

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

Школа Инженерная школа ядерных технологий
Направление подготовки 16.04.01 «Техническая физика»
Отделение школы Научно-образовательный центр им. Б.П. Вейнберга

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Формирование протонно-проводящих свойств в полипропиленовых пленках и исследование их физико-химических свойств

УДК 539.216.2:678.742.3:539.125.4

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОДМ61	Максимов Кирилл Алексеевич		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ст. науч. сотр. НЛ ИАТ ИЯТШ	Сохорева В.В.			

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН ШБИП	Меньшикова Е.В.	к.ф.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

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

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Руководитель НОЦ Б.П. Вейнберга	Кривобоков В.П.	д.ф.-м.н., профессор		

Томск – 2018 г.

**Результаты обучения магистров
направления 16.04.01 «Техническая физика»
(профиль «Пучковые и плазменные технологии»)**

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)	Требования ФГОС, критериев и/или заинтересованных сторон
<i>Профессиональные компетенции</i>		
Р1	Демонстрировать и использовать теоретические и практические знания фундаментальных и прикладных наук, составляющих основу современной технической физики, вскрывать физическую сущность проблем, возникающих при проектировании и реализации радиационных и плазменных технологий.	Требования ФГОС (ОПК-2). Критерий 5 АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
Р2	Профессионально эксплуатировать современное научное и технологическое оборудование и приборы в процессе создания и реализации радиационных и плазменных технологий	Требования ФГОС (ОПК-1). Критерий 5 АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
Р3	Заниматься научно-исследовательской деятельностью в различных отраслях технической физики, связанных с современными радиационными и пучково-плазменными технологиями, критически анализировать современные проблемы, ставить задачи и разрабатывать программу исследований, выбирать адекватные методы решения задач, интерпретировать, представлять и применять полученные результаты	Требования ФГОС (ОПК-5, ПК-5, ПК- 8). Критерий 5 АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
Р4	Самостоятельно выполнять физико-технические научные исследования для прогнозирования результатов воздействия различных радиационных и плазменных потоков на вещество, а также оптимизации параметров радиационных и пучково-плазменных технологий, с использованием современных физико-математических методов, стандартных и специально разработанных инструментальных и программных средств.	Требования ФГОС (ПК-6, 7). Критерий 5 АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
Р5	Разрабатывать и оптимизировать современные пучковые и плазменные технологии с учетом экономических и экологических требований, проводить наладку и испытания технологических установок и аналитического оборудования, решать прикладные инженерно-технические и технико-экономические задачи с помощью пакетов прикладных программ.	Требования ФГОС (ПК-12,13,14). Критерий 5 АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
Р6	Участвовать в проектно-конструкторской деятельности, формулировать технические задания, составлять техническую документацию, разрабатывать и использовать средства автоматизации, анализировать варианты проектных, конструкторских и технологических решений, разрабатывать проекты и проектную документацию для создания оборудования, реализующего пучковые и плазменные технологии.	Требования ФГОС (ПК-15, 16). Критерий 5 АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)	Требования ФГОС, критериев и/или заинтересованных сторон
P7	Заниматься научно-педагогической деятельностью в области технической физики, участвовать в разработке программ учебных дисциплин, проводить учебные занятия, обеспечивать практическую и научно-исследовательскую работу обучающихся, применять и разрабатывать новые образовательные технологии	Требования ФГОС (ПК-9, 10, 11). Критерий 5 АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P8	Заниматься организационно-управленческой деятельностью, владеть приемами и методами работы с персоналом, находить оптимальные решения при реализации технологий и создании продукции, управлять программами освоения новой продукции и технологий.	Требования ФГОС (ПК-17, 18, 19). Критерий 5 АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P9	Осуществлять научно-инновационную деятельность, анализировать и систематизировать научно-техническую информацию, передовой отечественный и зарубежный опыт в области радиационных и пучково-плазменных технологий, внедрять новые наукоемкие технологии, готовить документы по защите интеллектуальной собственности, разрабатывать планы и программы организации инновационной деятельности, осуществлять технико-экономическое обоснование инновационных проектов.	Требования ФГОС (ПК-1, 2, 3, 4). Критерий 5 АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
Универсальные компетенции		
P10	Развивать свой интеллектуальный и общекультурный уровень, в течение всей жизни самостоятельно обучаться новым методам исследований, пополнять свои знания в области современной технической физики и смежных наук, расширять и углублять свое научное мировоззрение.	Требования ФГОС (ОК-1, 2, 6). Критерий 5 АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P11	Активно общаться в научной, производственной и социально-общественной сферах деятельности, свободно и грамотно пользоваться русским и иностранными языками как средством делового общения	Требования ФГОС (ОК-3, ОПК - 4). Критерий 5 АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P12	Участвовать в организации научно-исследовательских и научно-производственных работ, проявлять инициативу, брать на себя всю полноту ответственности, уметь находить творческие, нестандартные решения профессиональных и социальных задач.	Требования ФГОС (ОК-4, 5, ОПК-3). Критерий 5 АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI

