание функциональной протон-проводящей мембраны путем модифицирования полимерной пленки поливинилиденфторида (ПВДФ), которая имеет преимущества перед классическим полимером Nafion.

Снижение себестоимости ППМ обусловлены, прежде всего, заменой классического полимера Nafion на модифицированный полимер ПВДФ.

Модификация полимера ПВДФ происходила путем радиационно-химической прививки. Таким образом, целью данного раздела является определение перспективности и успешности научного проекта, разработка механизма управления и контролирование этапов реализации.

Научно-исследовательская и опытно-конструкторская работа (НИОКР) – это комплекс разнородных процессов труда, направленных на решение определённых научных и технических проблем. Для того, чтобы затраты на НИОКР давали полную отдачу, необходимо при планировании, организации и проведении НИОКР, обеспечить её максимальную эффективность в отношении качества и времени выполнения работ. Целью планирования НИОКР является организация научного исследования, определение требуемого количества исполнителей по теме и сметы затрат по выполнению работ.

Разные исследования, в зависимости от задач, поставленных перед исполнителями, классифицируются следующим образом:

- а) Теоретические или фундаментальные;
- б) Поисковые;
- в) Прикладного характера.

Теоретические – это такие работы, которые проводятся в малоисследованных областях науки. Итогом их является установление общих закономерностей протекания тех или иных процессов.

Поисковые – это работы, проводимые с целью выявления каких-либо законов и закономерностей.

Целью прикладной НИОКР является техническое и экономическое обоснование нового технологического процесса.

Данная работа относится к числу поисковых работ.

5.1 Предпроектный анализ

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

5.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

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

5.3 SWOT-анализ

SWOT-анализ – (Strengths, Weaknesses, Opportunities, Threats) – представляет собой комплексный анализ научно-исследовательского проекта [65]. Он проводится в несколько этапов.

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

Второй этап состоит в выявлении соответствия сильных и слабых сторон научно-исследовательского проекта внешним условиям окружающей среды. Соответствия или несоответствия помогут выявить степень необходимости проведения стратегических изменений. В рамках данного этапа строится интерактивная матрица проекта (таблица 5). Ее использование помогает разобраться с различными комбинациями взаимосвязей областей матрицы SWOT. Каждый фактор помечаем либо знаком «+» (означает сильное соответствие сильных сторон возможностям), либо знаком «-» (что означает слабое соответствие); «0» – если есть сомнения в том, что поставить «+» или «-». Результаты первого этапа SWOT-анализа представлены в табличной форме (таблица 5.3.1).

Таблица 5.3.1 – SWOT-анализ

	<p>Сильные стороны научно-исследовательского проекта:</p> <p>С1. Оригинальные методы и подходы модифицирования для создания нового типа ППМ.</p> <p>С2. Низкозатратные высокоэффективные мембранные материалы для топливных элементов.</p> <p>С3. Радиационно-прививочная полимеризация не требует использования инициаторов, что обеспечивает чистоту продукта.</p> <p>С4. Большие возможности управления структурой и морфологией матрицы ППМ.</p> <p>С5. Экологичность технологии.</p>	<p>Слабые стороны научно-исследовательского проекта:</p> <p>Сл1. Литературные данные о полимерных наполнителях немногочисленны.</p> <p>Сл2. Широкий спектр используемых методов иницируемой прививки не всегда позволяет получить должного результата.</p> <p>Сл3. Недостаток финансовых средств.</p> <p>Сл4. Проблемы материального обеспечения</p>
--	--	---

Возможности: В1. Использование научно-исследовательские достижения ТПУ В2. Появление дополнительного спроса на новый продукт В3. Повышение стоимости конкурентных разработок		
Угрозы: У1. Отсутствие спроса на новые технологии У2. Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства У3. У руководства НИР проблемы с материально-техническим обеспечением		

Таблица 5 .3.2– Интерактивная матрица проекта

Сильные стороны проекта						
Возможности проекта		С1	С2	С3	С4	С5
	В1	+	-	0	+	-
	В2	-	-	-	-	+
	В3	-	0	0	-	0

Слабые стороны проекта				
Возможности проекта	Сл.1	Сл.2	Сл.3	Сл.4
	В1	-	+	+
	В2	-	-	0
	В3	-	0	0

Сильные стороны проекта						
Угрозы проекта		С1	С2	С3	С4	С5
	У1	0	-	0	0	0
	У2	0	-	0	0	-
	У3	+	-	-	-	-
	У4	-	-	-	-	-

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

В рамках третьего этапа составлена итоговая матрица SWOT-анализа (таблица 5.3.3).

Таблица 5.3.3 - Итоговая матрица SWOT – анализа

	<p>Сильные стороны научно-исследовательского проекта: С1. Оригинальные методы и подходы модифицирования для создания нового типа ТМ. С2. Низкозатратные высокоэффективные мембранные материалы для разделения модельных растворов. С3. Радиационно-прививочная полимеризация не требует использования инициаторов, что обеспечивает чистоту продукта.</p>	<p>Слабые стороны научно-исследовательского проекта: Сл1. Литературные данные о полимерных наполнителях немногочисленны. Сл2. Широкий спектр используемых методов иницируемой прививки не всегда позволяет получить должного результата. Сл3. Недостаток финансовых средств. Сл4. Проблемы материального обеспечения</p>
	<p>С4. Большие возможности управления структурой и морфологией матрицы ТМ. С5. Экологичность технологии.</p>	
<p>Возможности: В1. Использование в качестве научно-исследовательского достижения ТПУ В2. Появление дополнительного спроса на новый продукт В3. Высокая стоимость разработок конкурентов</p>	<p>При использовании инновационной инфраструктуры ТПУ упрощается проведения процессов модифицирования полимерных пленок, с помощью которого появиться возможность получения ТМ различного состава. Для проведения радиационно-прививочной полимеризации применяют широкий спектр различных источников ионизирующего излучения, что возможно при использовании инновационной инфраструктуры ТПУ. Появление спроса на новый продукт может быть увеличен за счет технологичности и экологичности продукта.</p>	<p>Малые источники информации по полимерным наполнителям. Естественные ограничения по радиационной безопасности не всегда позволяют выбирать желаемые интенсивности излучения и энергетический спектр. Если использовать инновационную инфраструктуру ТПУ, то появится возможность избавиться от недостатка финансовых средств.</p>
<p>Угрозы: У1. Отсутствие спроса на новые технологии У2. Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования</p>	<p>На сегодняшний день существует широкий спектр различных методов модифицирования, которые широко применяются в других научных организациях, поэтому</p>	<p>Отсутствие спроса на новые технологии, могут ограничить поступление финансовых средств.</p>

со стороны государства УЗ Промышленное использование пока ограничено	может возникнуть проблема вывода ТМ на рынок	
---	---	--

5.4 Планирование работы

В настоящее время наука в значительной степени определяет темпы технического прогресса и роста народного благосостояния. Только рациональное использование выделяемых для науки средств, концентрация их на приоритетных направлениях, совершенствование координации деятельности научно-исследовательских учреждений, быстрое внедрение научных и исследовательских разработок и проектов может ускорить научно-технический прогресс (НТП). Это обуславливает необходимость планирования и организации проекта.

Однако важно не только разработать ту или иную научную тему, но и провести её анализ с точки зрения экономических требований, т.е. определить затраты на разработку, продолжительность работ, рассмотреть вопрос об экономической эффективности проекта.

Экономическая часть диссертационной работы включает в себя рассмотрение следующих вопросов:

- 1) Планирование работы;
- 2) Смета затрат.

5.4.1 Планирование этапов и работ по выполнению НИОКР

Работа по теме включает в себя следующие этапы:

- 1) Обзор литературы по теме;
- 2) Сбор и обработка расчетных данных;
- 3) Подготовительный этап;
- 4) Проведение экспериментов;
- 5) Анализ результатов экспериментов;

5) Оформление отчёта.

Для выполнения данной дипломной работы было задействовано 2 человека:

а) руководитель проекта;

б) исполнитель;

Руководитель формулирует тему работы, осуществляет постановку задачи, курирует ход работ, дает необходимые консультации, контролирует проведение эксперимента на различных этапах. Исполнитель отвечает за подбор информации, сборку и обслуживание необходимого оборудования, проведение экспериментов.

При отсутствии нормативов времени на проведение отдельных видов работ используются вероятностные оценки. Порядок составления этапов и работ приведен в таблице 7.

Таблица 5.4 – Перечень категорий, этапов, работ и распределение исполнителей

Категория	Этап	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка ТЗ на ВКР	1	Составление и утверждение технического задания	руководитель
Выбор направления исследования	2	Изучение проблемы и подбор литературы	дипломник
	3	Изучение литературы и выбор методов решения проблемы	дипломник
	4	Календарное планирование работ по теме	дипломник
Теоретические и экспериментальные исследования	5	Экспериментальные исследования	руководитель, дипломник
	6	Анализ и обработка полученных результатов	руководитель, дипломник
	7	Расчет экспериментальных данных	дипломник
	8	Оценка эффективности полученных результатов	руководитель, дипломник
Обобщение и оценка результатов	9	Экономика, охрана труда и техника безопасности.	дипломник
	10	Подготовка к защите темы	дипломник

5.4.2 Определение трудоемкости выполнения НИОКР

Необходимо спланировать работу каждого участника эксперимента и сроки их проведения. Для оптимизации работ удобнее всего использовать классический метод линейного планирования и управления. Результатом такого планирования является составление линейного графика выполнения всех работ. Для этого составляют перечень работ в той последовательности, в которой они приведены в соответствующей таблице. Расчет параметров линейного графика требует определение продолжительности работ.

Трудоемкость выполнения НИОКР оценивается экспертным путем в человеко-днях и носит вероятностный характер, т.к. зависит от множества трудно учитываемых факторов. Для определения ожидаемого (среднего) значения трудоемкости работ $t_{ож}$ используется следующая формула:

$$t_{ожі} = \frac{3t_{mini} + 2t_{maxi}}{5} \quad (16)$$

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.

$$t_{ожі} = \frac{3 \cdot t_{mini} + 2 \cdot t_{maxi}}{5} = \frac{3 \cdot 2 + 2 \cdot 3}{5} = 2,4 \quad (17)$$

Исходя из ожидаемой трудоемкости работ, определяется продолжительность каждой работы в рабочих днях T_p , учитывающая параллельность выполнения работ несколькими исполнителями. Такое вычисление необходимо для обоснованного расчета заработной платы, так как удельный вес зарплаты в общей сметной стоимости научных исследований составляет около 65 %.

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

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

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

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

$$T_{pi} = \frac{t_{ожci}}{ч_i} = 2,4, \quad (19)$$

5.4.3 Разработка календарного плана работ

Показатель технической готовности темы характеризует отношение продолжительности работ, запланированной продолжительности работ, при этом следует учесть, что период дипломного проектирования составляет примерно 6 месяцев и дипломник выступает в качестве основного исполнителя.

Для начала следует определить удельное значение каждой работы в общей продолжительности работ:

$$У_i = \frac{T_{pi}}{T_p} \cdot 100\%, \quad (20)$$

где $У_i$ – удельное значение каждой работы, %;

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

T_p – суммарная продолжительность темы, раб.дн.

$$У_i = \frac{T_{pi}}{T_p} \cdot 100\% = \frac{1,4}{47,9} = 3\%, \quad (21)$$

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

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k \quad (22)$$

где T_{ki} – продолжительность выполнения 1 работы в календарных днях;

T_{pi} – продолжительность одной работы в рабочих днях;

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

Коэффициент календарности рассчитывается по формуле:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}}, \quad (23)$$

где $T_{\text{кал}}$ – количество календарных дней в году;

$T_{\text{вых}}$ – количество выходных дней в году;

$T_{\text{пр}}$ – количество праздничных дней в году.

Расчетная величина продолжительности работ T_k округляется до целых чисел. Расчетные данные сводятся в таблице 8, на основании которой строится календарный план-график.

На примере составления и утверждения технического задания рассмотрим методику расчета временных показателей:

$t_{\min 1} = 1$ человека-день, $t_{\max 1} = 2$ человека-дня; $T_{\text{р}1} = 1,4$ рабочих дней;

$$k_{\text{кал}} = \frac{365}{365 - 52 - 14} = 1,22, \quad (24)$$

$$T_{\text{к}1} = 1,4 \cdot 1,22 = 2 \text{ календарных дня.}$$

Аналогичным образом проводим расчеты для других этапов научного исследования и сводим результаты в таблицу 5.4.3.1.

Таблица 5.4.3.1 – Временные показатели проведения НИОКР

Этап	t_{\min}	t_{\max}	$t_{\text{ож}}$	Исполнители	$T_{\text{р}}$, раб.дн.	$T_{\text{к}}$, кал.дн	$У_i$, %
1	1	2	1,4	руководитель	1,4	2	3%
2	2	3	2,4	дипломник	2,4	3	5%
3	3	4	3,4	дипломник	3,4	4	7%
4	4	8	5,6	дипломник	5,6	7	12%
5	3	4	3,4	руководитель, дипломник	1,7	2	4%
6	2	5	3,2	руководитель, дипломник	1,6	2	3%
7	5	7	5,8	дипломник	5,8	7	12%
8	4	6	4,8	руководитель, дипломник	2,4	3	5%

9	12	16	13,6	дипломник	13,6	16	28%
10	8	13	10	дипломник	10	12	21%
Итого			53,6		47,9	58	

Календарный план-график в виде диаграммы Ганта – горизонтальный ленточный график, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ.

График строится на основе данных из таблицы 8 с разбивкой по месяцам и декадам (10 дней) за период времени дипломирования. Работы на графике выделены различным цветом в зависимости от исполнителей, ответственных за ту или иную работу. Календарный план-график в виде диаграммы Ганта приведен в таблице 5.4.3.2

Таблица 5.4.3.2 – Календарный план – график проведения ВКР по теме

№ работы (из ИСР)	кал. дн.	Исполнители	Март		Апрель			Май			Июнь			
			Декады											
			1	2	1	2	3	1	2	3	1	2		
1	1	Р												
1.1	2	Р												
2	7	Д												
2.1														
2.2	24	Д												
3	10	Р,Д												
3.1	15	Р,Д												
3.2	10	Р,Д												
3.3	4	Р,Д												
4	4	Р, Д												
4.1														
4.2	7	Д												
4.3	10	Д												

- Дипломник - Руководитель

5.5 Бюджет научно-технического исследования

При планировании бюджета НИИ должно быть обеспечено полное и достоверное отражение всех видов расходов, связанных с его выполнением. В процессе формирования бюджета НИИ используется следующая группировка затрат по статьям:

- материальные затраты НИИ;
- затраты на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ;
- основная заработная плата исполнителей темы;
- дополнительная заработная плата исполнителей темы;
- отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления);
- накладные расходы.

5.5.1 Расчет материальных затрат НИИ

Данная статья включает стоимость всех материалов, используемых при разработке проекта. В эту статью входят затраты на сырье, материалы, используемые в процессе НИИ, комплектующие изделия и т.д.

В материальные затраты также включаются дополнительно затраты на канцелярские принадлежности, диски, картриджи и т.п. Однако их учет ведется в данной статье только в том случае, если в научной организации их не включают в расходы на использование оборудования или накладные расходы. В первом случае на них определяются соответствующие нормы расхода от установленной базы. Во втором случае их величина учитывается как некая доля в коэффициенте накладных расходов.

Расчет материальных затрат осуществляется по следующей формуле:

$$Z_m = (1 + k_T) \cdot \sum_{i=1}^m C_i \cdot N_{расхi} \quad (25)$$

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, м² ит.д.);

C_i – цена приобретения единицы i -го вида потребляемых материальных ресурсов (руб./шт., руб./кг, руб./м, руб./м² и т.д.);

k_T – коэффициент, учитывающий транспортно-заготовительные расходы.

При проведении данного научно-технического исследования не проводилось закупок, влекущих материальные затраты. Затраты на канцелярские принадлежности включены накладные расходы.

Расчёт затрат по статье «Сырьё и материалы» представлен в таблице 9. В ней представлен перечень материалов, необходимых для проведения исследований с указанием потребного количества, цены за единицу и общей суммы.

Таблица 5.5.1 – Расчёт затрат по статье «Сырьё и материалы»

Материалы	Единица измерения	Потребляемое количество	Цена за единицу, руб.	Сумма, руб.
1. ПЭТФ	кг	0,001	1310,1	1,31
2. Платина	г	0,05	1500	75
3. Хлорид магния	кг	0,78	300	23,4
4. Хлорид кальция	кг	0,041	43	1,76
5. Гидроксид натрия	кг	0,04	80	3,2
6. Уксусная кислота	кг	0,05	130	6,5
7. Трилон Б	кг	0,05	180	9
8. Мурексид	кг	0,0003	14000	4,2
9. Хромовый темно-синий	кг	0,0003	8000	2,4
10. Стирол	л	0,03	3000	90
11. ГСО иона - кальция	мг/см ³	1,0	97,95	97,95
12. ГСО иона - магния	мг/см ³	1,0	82,60	82,60
13. Азот газообразный технический	л	0,05	350	17,5
Итого: 414,82 рублей				

5.5.2 Расчет затрат на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ

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

Сумма амортизационных отчислений рассчитывается по следующей формуле:

$$C_a = \sum_i^n \frac{C_{\text{бал}} \cdot H_a \cdot g_i \cdot t}{\Phi_{\text{эф}}} \quad (25)$$

- где $C_{\text{бал}}$ – стоимость i -го вида оборудования, руб;
 H_a – норма годовых амортизационных отчислений;
 g_i – количество единиц i -го вида оборудования;
 t – время работы i -го вида оборудования;
 $\Phi_{\text{эф}}$ – эффективный фонд времени работы оборудования.

Эффективный фонд рабочего времени рассчитывается по следующей формуле:

$$\Phi_{\text{эф}} = (\Phi_{\text{кал}} - \Phi_{\text{пр,вых}}) \cdot k_{\text{см}} \cdot k_{\text{н.п.}} \quad (26)$$

- где $\Phi_{\text{кал}}$ – количество календарных дней в году, дни;
 $\Phi_{\text{пр,вых}}$ – количество праздничных и выходных дней в году, дни;
 $k_{\text{см}}$ – коэффициент сменности (в данном случае $k_{\text{см}}=1$);
 $k_{\text{н.п.}}$ – коэффициент неучтённых потерь ($k_{\text{н.п.}}=20 \div 30\%$).

Эффективный фонд рабочего времени составляет 250 дней.

Таблица 5.5.2 – Расчёт затрат по статье «Спецоборудование»

Наименование оборудования	Стоимость оборудования, руб.	Норма Амортизации, %	Время использования, дней	Сумма амортизационных отчислений, руб.
1. Циклотрон Р-7М	10000000	15	1	6000
2. Электронный микроскоп ТМ-1000	2150000	12,5	2	2150

3.ВЧ-магнетронное напыление 08ПХО-100Т-005	4800000	14,2	1	2726,4
Итого:	10876,4 рубля			

5.5.3 Затраты на электроэнергию

Затраты на электроэнергию определяем по следующей формуле:

$$Z_{\text{э\textsubscript{э}}} = \sum_{i=1}^n (P_i \cdot T_{pi}) \cdot \tau, \quad (27)$$

где $T_{\text{раб1}} = 100$ часов – время работы компьютера;

$P_1 = 0,3$ кВт – потребляемая мощность компьютера;

$T_{\text{раб2}} = 832$ час – время в течение которого действует освещение;

$P_2 = 0,35$ кВт – мощность, необходимая для освещения лаборатории;

$T_{\text{раб3}} = 50$ часов – время работы источника питания;

$P_3 = 0,5$ кВт – потребляемая мощность источника питания;

$\tau = 5,8$ руб./кВт·ч – тариф на электроэнергию.

Тогда

$$Z_{\text{э\textsubscript{э}}} = (T_{\text{раб1}} \cdot P_1 + T_{\text{раб2}} \cdot P_2) \cdot \tau = (100 \cdot 0,3 + 832 \cdot 0,35 + 50 \cdot 0,5) \cdot 5,8 = 2007,96 \text{ руб.}$$

5.5.4 Основная заработная плата исполнителей темы

В настоящую статью включается основная заработная плата научных и инженерно-технических работников, рабочих макетных мастерских и опытных производств, непосредственно участвующих в выполнении работ по данной теме. Величина расходов по заработной плате определяется исходя из трудоемкости выполняемых работ и действующей системы оплаты труда. В состав основной заработной платы включается премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы.

Данная статья включает в себя затраты на оплату труда работников, непосредственно участвующих в выполнении НИР (включая премии, доплаты), и дополнительную заработную плату:

$$C_{зн} = Z_{осн} + Z_{доп} \quad (28)$$

где $Z_{осн}$ – основная заработная плата, руб.;

$Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата, руб.

Основную заработную плату можно рассчитать по следующей формуле:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_{раб} \quad (29)$$

где $Z_{дн}$ – среднедневная заработная плата работника, руб.;

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

Среднедневная заработная плата работника рассчитывается по формуле:

$$Z_{дн} = \frac{Z_m \cdot M}{F_d} \quad (30)$$

где Z_m – месячный должностной оклад работника, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года, дн.;

F_d – расчетный годовой фонд рабочего времени персонала (в рабочих днях), представлен в таблице 11.

Таблица 5.5.4.1 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Дипломник
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней		
- выходные дни	52	104
- праздничные дни	14	14
Потери рабочего времени:		
- отпуск	48	48
- невыходы по болезни	–	–
Действительный годовой фонд рабочего времени	251	247

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_m = Z_b \cdot k_p = 20080,87 \cdot 1,3 = 26105,13 \text{ руб.}$$

где Z_b – базовый оклад, руб.;

k_p – районный коэффициент, равный 1,3.

На примере расчета основной заработной платы руководителя, проводим расчеты для дипломника, затем сводим все результаты в таблицу 5.5.4.2.

Таблица 5.5.4.2 – Результаты расчета основной заработной платы

Исполнители	$Z_{тс}$, руб.	K_p	Z_m , руб.	$Z_{дн}$, руб.	$T_{раб}$ раб.дн.	$Z_{осн}$, руб.
Руководитель	20080,87	1,3	26105,13	1081,65	6	6489,9
Дипломник	1750	1,3	2275	95,79	52	4981,08
Итого, $Z_{осн}$, руб.						11470,98

5.5.5 Дополнительная заработная плата исполнителей темы

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

$$Z_{доп} = k_{доп} \cdot Z_{осн}, \quad (31)$$

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

$k_{доп}$ – коэффициент дополнительной зарплаты ($k_{доп}=0,13$);

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

Для руководителя:

$$Z_{доп} = 0,13 \cdot 6489,9 = 843,69 \text{ руб.}$$

5.5.6 Отчисления во внебюджетные фонды

В данной статье расходов отражаются обязательные отчисления по установленным нормам от затрат на оплату труда работников.

Дипломная работа выполнялась с 10.04.2017 по 16.06.2017. С 01.01.2010 страховые взносы осуществляются в государственные внебюджетные фонды. На

2017 г. в соответствии с Федеральным законом от 24.07.2009 №212-ФЗ установлен размер страховых взносов равный 30 %.