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

Школа Инженерная школа ядерных технологий
Направление подготовки 16.04.01 «Техническая физика»
Отделение школы Научно-образовательный центр им. Б.П. Вейнберга

УТВЕРЖДАЮ:
Руководитель ООП

(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

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

Студенту:

Группа	ФИО
ОДМ61	Максимову Кириллу Алексеевичу

Тема работы:

Формирование протоно-проводящих свойств в полипропиленовых пленках и исследование их физико-химических свойств	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	

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

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	1) Полимерные пленки (полипропилен, поливинилденфторид, политетрафторэтилен). 2) Мономер стирол. 3) Изопропанол. 4) Серная кислота. 5) Ускоритель альфа-частиц – Циклотрон Р-7М. 6) Программа расчета LISE++. 7) Жидкостной термостат. 8) Перистальтический насос. 9) Программа расчета протонной проводимости SmartManager
Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	1) Обзор литературы по разделам: топливные элементы для водородной энергетики; протонообменные полимерные мембраны для топливных элементов; современные полимерные материалы для электролитов в топливных элементах; методы формирования

	<p>протонопроводящих свойств в полимерных материалах.</p> <p>2) Формирование цели исследований и постановка задач для создания протонообменных мембран на основе коммерчески доступных полимерных пленок.</p> <p>3) Исследование свойств протонообменных мембран, синтезированных радиационно-химическим методом и сравнение полученных результатов с коммерческими мембранами Nafion.</p> <p>4) Экономический расчет.</p> <p>5) Охрана труда и техника безопасности.</p> <p>6) Выводы и заключение по проделанной работе.</p>
Перечень графического материала	<ol style="list-style-type: none"> 1) Титульный лист. 2) Актуальность работы. 3) Цель и задачи. 4) Положения, выносимые на защиту. 5) Методы исследования. 6) Получения полимерных мембран. 7) Схема эксперимента. 8) Взаимодействие излучения с полимером. 9) Спектрофотометрия. 10) Полимеризация мономера. 11) Графики зависимостей степени прививки от различных параметров. 12) Привитые полимеры. 13) Сульфирование. 14) Полимерные мембраны. 15) Протонная проводимость. 16) Характеристики синтезированных ПОМ. 17) Заключение.
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы	
Раздел	Консультант
Основная часть	Сохорева Валентина Викторовна
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.	Меньшикова Екатерина Валентиновна
Социальная ответственность	Гоголева Татьяна Сергеевна
Английская часть	Кабрышева Оксана Павловна
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:	
Введение	
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ МОДИФИКАЦИИ	

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

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ст.науч.сотр. НЛ ИАТ ИЯТШ	Сохорева В.В.			

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОДМ61	Максимов Кирилл Алексеевич		

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

Студенту:

Группа	ФИО
ОДМ61	Максимову К.А.

Школа	ИЯТШ	Отделение школы (НОЦ)	Б.П.Вейнберга
Уровень образования	магистрант	Направление/специальность	16.04.01 «Техническая физика»

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

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

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

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

Перечень графического материала

1. *Оценка конкурентоспособности технических решений*
2. *Матрица SWOT*
3. *График проведения и бюджет НТИ*
4. *Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НТИ*
5. *Потенциальные риски*

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН ШБИП	Меньшикова Е.В.	к.ф.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОДМ61	Максимов К.А.		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
ОДМ61	Максимов Кирилл Алексеевич

Школа	ИЯТШ	НОЦ	Б.П. Веніберга
Уровень образования	магистрант	Направление/специальность	16.04.01 «Техническая физика»

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

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

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<p>1. Анализ выявленных вредных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности:</p>	<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).
<p>2. Анализ выявленных опасных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности:</p>	<ul style="list-style-type: none"> – электробезопасность (в т.ч. статическое электричество, средства защиты); – пожаровзрывобезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения). – радиационная безопасность; – химическая безопасность.

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

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент ОЯТЦ ИЯТШ	Гоголева Татьяна Сергеевна	к.ф.-м.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОДМ61	Максимов Кирилл Алексеевич		

РЕФЕРАТ

Магистерская диссертация состоит из 118 страниц, 30 рисунков, 32 таблиц, 46 источников и одного приложения.

Ключевые слова: полимерный электролит, протонообменная мембрана, полимер, прививочная полимеризация, сульфирование, радиационно-химическая модификация.

Объектом исследования являются коммерческие полимерные пленки ПП, ПВХФ и ПТФЭ.

Целью исследования является получение новых протоно-обменных мембран протон-проводящей путем модифицирования дешевых и общедоступных полимеров радиационно-химическим методом. Отличительной особенностью метода от подобных является использование высокоэнергетическими ионов гелия-4.

Были поставлены следующие задачи:

- Разработать технологию РХ-модифицирования, включающую в себя облучение полимеров высокоэнергетическими ионами гелия-4 с последующей термической полимеризацией мономера в матрице полимера с последующим сульфированием полученного полимерного композита.
- Получение протонообменных мембран (ПОМ) с высокими показателями проводимости и стабильными физико-химическими и механическими характеристиками.

Была разработана технология получения ПОМ на базе полимера ПВХФ методом радиационно-химической модификации в три основных этапа:

1. Облучение высокоэнергетическими ионами гелия-4 ($E = 28 \text{ МэВ}$).
2. Прививочная полимеризация мономера стирола к матрице полимера.
3. Сульфирование в серной кислоте H_2SO_4 (78%).

Полученные в ходе исследования мембраны могут применяться в качестве электролита топливного элемента.

Список сокращений и обозначений

ВЭ – водородная энергетика;

ТЭ – топливный элемент;

ТПТЭ – твердополимерный топливный элемент;

ПСТЭ – прямой спиртовой топливный элемент;

ПП – полипропилен;

ПВДФ – поливинилиденфторид;

ПТФЭ – политетрафторэтилен;

ПОМ – протонообменная мембрана;

РХМ – радиационно-химическая модификация;

ПБИ – полибензимидазол;

СПЭЭК – сульфированный полиэфир-эфиркетон

МЭБ – мембранно-электродный блок;

ОЕ – обменная емкость;

ЭИС – электрохимическая импедансная спектроскопия.

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	13
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	16
1.1 Топливный элемент.....	16
1.2 Типы топливных элементов.....	18
1.3 Полимерные мембраны.....	20
1.3.1 Требования к полимерным материалам.....	21
1.3.2 Современные материалы для ПОМ.....	21
1.4 Прямые спиртовые топливные элементы.....	24
1.5 Синтез протонообменных мембран.....	27
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ МОДИФИЦИРОВАНИЯ.....	30
2.1 Материалы для протонообменных мембран.....	33
2.2 Радиационное воздействие на полимеры.....	35
2.3 Прививочная полимеризация.....	37
2.4 Сульфирование.....	38
ГЛАВА 3 ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	39
3.1 Оборудование для РХ модификации.....	39
3.1.1 Циклотрон Р-7М.....	39
3.1.2 Установка для процесса прививочной полимеризации.....	40
3.1.3 Установка для процесса сульфирования.....	42
3.2 Методы исследования ПОМ.....	43
3.2.1 Спектрофотометрия.....	43
3.2.2 Титрование.....	44
3.2.3 Импедансная спектроскопия.....	45
ГЛАВА 4 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.....	47
4.1 Расчет поглощенной дозы.....	47
4.2 Степень сорбирования стирола в матрицу базового полимера.....	51
4.3 Сульфирование полимер-полисторолов.....	56
4.4 Определение протонной проводимости.....	57
ГЛАВА 5 ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ.....	62