Величина отчислений во внебюджетные фонды определяется исходя из следующей формулы:

$$C_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}) \quad (32)$$

где $k_{\text{внеб}}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды.

$$C_{\text{внеб}} = 0,3 \cdot (11470,98 + 843,69) = 3694,4 \text{ руб.}$$

5.5.7 Накладные расходы

Накладные расходы учитывают прочие затраты организации, не попавшие в предыдущие статьи расходов: печать и ксерокопирование материалов исследования, оплата услуг связи, электроэнергии, и т.д. Их величина определяется по следующей формуле:

$$Z_{\text{накл}} = k_{\text{нр}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}} + Z_{\text{внеб}}) \quad (33)$$

где $k_{\text{нр}}$ – коэффициент, учитывающий накладные расходы. Величину коэффициента накладных расходов можно взять в размере 14%.

$$Z_{\text{накл}} = 0,14 \cdot (11470,98 + 843,69 + 3694,4) = 2241,3 \text{ руб.}$$

5.5.8 Формирование бюджета затрат НИОКР

Рассчитанная величина затрат НИОКР является основой для формирования бюджета затрат проекта, который при формировании договора с заказчиком защищается научной организацией в качестве нижнего предела затрат на разработку научно-технической продукции.

Определение бюджета затрат на научно-исследовательский проект по каждому варианту исполнения приведен в таблице 5.5.8.

Таблица 5.5.8 – Расчет бюджета затрат НИОКР

Наименование статьи	Сумма, руб.	Примечание
Материальные затраты НИОКР	414,82	Пункт 4.4.1
Затраты на электроэнергию	2007,96	Пункт 4.4.2
Затраты на специальное оборудование	10876,4	Пункт 4.4.3

для научных (экспериментальных) работ		
Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	11470,98	Пункт 4.4.4
Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы	843,69	Пункт 4.4.5
Затраты на отчисления во внебюджетные фонды	3694,4	Пункт 4.4.6
Накладные расходы	2241,3	Пункт 4.4.9
Бюджет затрат НИИ	31549,55	Сумма ст. 1-9

5.6 Ресурсоэффективность

Все научно-исследовательские работы должны проводиться с полным технико-экономическим обоснованием ожидаемой и фактической эффективности результатов разработки. В связи с многообразием форм воздействия результатов НИОКР на все стороны общественного развития, виды эффекта от выполняемых работ можно классифицировать грубо по двум признакам; по сфере проявления эффекта и характеру его воздействия на общественное развитие. По характеру воздействия на общественное развитие выделяется три основных эффекта; экономический, оборонный, социальный.

В связи с тем, что под эффектом НИОКР, в общем подразумевают полезный результат, отдача её выполнения и последующего за тем внедрения, существует система количественных и качественных характеристик оценки разных видов эффектов.

Социальный эффект можно рассматривать как совокупность его основных разновидностей:

- социально-политический,
- социально научный,
- социально-культурный.

Социально-научный эффект в росте числа открытий, изобретений, увеличение суммарного объема научно-технической информации, полученной в результате выполнения НИОКР. За последние годы появилось предложение не

только определять по количественной характеристике социального эффекта, но и по системе количественных показателей его оценки.

Элементом количественной оценки социально-научного эффекта следует определение научно-технического эффекта проекта по методике. Сущность этой методики состоит в том, что на основе оценок признаков работы определяется коэффициент социально-научного эффекта НИОКР:

$$H_r = \sum_{i=1}^4 r_i k_i \quad (34)$$

где r_i - весовой коэффициент i -го признака научно – технического эффекта;
 k_i - количественная оценка i -го признака.

Количественная оценка уровня новизны определяется на основе значений баллов. Теоретический уровень полученных результатов проекта определяется на основе значений баллов, приведенных в таблице 5.6.1.

Таблица 5.6.1- Весовые коэффициенты признаков научно-технического эффекта.

Признаки научно-технического эффекта	Примерные значения r_i
Уровень новизны	0,4
Теоретический уровень	0,4
Возможность реализации	0,3
Масштабы реализации	0,3

Оценим по данной методике научно-технический эффект данной дипломной работы и сравним её по коэффициентам научно-технического эффекта с максимально и минимально возможным.

Таблица 5.6.2 – Баллы уровней новизны.

Уровень новизны	Характеристика уровня новизны	Баллы
Принципиальное	По новому или впервые улучшены известные факты, закономерности. Разработано существенное усовершенствование.	8-10
Новое	Разработано усовершенствование. Впервые прощены расчеты. Разработаны более простые способы для достижения прежних результатов.	5-7

Относительно новое	Результаты исследований систематизируются и обобщаются имеющиеся сведения. Определяют пути дальнейшего исследования. Проведена рациональная частичная модификация.	2-4
Традиционные	Работа выполнена по традиционной методике. Результат исследований носит информационный характер. Подтверждены или поставлены под сомнение известные представления, нуждающиеся в проверке.	1
Не обладающие новизной	Получен результат, который был ранее известен.	0

Таблица 5.6.3 – Вероятность реализации научных результатов (теоретических работ) по времени и масштабу реализации.

№	Время реализации	Баллы
1	В течение первых лет	5-10
2	От 5 до 10 лет	3-4
3	Более 10 лет	0-2

Таблица 5.6.4 – Масштабы реализации.

№	Масштабы реализации	Баллы
1	Одно или несколько предприятий	0-2
2	Отрасль (министерство)	3-4
3	Народное хозяйство	5-10

Настоящая дипломная работа оценивается следующим образом:

- балл уровня новизны – 4
- балл значимости теоретического уровня – 5
- балл по времени реализации – 10
- балл по масштабам реализации – 3

Коэффициент научно-технического эффекта дипломной работы составляет:

$$H_r = 0,4 \cdot 4 + 0,4 \cdot 5 + 0,3 \cdot 5 + 0,3 \cdot 3 = 5,2$$

Максимальный возможный коэффициент:

$$H_{Tmax} = 10,4$$

Минимально возможный коэффициент:

$$H_{Tmin}=1$$

Работа была направлена на исследование новой методики процессов дрейфа ионов Са и Mg в водных растворах солей с помощью селективной фильтрации через полимерную мембрану с асимметричными порами.

Из проделанных расчетов следует, что основные затраты на научно-техническое исследование приходится на оплату труда исполнителей темы. Это связано с тем, что при выполнении данной работы ввиду ее особенностей отсутствовали, либо были минимизированы прочие затраты.

В ходе выполнения данной дипломной работы был составлен календарный план по НИОКР, рассчитана смета затрат на проект, общая сумма затрат на проект равна 31549,55 руб. Произвели оценку научно-технического эффекта НИОКР, которая получилась равной 5.2. При сравнении с максимальным коэффициентом $H_{Tmax}=10,4$, пришли к выводу, что работа выполнена на среднем уровне.

Результатом исследования является процесс дрейфа ионов Са и Mg в водных растворах солей. Целевым рынком данного исследования будут являться государственные корпорации, связанные с ионообменными мембранами. В связи с обширным диапазоном практических приложений мембранные технологии быстро развиваются на целом ряде российских предприятий: ОАО «Пластполимер» (г. С.Петербург), ООО «Инновационное предприятие «Мембранная технология» (г. Краснодар).

Данное моделирование имеет следующие преимущества:

- перспективы развития и модифицирования;
- возможность усовершенствования;
- долговечность;

6 СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ

К социальной ответственности относятся соблюдение трудовой дисциплины, своевременная оплата труда, обеспечение льготами работников вредных производств, предоставление отпуска и многие другие мероприятия, регулируемые законодательством.

Основным и одним из самых важных условий обеспечения социальной ответственности при осуществлении работы любого предприятия является выполнение основ безопасности. Обеспечение социальной ответственности - это совокупность мероприятий организационного и технического характера, которые направлены на предотвращение на рабочем месте несчастных случаев на создание безопасных условий труда.

С целью обеспечения охраны труда на рабочем месте прикладываются все усилия для того, чтобы сделать труд работающих людей безопасным.

Со своей стороны, работник должен пройти инструктаж и подписать соответствующие документы, обязывающие его соблюдать меры предосторожности.

В данном разделе изложены результаты анализа рабочего места лаборанта химической лаборатории – исполнителя, на предмет выявления вредных и опасных факторов. Проведена оценка степени воздействия идентифицированных вредных и опасных факторов в процессе исследовательской деятельности на работника, общество и природную среду.

Предложены мероприятия по снижению их воздействий и защиты от них.

6.1 Анализ опасных и вредных производственных факторов

В данном разделе рассмотрены условия работы на циклотроне Р-7М в НИ ТПУ ФТИ, выделены опасные и вредные производственные факторы, а также существующие средства и методы защиты, описаны организационные и технические мероприятия, проводимые перед началом работы.

Данная работа направлена на получение новых протон-проводящих мембран путем модифицирования полимерных пленок органическим наполнителем. Модифицирование пленки происходило радиационно-химическим способом. Для таких целей применялся циклотрон Р-7М, а также проводились химические реакции.

Таблица 6.1 – Основные элементы производственного процесса, формирующие опасные и вредные факторы

Наименование видов и параметров производственного процесса	Факторы		Нормативные документы
	ГОСТ 12.0.003-74ССБТ		
НИИ ТПУ ФТИ кафедра «Техническая физика», лаборатория 17, радиационно-прививочная полимеризация полимерных пленок	Вредные	Опасные	
		Электрический ток	ГОСТ 12.1.038-82 ССБТ. Электробезопасность. Предельно допустимые уровни напряжений прикосновения и токов.
	Воздействие радиации (ВЧ, УВЧ, СВЧ и т.д.)		СанПин 2.2.2/2.4.1340-03. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы «Гигиенические требования к ПЭВМ и организации работы».
		Пожарная опасность	Федеральный закон от 22.07.2013 г № 123 – ФЗ. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности.
	Химические вещества		ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.
	Воздействие ионизирующего излучения		СП 2.6.1-758-99. Нормы радиационной безопасности, НРБ-99.

6.2 Обоснование и разработка мероприятий по снижению уровней опасного и вредного воздействия и устранению их влияния при работе на электроустановке и ПЭВМ

6.2.1 Организационные мероприятия

Весь персонал обязан знать и строго соблюдать правила техники безопасности. Обучение персонала технике безопасности и производственной санитарии состоит из вводного инструктажа и инструктажа непосредственно на рабочем месте ответственным лицом.

Проверка знаний правил техники безопасности проводится квалификационной комиссией или лицом ответственным за рабочее место после обучения на рабочем месте. После чего сотруднику присваивается соответствующая его знаниям и опыту работы квалификационная группа по технике безопасности и выдается удостоверение специального образца.

Лица, обслуживающие электроустановки не должны иметь увечий и болезней, мешающих производственной работе. Состояние здоровья устанавливается медицинским освидетельствованием.

6.2.2 Технические мероприятия

Рациональная планировка рабочего места предусматривает четкий порядок и постоянство размещения предметов, средств труда и документации.

То, что требуется для выполнения работ чаще должно располагаться в зоне легкой досягаемости рабочего пространства, как показано на рисунке 6.2.2

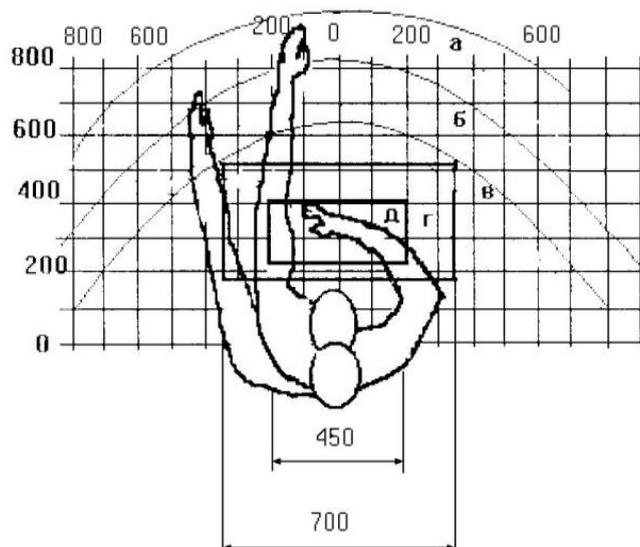


Рисунок 6.2.2 — Зоны досягаемости рук в горизонтальной плоскости: а – зона максимальной досягаемости рук; б – зона досягаемости пальцев при вытянутой руке; в – зона легкой досягаемости ладони; г – оптимальное пространство для грубой ручной работы; д – оптимальное пространство для тонкой ручной работы.