5.1	Предпроектный анализ	62
5.1.1	Потенциальные потребители результатов исследования	62
5.1.2	Анализ конкурентных технических решений	63
5.1.3	SWOT-анализ.....	64
5.1.4	Оценка готовности проекта к коммерциализации.....	66
5.1.5	Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования.....	67
5.2	Инициация проекта	67
5.3	Планирование управления научно-техническим проектом.....	70
5.3.1	План проекта.....	70
5.3.2	Бюджет научного исследования	70
5.3.3	Реестр рисков проекта	75
5.4	Оценка сравнительной эффективности исследования	76
ГЛАВА 6 СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ		79
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 установке и ПЭВМ	81
6.2.1	Организация мероприятий	81
6.2.2	Требования к ПЭВМ и организация работы	82
6.2.3	Условия безопасной работы.....	84
6.3	Радиационная безопасность	86
6.4	Электромагнитные излучения радиочастотного диапазона	89
6.5	Работа с химическими веществами.....	91
6.6	Электробезопасность	93
6.7	Пожарная и взрывная безопасность.....	94
ВЫВОДЫ.....		98
ЗАКЛЮЧЕНИЕ		100
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ		101
Приложение 1		106

ВВЕДЕНИЕ

Развитие человека и технологии напрямую связаны с энергетикой. Другими словами, чем больше развивается человечество, тем больше ему необходимо энергии. Чем больше энергетическая потребность человечества, тем быстрее развивается энергетика.

Сегодня в промышленно развитых странах обострились проблемы, связанные с производством, распределением и экологическими последствиями использования сырьевых ресурсов в энергетике и на транспорте. Человечество столкнулось с двумя серьезными проблемами: неизбежное истощение ископаемых видов топлива, что ведет к стремительному росту цен на топливо, и экологические проблемы, связанные с выбросом огромного количества токсичных отходов в результате привычных методов использования энергетических ресурсов.

В связи с этим, в последнее время большое внимание в мире уделяется проблемам разработки альтернативных экологически чистых источников энергии, таких как солнечная энергия, энергия ветра, энергия приливов/отливов, волн и т.д.

Наиболее перспективными и экологически чистым источником электрической энергии является водородная энергетика (ВЭ), использующая в своей основе водород и углеводородное топливо.

Водород обладает большими преимуществами – экологичность и энергоотдача. Результатом сгорания водорода является обычная вода, которая совершенно не опасна для окружающей среды, а энергоотдача водорода при его сгорании с кислородом составляет более 120,7 ГДж на тонну. Также стоит учитывать тот факт, что запасы водорода можно считать практически неиссякаемыми, ведь его главным источником на нашей планете является вода, которая покрывает большую часть земного шара. Кроме воды источниками водорода могут быть газ, уголь, биомасса, причем как растений, так и отходов.

Для выделения энергии из молекул водорода в ВЭ используются *топливные элементы (ТЭ)* – устройства, способные осуществлять прямое преобразование химической энергии в электрическую. Считается, что коэффициент полезного действия таких устройств может достигать вплоть до 90% [1 – 4].

Еще одной немаловажной причиной использования энергосистем на основе топливных элементов является возможность их применения в регионах, куда доставка электроэнергии, получаемой традиционными способами, существенно затруднена, например, в условиях Крайнего Севера.

Топливные элементы также имеют ряд других преимуществ перед традиционными источниками энергии, такими как небольшие размеры, компактность, малый вес. Они бесшумны в работе, экономичны с точки зрения потребления топлива, а главное – экологически чистые, поскольку при их работе не происходит выделения вредных веществ в атмосферу [2].

В настоящее время наибольший успех достигнут в создании ТЭ на основе полимерных электролитов в виде тонких мембран. Развитие данного направления обусловлено широким применением полимерных мембранных ТЭ, главным образом в качестве малогабаритных источников тока. Ключевой компонент таких ТЭ – это мембранно-электродный блок, на аноде и катоде которого протекают каталитические реакции окисления топлива и восстановления окислителя, соответственно [3].

Однако широкое внедрение топливных элементов с полимерной мембраной пока задерживается из-за высокой стоимости вырабатываемого электричества. В топливных элементах одними из самых дорогих компонентов являются катализатор и протонопроводящая мембрана. В коммерческих топливных элементах в качестве катализатора используется платина, которая является дорогой и к тому же мало распространенной на Земле.

На сегодняшний день наиболее широко распространенной является мембрана Nafion, производимая фирмой DuPont. Однако вне зависимости от типа используемой мембраны их серьезным недостатком является

недолговечность, поскольку из-за экстремальных условий работы она подвергается физической и химической деградации [5, 6].

Очевидно, что успех топливных элементов будет, главным образом, основываться на способности индустрии предложить более дешевые материалы с лучшими характеристиками: катализаторы с минимальным содержанием или без благородных металлов, новые электролиты и мембраны, надежные электрические соединения и т.д. [6].

Целью настоящей работы является получение новых протонообменных мембран путем модифицирования дешевых и общедоступных полимеров – полипропилен (ПП), поливинилиденфторид (ПВДФ) и политетрафторэтилен (ПТФЭ) – радиационно-химическим методом. Отличительной особенностью метода от подобных является использование высокоэнергетических ионов гелия-4.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

- Разработать технологию РХ-модифицирования, включающую в себя облучение полимеров высокоэнергетическими ионами гелия-4 с последующей термической полимеризацией мономера в матрице полимера с последующим сульфированием полученного полимерного композита;
- Получение протонообменных мембран (ПОМ) с высокими показателями проводимости и стабильными физико-химическими и механическими характеристиками.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Топливный элемент

Топливный элемент (ТЭ) – электрохимическое устройство, предназначенное для преобразования энергии водородного топлива в электричество. Помимо упомянутых выше преимуществ, стоит отметить, что при работе ТЭ отсутствуют промежуточные стадии получения тепла и выполнения механической работы, как это происходит в большинстве обычных методов получения энергии, поэтому на топливные элементы не накладываются термодинамические ограничения тепловых машин (цикл Карно) [6].

Прямое превращение химической энергии ковалентных связей в электрическую энергию в ТЭ 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 собирать 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).