Оптимальное размещение предметов труда и документации в зонах досягаемости рук:

- дисплей размещается в зоне а (в центре);
- клавиатура – в зоне г/д;
- системный блок размещается в зоне б (слева);
- принтер находится в зоне а (справа);
- документация размещается в зоне легкой досягаемости ладони – в (слева) – литература и документация, необходимая при работе; в выдвижных ящиках стола – литература, не используемая постоянно.

При проектировании письменного стола должны быть учтены следующие требования.

Высота рабочей поверхности стола рекомендуется в пределах 680 – 800 мм. Высота рабочей поверхности, на которую устанавливается клавиатура, должна быть 650 мм. Рабочий стол должен быть шириной не менее 700 мм и длиной не менее 1400 мм. Должно иметься пространство для ног высотой не менее 600 мм, шириной – не менее 500 мм, глубиной на уровне колен – не менее 450 мм и на уровне вытянутых ног – не менее 650 мм.

Рабочее кресло должно быть подъёмно-поворотным и регулируемым по высоте и углам наклона сиденья и спинки, а так же расстоянию спинки до переднего края сиденья. Рекомендуется высота сиденья над уровнем пола 420 – 550 мм. Конструкция рабочего кресла должна обеспечивать: ширину и глубину поверхности сиденья не менее 400 мм; поверхность сиденья с заглублённым передним краем.

Монитор должен быть расположен на уровне глаз оператора на расстоянии 500-600 мм. Согласно нормам угол наблюдения в горизонтальной плоскости должен быть не более 45° к нормали экрана. Лучше если угол обзора будет составлять 30°. Кроме того должна быть возможность выбирать уровень контрастности и яркости изображения на экране.

Должна предусматриваться возможность регулирования экрана:

- по высоте 3 см;
- по наклону от 10 до 20 градусов относительно вертикали;
- в левом и правом направлениях.

Клавиатуру следует располагать на поверхности стола на расстоянии 100-300 мм от края. Нормальным положением клавиатуры является её размещение на уровне локтя оператора с углом наклона к горизонтальной плоскости 15°. Более удобно работать с клавишами, имеющими вогнутую поверхность, четырёхугольную форму с закруглёнными углами. Конструкция клавиши должна обеспечивать оператору ощущение щелчка. Цвет клавиш должен контрастировать с цветом панели.

При однообразной умственной работе, требующей значительного нервного напряжения и большого сосредоточения, рекомендуется выбирать неяркие, малоконтрастные цветочные оттенки, которые не рассеивают внимание (малонасыщенные оттенки холодного зеленого или голубого цветов).

При работе, требующей интенсивной умственной или физической напряженности, рекомендуются оттенки тёплых тонов, которые возбуждают активность человека.

6.2.3 Условия безопасной работы

Основные параметры, характеризующие условия труда, – это микроклимат, шум, вибрация, электромагнитное поле, излучение, освещённость.

Воздух рабочей зоны (микроклимат) производственных помещений определяют следующие параметры: температура, относительная влажность, скорость движения воздуха. Оптимальные и допустимые значения характеристик микроклимата устанавливаются в соответствии с [41] и приведены в таблице 6.2.3.

Таблица 6.2.3 – Оптимальные и допустимые параметры микроклимата

Период года	Температура, °С	Относительная влажность, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный и переходный	23 – 25	40 – 60	0,1
Тёплый	23 – 25	40	0,1

К мероприятиям по оздоровлению воздушной среды в производственном помещении относятся: правильная организация вентиляции и кондиционирования воздуха, отопление помещений. Вентиляция может осуществляться естественным и механическим путём. В помещение должны подаваться следующие объёмы наружного воздуха: при объёме помещения до 20 м^3 на человека – не менее 30 м^3 в час на человека; при объёме помещения более 40 м^3 на человека и отсутствии выделения вредных веществ допускается естественная вентиляция.

Система отопления должна обеспечивать достаточное, постоянное и равномерное нагревание воздуха. В помещениях с повышенными требованиями к чистоте воздуха должно использоваться водяное отопление. Параметры микроклимата в используемой лаборатории регулируются системой центрального отопления, и имеют следующие значения: влажность – 40 %,

скорость движения воздуха – 0,1 м/с, температура летом – 20 - 25°C, зимой – 13-15 °С.

Шум и вибрация ухудшают условия труда, оказывают вредное воздействие на организм человека, а именно, на органы слуха и на весь организм через центральную нервную систему. В результате этого ослабляется внимание, ухудшается память, снижается реакция, увеличивается число ошибок при работе. Шум может создаваться работающим оборудованием, установками кондиционирования воздуха, осветительными приборами дневного света, а также проникать извне. При выполнении работы на ПЭВМ уровень шума на рабочем месте не должен превышать 50 дБ.

Экран и системные блоки производят электромагнитное излучение. Основная его часть происходит от системного блока и видеокабеля. Согласно [41] напряженность электромагнитного поля на расстоянии 50 см вокруг экрана по электрической составляющей должна быть не более:

- в диапазоне частот 5 Гц-2 кГц – 25 В/м;
- в диапазоне частот 2 кГц-400 кГц – 2,5 В/м.

Плотность магнитного потока должна быть не более:

- в диапазоне частот 5 Гц-2 кГц – 250 нТл;
- в диапазоне частот 2 кГц-400 кГц – 25 нТл.

Существуют следующие способы защиты от ЭМП:

- увеличение расстояния от источника (экран должен находиться на расстоянии не менее 50 см от пользователя);
- применение приэкранных фильтров, специальных экранов и других средств индивидуальной защиты.

При работе с компьютером источником ионизирующего излучения является дисплей. Под влиянием ионизирующего излучения в организме может происходить нарушение нормальной свертываемости крови, увеличение хрупкости кровеносных сосудов, снижение иммунитета и др. Доза облучения при расстоянии до дисплея 20 см составляет 50 мкР/час. По нормам [41] конструкция ЭВМ должна обеспечивать мощность экспозиционной дозы

рентгеновского излучения в любой точке на расстоянии 0,05 м от экрана не более 100 мкР/час.

Утомляемость органов зрения может быть связана как с недостаточной освещенностью, так и с чрезмерной освещенностью, а также с неправильным направлением света.

6.3 Химическая безопасность

При работе в химической лаборатории необходимо соблюдать требования техники безопасности по [42]. Рабочие столы и вытяжные шкафы, предназначенные для работы с кислотами и щелочами – должны быть покрыты антикоррозионным материалом.

Лаборатория, в которой проводились эксперименты, характеризуются наличием значительного количества вредных для человеческого организма паров, газов и пыли различных химических веществ. Вредные вещества, их основные свойства, характер воздействия на организм человека, класс опасности и предельно-допустимые концентрации в воздухе рабочей зоны (ПДК р.з.) приведены в таблице 6.3.

Таблица 6.3 – ПДК химических веществ

Наименование веществ	ПДК р.з., мг/м³
Щелочи	0,5
Серная кислота, хлор	1
Толуол	0,6
Стирол	30

Нормальные для работы условия в лабораториях обеспечиваются при создании приточно-вытяжной вентиляции, поддержании температуры воздуха в цехе в летнее время в пределах 18-20° С и хорошем освещении.

Многие химические реактивы ядовиты, огнеопасны, взрывоопасны, поэтому при работе с ними необходимо соблюдать меры предосторожности.

Очень осторожно следует обращаться с хлорной кислотой, так как пары ее взрываются при соприкосновении с органическими веществами и легко окисляющимися соединениями. Соли хлорной кислоты также способны взрываться, иногда даже без видимой причины. Все эти вещества требуют особых условий хранения. В лаборатории не должно быть большого запаса таких веществ.

Правила безопасности и средства индивидуальной защиты при работе с едкими веществами:

1. При работе в химической лаборатории необходимо надевать халат из хлопчатобумажной ткани.

2. Для защиты глаз применяют очки различных типов, щитки, маски.

3. Для защиты рук от действия кислот, щелочей, солей, растворителей применяют резиновые перчатки. На перчатках не должно быть порезов, проколов и других повреждений. Надевая перчатки, следует посыпать их изнутри тальком.

4. Бутыли с едкими веществами следует хранить в корзинах или обрешетках, переносить только вдвоем.

5. Для приготовления кислотных и щелочных растворов необходимо прилить тонкой струей кислоту и щелочь в воду.

6. Отработанные кислоты и щелочи необходимо нейтрализовать. После чего их можно сливать в канализацию.

7. Набирать химические реактивы только специальными приборами.

8. Разлитые щелочи и кислоты необходимо нейтрализовать и лишь после этого проводить уборку. В случае, когда бутылка со щелочью разбивается, осколки собирают при помощи щетки и совка, а при необходимости и надевают противогаз.

9. При выполнении работ, связанных с выделением ядовитых газов и пыли, для защиты органов дыхания следует применять респираторы или противогазы и другие средства защиты.

10. Рабочие столы и вытяжные шкафы, предназначенные для работы с кислотами и щелочами – должны быть покрыты антикоррозионным материалом.

11. Лабораторное помещение, помимо общей приточно-вытяжной вентиляции, должны быть оборудованы вентиляционными устройствами для отсоса воздуха из установки для УФО и установки для травления пленки.

12. Перед уходом из лаборатории необходимо убрать за собой рабочее место, проверить выключены ли все нагревательные приборы, электроприборы.

6.4 Радиационная безопасность

Основные требования к защите людей от облучения в результате воздействия ионизирующего излучения и к безопасности источников излучения обычно излагаются в нормах радиационной безопасности. Основным сборником таких норм являются «Нормы радиационной безопасности НРБ-99».

Основными факторами радиационной опасности на циклотроне являются:

- пучки выведенных ускоренных частиц и сопутствующие им нейтроны, тормозное излучение, бета-частицы и рентгеновское излучение;

- в процессе работы ускорителя ускоренные частицы наводят на деталях ускорителя остаточную активность и детали продолжают испускать лучи и при выключенной машине;

- на взвешенных частицах пыли в воздухе образуются активные аэрозоли, которые могут попасть внутрь организма при вдыхании;

- выхлопные газы от форвакуумных насосов, которые могут быть радиоактивными;

- косвенные факторы: озон и оксиды азота, которые образуются в результате ионизации воздуха.

Радиационно-опасные места на циклотроне: ускорительная камера, выводной патрубок из ускорительной камеры, ионопроводы, фланцы, выводные окна каналов циклотрона, пробники тока пучка, дефлектор, дуанты.

Экспериментальные работы на циклотроне включают в себя работу, связанную с подготовкой мишени к облучению, работу во втором канале по ее установке и снятию, а также работу, связанную с дальнейшим измерением наведенной активности.

Воздействие ионизирующего излучения может быть внутренним или внешним и может происходить различными путями.

Внутренне воздействие ионизирующего излучения происходит, когда радионуклиды вдыхаются, поглощаются или иным образом попадают в кровообращение (например, в результате инъекции, ранения). Внутреннее воздействие прекращается, когда радионуклид выводится из организма либо самопроизвольно (с экскрементами), либо в результате лечения.

Внешнее радиоактивное заражение может возникнуть, когда радиоактивный материал в воздухе (пыль, жидкость, аэрозоли) оседает на кожу или одежду. Такой радиоактивный материал часто можно удалить с тела простым мытьем.

Воздействие ионизирующего излучения может также произойти в результате внешнего излучения из соответствующего внешнего источника (например, такое как воздействие радиации, излучаемой медицинским рентгеновским оборудованием). Внешнее облучение прекращается в том случае, когда источник излучения закрыт, или когда человек выходит за пределы поля излучения.

По отношению к облучению население делится на 3 категории.

Категория А облучаемых лиц или персонал (профессиональные работники) - лица, которые постоянно или временно работают непосредственно с источниками ионизирующих излучений.

Категория Б облучаемых лиц или ограниченная часть населения - лица, которые не работают непосредственно с источниками ионизирующего излучения, но по условиям проживания или размещения рабочих мест могут подвергаться воздействию ионизирующих излучений.

Категория В облучаемых лиц или население - население страны, республики, края или области.

Для категории А вводятся предельно допустимые дозы – наибольшие значения индивидуальной эквивалентной дозы за календарный год, при которой равномерное облучение в течение 50 лет не может вызвать в состоянии здоровья неблагоприятных изменений, обнаруживаемых современными методами. Для категории Б определяется предел дозы.

Устанавливается три группы критических органов:

1 группа - все тело, гонады и красный костный мозг.

2 группа - мышцы, щитовидная железа, жировая ткань, печень, почки, селезенка, желудочно-кишечный тракт, легкие, хрусталики глаз и другие органы, за исключением тех, которые относятся к 1 и 3 группам.

3 группа - кожный покров, костная ткань, кисти, предплечья, голени и стопы.

Дозовые пределы облучения для разных категорий лиц указаны в таблице 6.4.

Таблица 6.4 – Дозовые пределы внешнего и внутреннего облучения (бэр/год)

Категория лиц	Группы критических органов		
	1	2	3
Категория А, предельно допустимая доза (ПДД)	5	15	30
Категория Б, предел дозы (ПДД)	0,5	1,5	3

Организационные мероприятия, проводимые перед началом работы:

– к работе на циклотронной установке допускаются лица не моложе 18 лет;

–вводный инструктаж, проводимый научным руководителем при поступлении на циклотрон Р-7М;

–медицинское освидетельствование, которое не обнаружило медицинских противопоказаний для работы, связанной с источниками ионизирующего излучения;

–сдача экзамена по радиационной безопасности для получения допуска к работе, связанной с источниками ионизирующего излучения;

–прошедшие курс обучения по принципам работы с вычислительной техникой, специальное обучение по работе на персональном компьютере с использованием необходимого для работы программного обеспечения.

Для работ, проводимых на циклотроне, персоналу выдаются необходимые индивидуальные средства защиты (хлопчатобумажный халат, чепчик, обувь) и индивидуальный дозиметр.

Технические мероприятия, проводимые при подготовке мишени к облучению и при измерении наведенной активности уже после облучения:

–необходимо предупредить о начале работы с источником ионизирующего излучения всех работающих в данной лаборатории;

–перед началом работы с радиоактивными веществами необходимо тщательно подготовить рабочее место таким образом, чтобы сам работающий не подвергался облучению свыше предельно допустимой дозы (источники излучения разместить за защитными экранами, предохраняющими их от случайных аварий). Соседние рабочие места также не должны подвергаться негативному воздействию ионизирующего излучения. На рабочем месте должно находиться минимально необходимое количество источников ионизирующего излучения, и только, то оборудование и приборы, которые нужны для проведения данной работы;

– перед началом работ необходимо убедиться в технической исправности используемого оборудования и приборов (категорически запрещается иметь на рабочем месте посторонние предметы и личные вещи);

–источники ионизирующего излучения открытого и закрытого типа, не используемые в работе, а также по окончании работы с ними, должны храниться в специально отведенных для этих целей и соответственно оборудованных хранилищах (помещение, сейф и т.п.);

–место хранения источников должно быть обозначено знаком радиационной опасности;

–в лабораториях, где проводятся работы с радиоактивными веществами, должна быть установлена контрольная дозиметрическая аппаратура для измерений загрязнений рук. Во время проведения работ с радиоактивными веществами эта аппаратура должна быть включена и находиться в рабочем состоянии;

Транспортировку радиоактивных источников внутри здания следует производить с соблюдением условий безопасности (в перчатках, в контейнерах, на специальных тележках) с учетом вида ионизирующих излучений и активности транспортируемых препаратов.

При правильно организованной работе вредное действие излучений можно свести к минимуму. Наоборот, пренебрежение правилами безопасности приводит к тяжелым последствиям, как для успеха всей выполняемой работы, так и для здоровья самого человека, а иногда и нескольких людей. Следует помнить, что ликвидировать загрязнение радиоактивным веществом всегда труднее, чем предупредить эту опасность.

6.5 Электробезопасность

Электронасыщенность современного производства формирует электрическую опасность, источником которой могут быть электрические сети, электрифицированное оборудование и инструмент, вычислительная и организационная техника, работающая на электричестве.

Для проведения опытов использовали различные электрооборудования и электроприборы. Процесс модификации пленок проводили под разрядом и с дальнейшим нагреванием при помощи вакуумной установки КВО и вакуумного термошкафа АКТАН ВТШ-К24-250. Для придания протон-проводящих свойств модифицированные образцы подвергали реакции сульфирования при 90⁰С на циркуляционном термостате LOIP LT-100. Просульфированные образцы в дальнейшем подвергали измерению проводимости на системе тестирования топливного элемента.

Правила работы с электрическими приборами в лаборатории:

–Нельзя переносить с места на место включенные в электросеть приборы, а также ремонтировать электрооборудование, находящиеся под током.

–В случае перерыва в подаче тока все электроприборы следует немедленно выключить.

–При работе с легковоспламеняющимися жидкостями (стирол, толуол) допускается применять электронагревательные приборы только с закрытой спиралью с асбестовым покрытием.

–Все электронагревательные приборы должны быть размещены на термоизоляционном материале – асбестовом покрытии, керамических плитках и т.д.

Основными техническими средствами защиты являются защитное заземление и защитное отключение.

Защитное заземление предназначено для устранения опасности поражения электрическим током в случае прикосновения к корпусу и к другим нетоковедущим частям электроустановок, оказавшимся под напряжением вследствие замыкания на корпус и по другим причинам. При этом все металлические нетоковедущие части электроустановок соединяются с землей с помощью заземляющих проводников и заземлителя.

Для заземления оборудования в первую очередь используют естественные заземлители: железобетонные фундаменты, а также расположенные в земле металлические конструкции зданий и сооружений.

Системой защитного отключения называется быстродействующая защита, обеспечивающая автоматическое отключение электроустановки при возникновении в ней опасности пробоя на корпус.

Системы защитного отключения обеспечивают наибольшую электробезопасность при прикосновении к корпусам электроустановок. Но применяются они только в сочетании с защитным заземлением и защитным занулением.

Помещение, в котором проводится работа, относится к группе помещений без повышенной опасности: сухое (влажность воздуха не превышает 75%), не жаркое (температура не превышает 28 °С), токонепроводящими полами, без токопроводящей пыли. Все провода, подводящие напряжение к электрооборудованию, электроизолированы и находятся в заземленной металлической оплетке. Рубильник распределительного щитка имеет пластмассовый кожух. Также имеются отключающие автоматы. Выполнен контур защитного заземления из стальной полосы сечением 30 мм² по периметру помещения. Все электрические приборы в лаборатории заземлены.

6.6 Пожарная и взрывная безопасность

Согласно в зависимости от характеристики используемых в производстве веществ и их количества, по пожарной и взрывной опасности помещения подразделяются на категории А, Б, В, Г, Д. Так как помещение по степени пожаровзрывоопасности относится к категории В, т.е. к помещениям с твердыми сгорающими веществами, необходимо предусмотреть ряд профилактических мероприятий.

Возможные причины загорания:

- неисправность токоведущих частей установок;
- работа с открытой электроаппаратурой;
- короткие замыкания в блоке питания;
- несоблюдение правил пожарной безопасности;
- наличие горючих компонентов: документы, двери, столы, легковоспламеняющиеся жидкости, изоляция кабелей;
- наличие взрывоопасных химических веществ.

При работе с пожароопасными и взрывоопасными химическими веществами необходимо соблюдать следующие правила безопасности:

1. Строго запрещается проводить работы с легко воспламеняющимися веществами вблизи огня.

2. При работе с огнеопасными и взрывоопасными веществами не рекомендуется носить одежду из синтетических материалов. При загорании эти материалы плавятся, значительно повышая степень ожоговых поражений.

3. При работе с органическими растворителями необходимо следить, чтобы они не попадали на одежду или халат. Пропитанная растворителем одежда при воспламенении за несколько секунд может вызвать тяжелые и даже смертельные ожоги.

4. Быть осторожным при высушивании огнеопасных и взрывоопасных веществ. Лучше всего ограничиться высушиванием между листками фильтровальной бумаги на воздухе.

5. Нельзя вещества, являющиеся окислителями, нагревать, растирать, толочь или просто неосторожно смешивать с веществами-восстановителями, так как это может привести к возгоранию или взрыву.

6. Перед использованием сушильного шкафа необходимо убедиться в его исправности и правильности показания термометра. Температуру следует установить с учетом свойств высушиваемого вещества. Другие вещества в это время не должны находиться в сушильном шкафу.

7. Не выливать легковоспламеняющиеся и горючие вещества в канализацию, а собирайте в герметически закрывающуюся тару.

Если случайно прольется легковоспламеняющаяся жидкость, необходимо:

- немедленно погасить в лаборатории все горелки и выключить электрические нагреватели;

- закрыть двери, выключить вентиляцию, открыть все окна и форточки;

- при уборке использовать защитные очки и перчатки;

- пролитую кислоту следует засыпать песком. После уборки песка место, где была разлита кислота, посыпают известью или содой, а затем промывают водой.

- проветривание закончить после полного исчезновения запаха пролитой в лаборатории жидкости.

Успех в ликвидации пожара в химической лаборатории зависит от многих факторов, в том числе от правильно выбранных средств тушения и наличия их в достаточном количестве.

При начальной стадии пожара могут быть эффективно использованы следующие средства пожаротушения: пожарные краны, огнетушители и песок. Данные средства пожаротушения устанавливаются на видном месте с целью легкого обнаружения в случае возникновения пожара.

В качестве средства первичного пожаротушения нашли широкое применение огнетушители, благодаря простому использованию и легкости переноски к очагу пожара.

Огнетушители в свою очередь могут различаться по рабочему веществу, это обусловлено неодинаковой эффективностью пожаротушения разными моделями огнетушителей в зависимости от условий и места возникновения пожара. Углекислотные огнетушители в основном предназначены для тушения электроустановок до 1000В, к таким огнетушителям относятся: ОУ-2А; ОУ-5;

ОУ-8. Порошковый огнетушитель служит для тушения небольших очагов возгорания щелочных металлов и электроустановок, к ним относят: ОПС-6.

ОПС-10. Химический пенный огнетушитель используют для ликвидации возгораний твердых материалов и горючих жидкостей при малых площадях, на практике наибольшее распространение получил огнетушитель ОХП.

Согласно требованиям пожарной безопасности на этаже находится 2 огнетушителя ОП-3, имеется кнопка пожарной сигнализации. Помещение лаборатории оснащены противопожарными средствами: пенными огнетушителями, сухим песком, лопатами, ведрами, гидрантами.

Для безопасной эвакуации в случае пожара, проектирование путей эвакуации строго нормируется для обеспечения оптимального людского потока и высокой скорости эвакуации. К таким мерам можно отнести то, что допустимое расстояние от рабочего места до точки эвакуации в зависимости от категории помещения должно быть минимально возможным, а также должно быть предусмотрено не менее двух эвакуационных выходов.

План эвакуации изображен на рисунке 6.6.