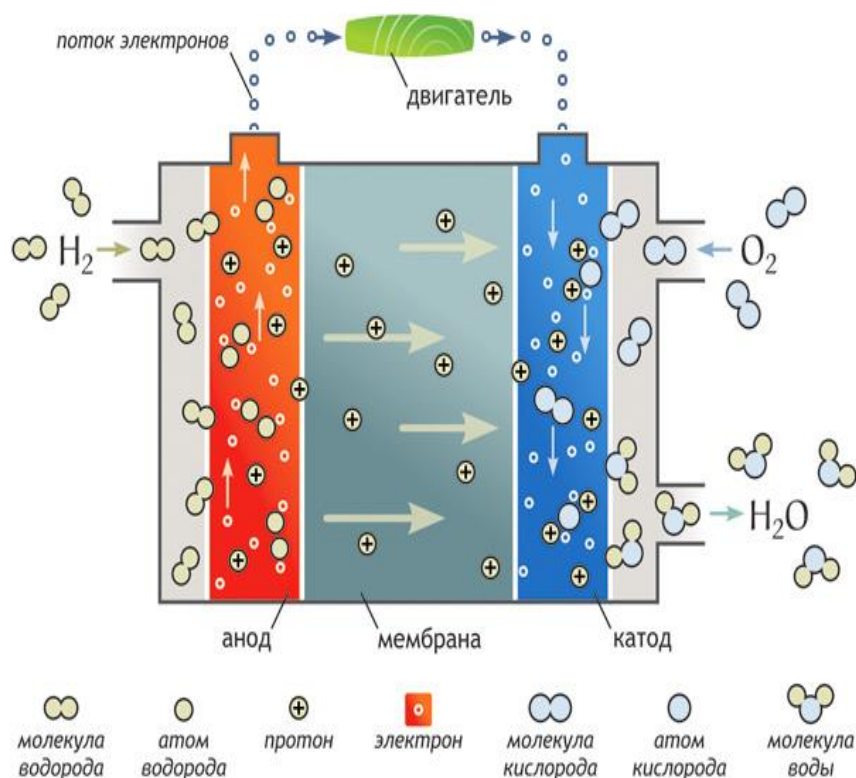


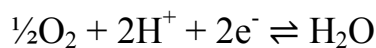
Рисунок 1.1– Принцип действия топливного элемента

Если описывать более подробно, реакция сгорания водорода в ТЭ разделена на две электрохимические полуреакции:

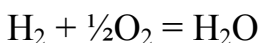
Реакция окисления водорода на аноде



И реакция восстановления кислорода на катоде:



Сочетание двух полуэлементных реакция дает общую реакцию горения:



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 [7, 8].

1.2 Типы топливных элементов

Существуют различные типы топливных элементов, которые могут быть отнесены к различным категориям, в зависимости от того какая используется комбинация топлива и окислителя, типа используемого электролита, рабочей температуры и др.

Наиболее часто топливные элементы классифицируются по типу используемого электролита (табл.).

Таблица 1.1 – Основные типы ТЭ и их некоторые характеристики [3]

Тип ТЭ	Электролит	$T_{\text{раб}}$, К	Топливо	Проблемы
Щелочной	~30% КОН	353-370	Чистый H_2	Чувствительность к отравляющим примесям в H_2 ; необходимость использования Pt
Фосфорно-кислотный	98%-ная H_3PO_4	463-490	Технический H_2	Необходимость использования Pt; коррозия катода; чувствительность к отравляющим веществам
Карбонатно-расплавный	$Li_2CO_3+K_2CO_3$ O_3	893-923	H_2+CO , CH_4 и др.	Коррозия катода; миграция электролита; изменения увлажненности электродов
Твердооксидный	$ZrO_2+Y_2O_3$	1073-1273	H_2+CO , CH_4 и др.	Взаимодействие между твердыми слоями; технологические проблемы
Твердополимерный	Полимерная мембрана	343-363	H_2 , жидкий метанол или этанол	Необходимость использования Pt; высокая чувствительность к отравляющим примесям и увлажненности мембран

В щелочных топливных элементах в качестве электролита, чаще всего используется гидроксид калия (КОН). Среди всех типов ТЭ, щелочные имеют наибольшую эффективность. Однако из экономических соображений, они не самые эффективные, поскольку для их работы требуются сверхчистые газы.

Фосфорно-кислотные топливные элементы являются коммерчески наиболее эффективными системами, благодаря их простой конструкции, термической и химической стабильности фосфорно-кислотного электролита при рабочих температурах в диапазоне 150-200 °С. Наиболее часто этот тип ТЭ используется для стационарных систем питания. Выходной мощности в 0,2-20 МВт хватает, например, для обеспечения магазинов и больниц электричеством, а также теплом и горячей водой.

Твёрдооксидные топливные элементы и топливные элементы с *расплавленным карбонатом* являются высокотемпературными топливными элементами, работающие при температурах, 800-1000 °С и 600-800 °С, соответственно. В ТЭ с расплавленным карбонатом в качестве электролита используются жидкие Li_2CO_3 или K_2CO_3 , стабилизированные в матрице. Твёрдооксидный топливный элемент в качестве электролита использует керамику (ZrO_2 , Y_2O_3). Преимуществом последнего над ТЭ с расплавленным карбонатом является твёрдый электролит, который исключает возможность различного рода утечек [6].

ТЭ на основе полимерного электролита использует специальную протонпроводящую полимерную мембрану. Топливом для них, как правило, является водород, однако в ряде работ используется жидкий метанол [9-12]. Такие топливные элементы часто называются *прямыми спиртовыми топливными элементами* (ПСТЭ). Слово «прямой» означает, что над топливом (спиртом) предварительно не производят реформинг, а оно окисляется непосредственно в топливном элементе.