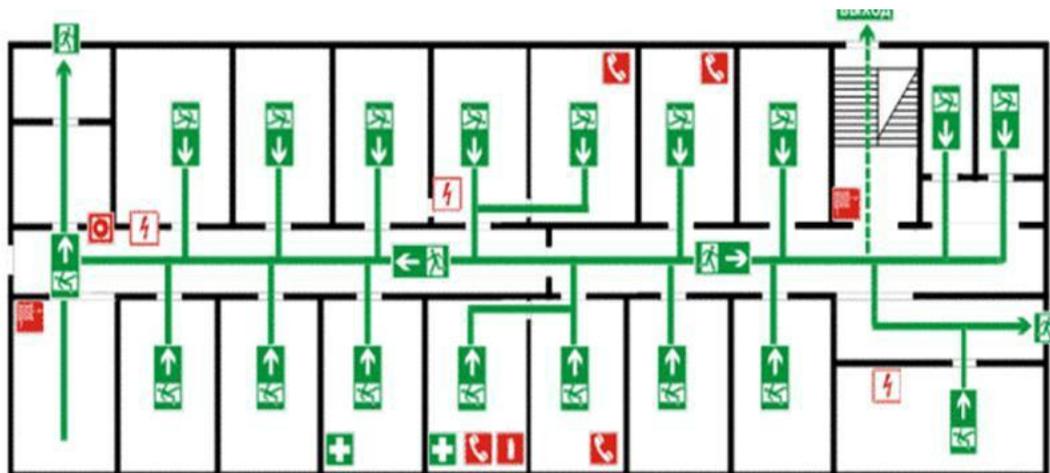


Рисунок 6.6 – План эвакуации

При возникновении аварийной ситуации необходимо:

1. Сообщить руководству (дежурному).
2. Позвонить в соответствующую аварийную службу или МЧС – тел. 112.
3. Принять меры по ликвидации аварии в соответствии.

В целях предупреждения возникновения пожара в лабораториях проводятся следующие мероприятия:

- помещения постоянно содержатся в чистоте и порядке;
- курение разрешено только в специально оборудованных местах, где имеются урны и ванночки с водой; эти места обозначены табличкой “Место для курения”;
- проходы, выходы и лестницы постоянно содержатся в хорошем состоянии, не загромождаются и имеют свободный проход для людей и эвакуации оборудования лабораторий;
- спецодежда обслуживающего персонала хранится в специально предназначенном для нее месте;
- все лаборатории и другие помещения обеспечены первичными средствами пожаротушения;
- работа в лаборатории с легковоспламеняющимися и горючими веществами без наличия проточно-вытяжной вентиляции строго воспрещается.

ВЫВОДЫ

- Получены экспериментальные образцы сульфосодержащих ПОМ на основе ПВДФ полимеров, путем проведения объемного радиационного воздействия высокоэнергетическими ионами водорода, последующими радикальной полимеризаций мономера стирола в матрице мембраны и сульфированием. Разработанный метод позволяет получать ПОМ с обменной емкостью от 2,45 до 3,5 мг-экв/г и протонной проводимостью от 0.019 до 0,027 См/см при 20°C и 75% относительной влажности.
- Получены экспериментальные зависимости влияния кислорода в прививочном мономере стироле на процесс радиационно-химической прививки
- Исследовано влияние растворителя на полимерную матрицу на кинетику и степень прививки стирола в матрицу ПВДФ.
- Установлено, что наибольшая скорость прививки наблюдается в образцах, находящихся в H⁺- форма, перед облучением, выдержанных в толуоле при температуре 80⁰ С, на протяжении 20 минут.
- Показано, что сульфирование концентрированной серной кислотой привитого полистирола при 80°C в течение 18 ч протекает практически количественно.
- Специальные полимерные добавки обеспечивают гидрофильные свойства поверхности мембраны и одновременно снижают адгезию органических загрязнений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования была получена протонообменная мембрана на основе полимерной пленки ПВХДФ, облученной пучком протонов. Радиационно-химическая прививочная полимеризация может рассматриваться как принципиальная возможность получения предельной прививки стирола в пленках ПВХДФ. Привитый данным образом мономер стирол, являющийся допантом, при последующем сульфировании придаёт полимерной матрице протонпроводящие свойства.

Разработан и проанализирован алгоритм процесса модификации ПОМ, создана модель технологического процесса получения ПОМ.

Разработанные в процессе выполнения магистерской диссертации подходы к модифицированию полимера ПВХДФ могут быть использованы для создания нового типа коммерчески доступных ПОМ.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

1. Дюсембекова А. А., Акылтаева А.А., Сохорева В.В. Исследование поверхностных свойств высокомолекулярных мембран на основе радиационно-прививочной полимеризации. // Изотопы: технологии, материалы и применение: материалы III Международной научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов, г. Томск, 19-23 сентября 2016 г. — Томск : Изд-во ТПУ, 2016. — [С. 61]

2. Акылтаева А.А., Токтасынова А.Ж., Сохорева В.В. Влияние ионизирующего излучения частиц протона на изменение протон-проводящих свойств поливинилиденфторида. // X Международная научно-практическая конференция «World science: problems and innovations», г. Пенза, 30 мая 2017 г. — Сборник статей победителей X Международной научно-практической конференции «World science: problems and innovations», Пенза, часть I, с. 82.

3. Токтасынова А.Ж., Акылтаева А.А., Сохорева В.В. Исследование физико-химических свойств модифицированных трековых мембран для разделения модельных растворов. // [Электронный ресурс] // SCI-ARTICLE.RU. 2017. URL: <http://sci-article.ru/> (дата обращения: 22.05.2017).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Bungay PM, Lonsdale HK, Pinho MN (1986) (eds) Synthetic membranes: science, engineering and applications. Reidel, Dordrecht
2. Lemmons RJ (1990) J Power Source 29:251
3. <http://www.pragma-industries.com/>
4. B. Tylkowski, N. Castelao, M. Giamberini, R. GarciaValls, J.A. Reina, T. Gumí, The importance of orientation in proton transport of a polymer film based on an oriented self-organized columnar liquid-crystalline polyether, Materials Science and Engineering: C, 32, 2012, 105-111.
5. J. Park, D. Kim, Effect of cerium/18-crown-6-ether coordination complex OH quencher on the properties of sulfonated poly(ether ether ketone) fuel cell electrolyte membranes, Journal of Membrane Science, 469, 2014, 238-244
6. Y. Okamoto, H. Zhang, F. Mikes, Y. Koike, Z. He, T.C. Merkel, New perfluoro-dioxolane-based membranes for gas separations, Journal of Membrane Science, 471, 2014, 412-419.
7. B. Tylkowski, B. Trusheva, V. Bankova, M. Giamberini, G. Peev, A. Nikolova, Extraction of biologically active compounds from propolis and concentration of extract by nanofiltration, Journal of Membrane Science, 348, 2010, 124-130
8. Q. Fan, K.K. Sirkar, B. Michniak, Iontophoretic transdermal drug delivery system using a conducting polymeric membrane, Journal of Membrane Science, 321, 2008, 240-249.
9. I.H. Tsibranska, B. Tylkowski, Concentration of ethanolic extracts from *Sideritis* ssp. L. by nanofiltration: Comparison of dead-end and cross-flow modes, Food and Bioproducts Processing, 91, 2013, 169-174
10. K. Szymanska, A.I. Zouboulis, D. Zamboulis, Hybrid ozonation–microfiltration system for the treatment of surface water using ceramic membrane, Journal of Membrane Science, 468, 2014, 163-171.

11. I. Tsibranska, B. Tylkowski, R. Kochanov, K. Alipieva, Extraction of biologically active compounds from *Sideritis* ssp. L, Food and Bioproducts Processing, 89, 2011, 273-280.
12. B. Tylkowski, I. Tsibranska, R. Kochanov, G. Peev, M. Giamberini, Concentration of biologically active compounds extracted from *Sideritis* ssp. L. by nanofiltration, Food and Bioproducts Processing, 89, 2011, 307-314.
13. I. Tsibranska, I. Saykova, Combining nanofiltration and other separation methods (review), Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 48, 2013, 333-340.
14. Галлямов М.О. Топливные элементы с полимерной мембраной: Материалы к курсу по основам топливных элементов / М.О. Галлямов, А.Р. Хохлов. – М.: Физический факультет МГУ, 2014. – 72 с.
15. Добровольский, Ю. А. Протонообменные мембраны для водородно-воздушных топливных элементов /Ю. А. Добровольский, Е. В. Волков, А. В. Писарева, Ю. А. Федотов, Д. Ю. Лихачев, А. Л. Русанов// Российский химический журнал. – 2006 . – Т 50, № 6 . – С. 95-104
16. Hickner MA, Ghassemi H, Kim YS, Einsla BR, McGrath JE (2004) Chem Rev 104:4587
17. Nasef, M. M.; Hegazy, E.-S. A. Prog. Polym. Sci. 2004, 29, 499
18. Nasef, M. M. In Membrane Modification: Technology and Applications; Hilal, N., Khayet, M., Wright, C. J., Eds.; CRC Press: New York, 2012.
19. Nasef, M. M.; Güven, O. Prog. Polym. Sci. 2012, 37, 1597.
20. LaConti AB, Hamdan H, McDonald RC (2003) Mechanisms of membrane degradation. In: Vielstich W, Lamm A, Gasteiger H (eds) Handbook of fuel cells: fundamentals, technology, applications, vol 3. Wiley, Chichester, p 647
21. Chen J, Asano M, Yamaki T, Yoshida M (2006) J Mater Sci 41:1289
22. Yamaki T, Tsukada J, Asano M, Katakai R, Yoshida M (2007) J Fuel Cell Sci Technol 4:56
23. Chen J, Septiani U, Asano M, Maekawa Y, Kubota H, Yoshida M (2007) J Appl Polym Sci 103:1966

24. Mitov S, Vogel B, Roduner E, Zhang H, Zhu X, Gogel V, Jörissen L, Hein M, Xing D, Schönberger F, Kerres J (2006) *Fuel Cells* 06:413
25. Gubler L, Scherer GG (2008) Durability of radiation grafted fuel cell membranes. In: Inaba M, Schmidt TJ, Büchi FN (eds) *Proton exchange fuel cells durability*. Springer, New York (in press)
26. Makharia R, Kocha SS, Yu PT, Gittleman C, Miller D, Lewis C, Wagner RT, Gasteiger HA (2006) Abstracts of the 208th meeting of the Electrochemical Society, Los Angeles, 16–21 Oct 2005. 502:1165
27. Gasteiger HA (2005) International conference on solid state ionics, SSI-15, Baden-Baden, Germany, 17–22 July 2005. Oral contribution no 72
28. Gupta B, Büchi FN, Scherer GG (1994) *J Polym Sci A* 32:1931
29. Nasef MM, Saidi H (2003) *J Membr Sci* 216:27
30. Dargaville TR, George GA, Hill DJT, Whittaker AK (2003) *Prog Polym Sci* 28:1355
31. Rager T (2004) *Helv Chim Acta* 87:400
32. Gupta B, Büchi FN, Scherer GG, Chapiro A (1996) *J Membr Sci* 118:231
33. Nasef MM, Saidi H (2003) *J Membr Sci* 216:27
34. Chen J, Asano M, Yamaki T, Yoshida M (2006) *J Appl Polym Sci* 100:4565
35. Ben youcef H, Alkan Gürsel S, Wokaun A, Scherer GG (2008) *J Membr Sci* 311:208
36. Walsby N, Paronen M, Juhanoja J, Sundholm F (2001) *J Appl Polym Sci* 81:1572
37. Paronen M, Sundholm F, Rauhala E, Lehtinen T, Niiemi S (1997) *J Mater Chem* 7:2401
38. Аксёнов В.И., Беликов В.А., Головина Н.А., Зиборова В.П., Ряховский В.С., Соколова А.Д. Патент №2229472 - Способ очистки стирола от ингибитора и влаги
39. Кабанов В.Я., Кудрявцев В.Н. Модифицирование полимеров путем радиационной прививочной полимеризации (современное состояние, тенденция

развития). // Химия высоких энергий, 2003.– Т.37.– №1.– С.3–7

40. Дюсембекова А. А., Акылтаева А.А., Сохорева В.В. Исследование поверхностных свойств высокомолекулярных мембран на основе радиационно-прививочной полимеризации. // Изотопы: технологии, материалы и применение: материалы III Международной научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов, г. Томск, 19-23 сентября 2016 г. — Томск : Изд-во ТПУ, 2016. — [С. 61]

41. ГОСТ 12.0.003-74 «Система стандартов безопасности труда. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация»

42. ГОСТ 12.1.007-76 «Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности».

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Investigation of the filler effect on the change in the proton-conducting properties of radiation-modified PVDF

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0AM5A	Акылтаева Айгерим Аскарровна		

Консультант кафедры Технической физики:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Новоселов И.Ю.			

Консультант – лингвист кафедры ИЯ ФТИ:

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

ABBREVIATIONS

DG - degree of grafting

DMFC - direct methanol fuel cells

DVB - divinylbenzene

HDPE - high density polyethylene

PEM - proton exchange membrane

PS - polystyrene

PTFE - poly(tetrafluoroethylene)

PVDF - poly(vinylidene fluoride)

TMA - trimethylamine

Keywords: polymer electrolyte fuel cell, proton exchange membrane, radiation grafting, additives, crosslinking, sulfonation.

Abstract

The purpose of the study to improve the kinetics of styrene monomer accumulation in polyvinylidene fluoride films with radiation-chemical grafting of styrene monomer is presented. It is proved that the degree of grafting depends on the absorbed dose of helium ions, temperature and composition of the grafting solution.

Introduction

Membrane science and technology is the fascinating world of polymers, which extends from separation science and bioreactors to environmental care and electrochemistry. The attraction of membranes lies in their energy-efficient processes combined with their low cost separation, as compared to conventional techniques. The versatile nature of membranes has made their application areas grow enormously. Membranes with different shapes and chemical designs are available, which makes them suitable for processes such as nanofiltration, reverse osmosis, pervaporation, bioreactors, dialysis, electrodialysis, electrolysis, and fuel cells. Membranes have generated considerable interest as solid polymer electrolytes in fuel cells, which have been identified as a promising source of power for stationary and portable applications. The fuel cell offers several advantages in terms of the high power densities and having water as a by-product, which makes it an eco-friendly alternative for energy production. The membrane in a fuel cell offers support structure for the electrodes and allows proton transport across its matrix from anode to cathode. The fuel cell requires a proton exchange membrane that shows good mechanical strength, high chemical stability, and appropriate ionic conductivity (e.g., $>10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$). In the current state of technology, perfluorinated membrane materials such as Nafion (DuPont, USA), Flemion (Asahi Glass, Japan), and Aciplex (Asahi Kasei, Japan) are used predominantly in polymer electrolyte fuel cells, due to their attractive conductivity and chemical stability. However, for market introduction of fuel cell products, cost-competitive membrane technology has to be developed.

The development of proton-exchange membranes for fuel cells has generated global interest in order to have a potential source of power for stationary and portable

applications. The membrane is the heart of a fuel cell and the performance of a fuel cell depends largely on the physico-chemical nature of the membrane and its stability in the hostile environment of hydrogen and oxygen at elevated temperatures. Efforts are being made to develop membranes that are similar to commercial Nafion membranes in performance and are available at an affordable price. The radiation grafting of styrene and its derivatives onto existing polymer films and subsequent sulfonation of the grafted films has been an attractive route for developing these membranes with required chemistry and properties. The process of radiation grafting offers enormous possibilities for design of the polymer architecture by careful variation of the irradiation and the grafting conditions. A wide range of crosslinkers are available, which introduce stability to the membrane during its operation in fuel cells. Crosslinking of the base polymer prior to grafting has also been an attractive means of obtaining membranes with better performance. A systematic presentation is made of the grafting process into different polymers, the physical properties of the resultant membranes, and the fuel cell application of these membranes.

Chapter 1 Fuel cells

1.1 Basic principles of fuel cells

Basically, a FC is a device that converts directly the chemical energy stored in gaseous molecules of fuel and oxidant into electrical energy. When the fuel is hydrogen the only by-products are pure water and heat. The overall process is the reverse of water electrolysis. In electrolysis, an electric current applied to water produces hydrogen and oxygen; by reversing the process, hydrogen and oxygen are combined to produce electricity and water (and heat).

A fuel cell can be seen with profit as a “chemical factory” that continuously transforms fuel energy into electricity as long as fuel is supplied. However, unlike internal combustion engines that can be regarded as factories as well, fuel cells rely on an electrochemical reaction involving the fuel, and not on its combustion.

During combustion, molecular hydrogen and oxygen bonds are broken and electrons reconfigure into molecular water bonds at a picosecond length scale. There is no possible way to “catch up” these free electrons and the net energy difference between molecular bonds in products vs. reactants can only be recovered in the most degraded form of energy, i.e. heat. A Carnot cycle involving the transformation of heat into mechanical and electrical energy is then involved in conventional methods for generating electricity: these successive steps of transformation of energy severely limit the overall efficiency of the process (which is by definition the product of the efficiency of the different steps).

In a fuel cell, the direct conversion of the chemical energy of covalent bonds into electrical energy is made possible through the spatial separation of the hydrogen and oxygen reactants by the electrolyte also called the “separator”. The electron transfer necessary to complete the bonding reconfiguration into water molecules occurs over a much longer length scale. This allows direct collection of electrons as a current in fuel cells and leads to fuel efficiencies two to three times higher than in internal combustion engines (depending on the fuel cell technology).

Unlike batteries, there is no chemical transformation of any component of the fuel cell device during operation and it can generate power without recharging, as long as it is being fed with fuel.

The unit fuel cell structure called the membrane electrode assembly (MEA) typically consists of an electrolyte in contact on its both sides with two electrodes, one negative electrode (anode) and one positive electrode (cathode). Fuel is continuously fed to the anode side and oxidant is continuously fed to the cathode side (figure 1).

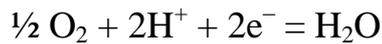
Fuel cell reactants are classified as fuels and oxidants on the basis on their electron donor and electron acceptor properties. Fuels include pure hydrogen and hydrogen-containing gases, e.g. methanol, hydrazine, natural gas, gasoline, biogas, diesel, etc. Oxidants mainly include pure oxygen and oxygen-containing gases e.g. air, or halogens e.g. chlorine.

In the most straightforward case, i.e. the hydrogen fuel cell the combustion of hydrogen into water is split into two electrochemical reactions occurring at the anode and cathode, respectively, which are termed as the two half-cell reactions:

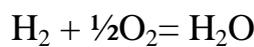
Hydrogen oxidation reaction (HOR) at the anode:



Oxygen reduction reaction (ORR) at the cathode:



Combination of the two half-cell reactions gives the overall combustion reaction:



In any fuel cell configuration, the role of the electrolyte is crucial because it must insulate the two half-cell reactions electrically in a strict sense, while allowing the ionic passage of protons produced at the anode to the cathode side where they will combine and form a molecule of water. Hence, electrolytes are both proton conductors and electric insulators.

The catalyst on the anode accelerates the oxidation of hydrogen molecules into hydrogen ions (H^+) and electrons. Hydrogen ions (protons) migrate through the membrane to the cathode, where the cathode catalyst causes the formation of water from a combination of protons, electrons and oxygen.

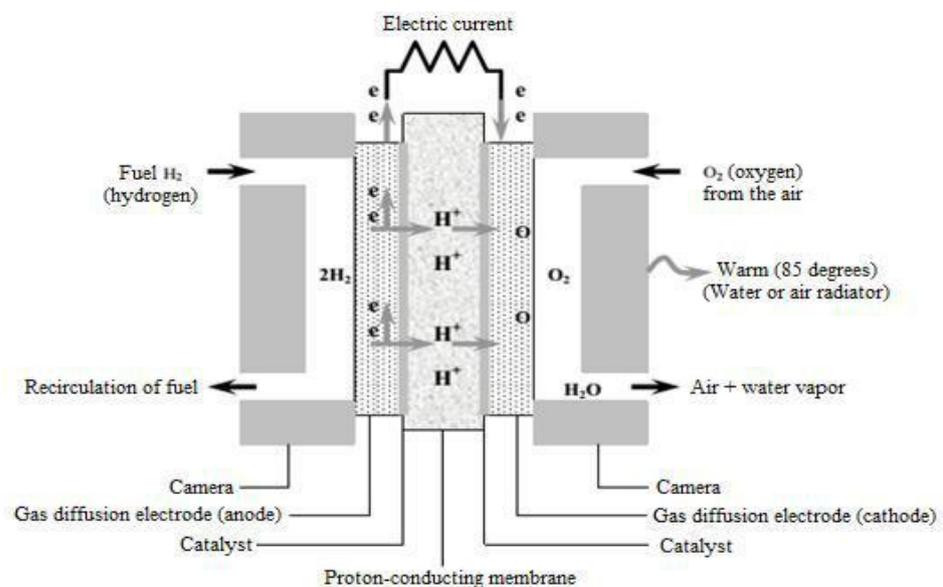
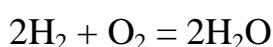


Figure 1 – Principle of operation of a fuel cell

1.2 Members of the fuel cell family

All the devices that we call fuel cells can be included in a single family of technologies: each one is characterized by the **type of electrolyte** used and thus, by the operating temperature allowing proper proton transport. They all rely on the **direct electrochemical conversion** of the chemical energy contained in the fuel into electrical energy without an intermediate heat cycle. Even though the electrode half-cell reactions may differ from one type to another due to a different fuel or “hydrogen carrier”, the overall reaction is unchanged:



Plus, the basic configuration of a single fuel cell is always composed of an ionic conductor separating two electronic conductors, whatever the specific materials constituting these different parts and the exact running conditions. The fuel is always oxidized at the **anode** and simultaneously, the oxidant is always reduced at the **cathode** leading to the formation of water and heat side-product without other emissions (when hydrogen is the fuel source). The operating temperature is determined by the temperature range at which the conductivity of the **electrolyte** used is sufficient for the transport of protons without losses, and its mechanical resistance is optimum. Low temperature fuel cells typically operate below 200°C whereas high temperature fuel cells operate above 600°C. In the intermediate temperature range, no fuel cells systems do exist yet due to a lack of suitable electrolytes.

Let us now examine the different members of the family with their main characteristics, advantages and weaknesses, fields of applications. They have been classified from low- to high-temperature fuel cells.

1.3 The Proton Exchange Membrane Fuel Cell

How does a PEMFC work?

Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs) or Polymer Electrolyte Fuel Cells (PEFCs) are low-temperature fuel cells that can operate between 50 and 90°C. They are currently characterised by the use of a thin, proton-conducting polymer membrane as the **electrolyte** and of platinum supported on high surface-area carbon black particles as the **electrodes**. Within the PEM fuel cell membrane-electrode assembly, hydrogen molecules (from either pure or reformed hydrogen source) are supplied at the anode side through flow channels and split into hydrogen protons and electrons (1). Once formed, protons are hydrated by a water molecule and transported in the form of hydronium ions H_3O^+ from the **anode** to the **cathode** across the membrane while the electrons are pushed to an external circuit through the gas diffusion layer and bipolar plates in order to produce electricity. Oxygen (mostly from air) supplied at the cathode side through flow channels, then reacts with the protons on the catalyst to produce water (2). Overall, the reaction is simply the electrochemical combination of oxygen and hydrogen to form water molecules (3).



Both anodic and cathodic reactions can be catalyzed by platinum. While hydrogen oxidation reaction (HOR) over Pt is intrinsically very fast, oxidation reduction reaction (ORR) over Pt is very slow. The voltage loss at the anode under practical current densities such as 0.4 A/cm² is about 10 mV and at the cathode is over 400 mV. Due to these kinetic limitations, energy lost is released as waste heat and the reaction is exothermic: cogenerated heat can be used outside the fuel cell in combined heat and power (CHP) units.

Perfluorosulfonic ionomers like the Nafion® membrane developed by DuPont since the 1970s are the standard membranes in PEMFCs due to their high proton conductivity below 100°C and remarkable mechanical and electrochemical stability under fuel cell conditions. The molecular structure of **Nafion®** consists of polytetrafluoroethylene (PTFE) $-(\text{CF}_2)_n-$ as the backbone and perfluorosulfonic acid

$-(CF_2)_m-SO_3H$ as pendant side chains. Similar membranes are produced by W.C. Gore (Primea®, Gore-Select®) and Asahi (Aciplex®, Flemion®). Thickness has been progressively reduced from 175 μm (Nafion® 115) to 25 μm (Nafion® 111) and even down to 18 μm for PTFE-reinforced membranes (Gore-Select®) in order to improve water transport and as a consequence, fuel cell performance.

The coexistence of a fluorocarbon backbone and sulfonate sites provides a unique structure when the polymer is hydrated: the fluorocarbon is hydrophobic while fluorosulfonic acids are typically superacids, and thus highly ionic and hydrophilic. In this type of **electrolyte**, proton conduction is made possible by the presence of water inserted in the hydrophilic regions: protons can cross the membrane via these microphase pathways.

Chapter 2. Materials and methods of modification

2.1. The choice of the source material

PVDF (polyvinylidene fluoride) - a partially fluorinated polymer that is different from other fluoropolymers, most high strength properties and hardness. There are also foreign brands of film of PVDF – Solef™, Kynar™, KF-Polymer™, in Russia - fluoropolymer teflon-2E, fluoropolymer teflon-2M.

PVDF is a very clean polymer. Unlike other plastics, it does not contain residues of the catalyst system, thermal and UV stabilizers, lubricants, plasticizers, flame retardants. Taking into account such is heavily based the use of products of PVDF in the production of highly pure substances, deionized water (with conductivity of $\sim 0.055 \mu S$), as well as in semiconductor and pharmaceutical industries.

PVDF is resistant to UV light. It contains large amounts of fluoride, and the bond between carbon atoms and a strongly electronegative fluorine atoms is extremely strong (the dissociation energy of 480 kJ/mol). Therefore, PVDF is excellent resists UV radiation, is subjected to ultraviolet sterilization (disinfection of water) or used for the production of ageless ropes, ladders, coatings, etc.

Feature of PVDF is the solubility in certain solvents. It is able to swell and dissolve in aprotic solvents, such as, for example, styrene, acetone, dimethylformamide, dimethylacetamide.

The advantages of PVDF:

- A wide range of operating temperatures;
- High thermal stability;
- Very good chemical resistance at elevated temperatures;
- Good resistance to UV and gamma radiations;
- The purity of the material and the absence of technological additives;
- The surface quality is very good;
- Low coefficient of friction;
- Excellent resistance to abrasive wear;
- Good physical-mechanical properties;
- Fire safety;
- Physiological inertia;
- Manufacturability and ease of processing, including from the melt.

2.2 Additives

The influence of additives such as acids to the grafting systems has been explored for achieving higher graft levels. The addition of sulfuric acid has been found to be effective in enhancing the DG of acrylic acid onto FEP and polyethylene films. Styrene grafting onto polyethylene films has also been observed to increase significantly in the presence of acids. However, there are contradicting reports where no influence of organic and inorganic acids was observed on the grafting of styrene into PTFE, PFA, and FEP films. Different hypotheses have been postulated for the enhancement of the grafting but until today an exact mechanism of grafting in such systems has not been proposed.

2.3 Crosslinking

Crosslinkers are used in conjunction with the monomer to achieve certain desirable properties in the grafted membranes. The use of a crosslinker in the grafting medium has been investigated by different workers to obtain membranes that have improved stability in fuel cells. Lower graft levels are achieved as the crosslinker content in the grafting medium increases. This may be because the grafting starts at the film surface. In the presence of crosslinker, the very first polystyrene-grafted chains become crosslinked.

As a result, the mobility of chains is drastically lowered as compared to the crosslinker-free grafting reaction. Consequently, monomer diffusion to the grafting sites within the films is reduced. The higher the crosslinker content, the greater will be the crosslinking density of the grafted chains, which will hinder the monomer diffusion more and more, leading to comparatively low DG. However, it has been observed that crosslinkers may increase or decrease the grafting yield depending on their concentration. At lower crosslinker concentration, the increased DG was attributed to enhanced branching re-actions. At higher crosslinker concentration, on the other hand, a network structure was formed, which caused suppression in the swelling of the graft and an increase in viscosity of the grafting solution. This further resulted in a decrease of diffusion and in availability of the monomer and, consequently, the grafting yield was lower. These observations are well supported by the investigations of Rager on styrene grafting onto FEP films. There was an initial rise in graft level for low a level of DVB content in the grafting medium and therefore the grafting decreased considerably. This has been attributed to the polyfunctional nature of the crosslinker.

The addition of crosslinking agents affects the kinetics of the grafting reaction. The addition of DVB decreased the initial rate of grafting and the limiting DG. This is evident from the lower rates of grafting in crosslinked systems than in uncrosslinked ones. The rate of grafting for a crosslinker-free FEP–polystyrene system decreases from 3.6% per hour down to 2.2% and 1.4% per hour for 2 and 4%

DVB content, respectively. However, much higher values have been reported for the grafting of styrene/DVB onto PFA films using simultaneous radiation grafting, which may be attributed to the difference in the base matrix and the radiation dose rate. It was reported that the addition of DVB caused a significant decrease in the DG as a function of the DVB concentration for styrene grafting into PFA and ETFE base films.

The graft variation with the *N,N*-methylene-bis-acrylamide as the cross-linker for grafting onto ETFE and FEP is quite different. The grafting in fact did not show any specific trend with the increase in the crosslinker content.

The concept of double crosslinking has been examined previously by the use of DVB and triallylcyanurate (TAC) together for radiation grafting of styrene into FEP. It was reported that TAC yielded improved mechanical properties and ionic conductivity. Although it was found that TAC had a favorable promoting influence on the grafting kinetics, spectroscopic measurements failed to positively indicate that TAC was incorporated into grafted films and membranes. Later, it was determined that TAC acted primarily as a graft-promoting additive rather than as a crosslinker.

The degree of crosslinking in the grafted film was found to be different from the composition of the grafting solution for FEP-based radiation grafted films due to the different reactivity and diffusion coefficients of styrene and DVB in the film during the grafting process. It was observed that an increase in the degree of crosslinking decreases the membrane thickness, which means that crosslinking increases the structural density of the membranes.

Originating from the concept of crosslinking of fluoropolymers under irradiation at elevated temperature, grafting has been accomplished onto the crosslinked matrix so that the grafting-induced deterioration of mechanical properties may be compensated. As discussed in the preceding section, the crosslinking of PTFE is achieved in the molten state at a temperature of 340°C. Surprisingly, the precrosslinked films (prepared under gamma irradiation doses of 60–320 kGy), lead to much higher polystyrene graft levels than the virgin one as given in. Such behavior is the result of two different factors operating in the system: the availability of the

amorphous area, and the radical site generation. It has been an established fact that grafting takes place predominantly within the amorphous region and on the crystal surfaces. The crystalline regions are impermeable structures and do not allow monomer diffusion and subsequent grafting with the radicals trapped within the crystallites. Therefore, any process that leads to a decrease in the crystallinity would be expected to enhance the grafting

The precrosslinking of a polymer is an innovative approach to restoring mechanical strength. However, a proper monitoring of the precrosslinking dose has to be carried out to achieve reasonable graft levels. It is obvious that a precrosslinking dose that is too high may not bring about high graft levels. It is observed that grafting enhances significantly with increasing dose but only up to a range of 50–500 kGy. Any further dose increase leads to loss in the grafting levels and very little grafting is obtained for film crosslinked at a dose of 2 MGy. This is because of the fact that the grafting ability of the polymer matrix is severely affected. The matrix is highly crosslinked to such an extent that the mobility of the molecular chains is suppressed. A crosslinked matrix may lead to lower diffusion of the monomer within the matrix and hence would have an adverse effect on graft propagation. However, it seems that the availability of the more amorphous region, along with the higher availability of radical sites, overpowers the impact of slow monomer diffusion. The temperature also has significant impact on the grafting reaction. An increase in the temperature brings about lower graft levels for films crosslinked at different doses. Here, the mobility of the growing chains at higher temperature increases to an extent that the bimolecular termination of chains is facilitated. The termination of the primary radicals would also be a dominant reaction and would contribute to the lower graft levels.

2.4 Sulfonation

Sulfonation is the final step for the preparation of polystyrene-based membranes for fuel cell applications. In this reaction a sulfonic acid group is added to

the aromatic ring by electrophilic substitution. Sulfonation can be performed by several agents such as sulfuric acid, sulfur trioxide, sulfonyl chloride, acetyl sulfate, and chlorosulfonic acid.

Sulfonation conditions have a significant effect on membrane properties including ion exchange capacity, water uptake, and conductivity. Walsby et al demonstrated that the reaction time, concentration of the sulfonating agent, and reaction temperature have a considerable effect on sulfonation with chlorosulfonic acid. The authors reported that the sulfonation reaction proceeds by a front mechanism, that the grafts at the surface are sulfonated first, and that the rate of reaction depends on the diffusion of sulfonating agent within the membrane. An increase in the concentration of the sulfonating agent and in reaction temperature facilitates the reaction; however, side reactions, which cause a decrease in ion exchange capacity (IEC), water up-take, and proton conductivity, are favored at these conditions. This indicates that, although the use of harsher sulfonation conditions offers advantages in terms of speed of the sulfonation process and oxidative stability, the IEC, water uptake, and proton conductivity are decreased and the membrane becomes more brittle. Paronen et al. emphasized that the rate of sulfonation increased with short sulfonation time, because with longer sulfonation time the hydrophilicity in the sulfonated regions governs the rate of sulfonation.

Sulfonation of FEP- and ETFE-based grafted films at PSI was performed by using 30% chlorosulfonic acid in dichloromethane (at 95 °C, 5 h) and membranes with reasonably good sulfonic acid content have been observed. Sulfonation conditions almost identical to those used at PSI have been used by others for the sulfonation of PFA-g-polystyrene films, i.e., a mixture of chloro-sulfonic acid and 1,1,2,2-tetrachloroethane (30:70 v/v, 90°C, 5h) . Phadnis et al. [8] performed the sulfonation of styrene–acrylic acid grafted FEP films in concentrated sulfuric acid (at room temperature). Concentrated sulfuric acid and refluxing under nitrogen (at 95°C) has been used for PVDF-g-polystyrene films. The attempts to sulfonate PVDF-g-polystyrene films in concentrated sulfuric acid at temperatures between 21 and 95°C and in acetyl sulfate /dichloroethane solutions at 50°C yielded low degrees of

sulfonation, and the sulfonation was mainly restricted to the surface. This may be due to the insufficient reactivity of these sulfonating agents. In addition, sulfuric acid may not be able to penetrate into the hydrophobic matrix.

The number of sulfonic acid groups in the membrane increases with the increase in the DG. At higher styrene concentrations more benzene rings are in contact with sulfonic acid groups, which results in more sulfonic acid groups in the membrane. However, the efficiency of the sulfonation reaction depends to large extent on whether or not the membrane is grafted through its thickness. If the samples contained a core of ungrafted parts, sulfonation was incomplete at room temperature due to insufficient swelling of the samples and the difficulty of diffusion of the sulfonating agent. It was observed that full sulfonation of surface grafted samples can be achieved at higher temperatures.