В настоящее время твердополимерные ТЭ (ТПТЭ) являются наиболее перспективными среди всех типов ТЭ [2].

Однако, проблема высокая стоимость электролитов и катализаторов из благородных металлов препятствуют развитию данной темы. Одним из способов снижения стоимости ТПТЭ является создание полимерного электролита из более дешевых и общедоступных полимерных материалов, при

этом по характеристикам готовые мембраны должны не уступать, или превосходить, коммерческие мембраны.

1.3 Полимерные мембраны

Протонпроводящая мембрана представляет собой пленку из полимера с гидрофобной основой (алифатические, ароматические, фторированные или нефторированные фрагменты) и кислотными группами (сульфогруппами -SO₃H, фосфатными -PO₃H и др.) в боковых цепях. Вода при контакте с полимером группируется вблизи кислотных групп -XO_nH, образуя наноразмерный гидратный кластер. За счет диссоциации групп -XO_nH в этой области формируются различные гидратированные формы подвижного протона, поэтому гидрофильная часть обеспечивает эффективный протонный транспорт, а гидрофобная часть стабилизирует морфологию мембран и обеспечивает механическую прочность. Подобное описание механизмов протонной проводимости описано в работах [8, 13].

Основной функцией протон-проводящей мембраны является перенос в катодную область протона, образовавшегося в результате ионизации водорода на аноде. Кроме того, протонопроводящая мембрана выполняет роль перегородки: она отсекает анодную сторону мембранно-электролитного блока от катодной, не допуская прямой химической реакции между кислородом и водородом.

Почти все существующие полимерные материалы для ТПТЭ основаны на поглощенной воде и ее взаимодействии с кислотными группами для получения протонной проводимости [13]. Из-за большой доли поглощенной воды в мембране, как механические свойства, так и водный транспорт становятся ключевыми проблемами. Разработать системы, которые могут проводить протоны с небольшим количеством воды или без нее, возможно, является самой большой проблемой для новых мембранных материалов.

1.3.1 Требования к полимерным материалам

Основные требования, предъявляемые к ПОМ для ТПТЭ являются:

- высокая ионная (протонная) проводимость (10^{-1} - 10^{-3} См/см);
- устойчивость в окислительно-восстановительных средах, в том числе при повышенных температурах;
- индифферентность по отношению к применяемому катализатору, носителем для которого служит материал;
- низкая проницаемость по отношению к используемому топливу или его компонентам и окислителю (водороду, метанолу, кислороду и др.);
- механическая прочность, поскольку в составе ТЭ полимерный электролит используется в виде тонкой мембраны; механическая прочность должна сохраняться на достаточно высоком уровне в процессе эксплуатации мембраны в гидратированном состоянии в течение длительного времени (до 30 000 ч);
- способность удерживать воду в условиях эксплуатации, поскольку перенос протонов происходит в гидратированной форме мембраны;
- стабильность характеристик в условиях длительной эксплуатации;
- относительно низкая стоимость (доступность) [3].

1.3.2 Современные материалы для ПОМ

Наиболее широко используемым материалом для ПОМ являются перфторсульфонированные иономеры (ПФСИ), благодаря их превосходной химической и термической стабильности, высокой ионной проводимости и хорошей механической прочности.

Одним из представителей ПФСИ в настоящее время является коммерческая ПОМ марки Nafion (рис.1.2), разработанная компанией DuPont в 1966 г. Известен также ряд аналогов Nafion — продуктов компаний Asahi Glass

(Flemion), Asahi Chemical (Aciplex), Dow Chemical, 3M, FuMA-Tech (Fumapem) и др., отличающихся незначительными вариациями в структуре боковой цепи полимерной молекулы. Характеризуются высокой протонной проводимостью (около 0,1 См/см), которая, однако, существенно зависит от степени увлажнения мембраны (сухая мембрана не проводит протоны, поскольку сульфогруппы не диссоциированы, рис.1.3). Эта особенность является общим недостатком всех полимерных сульфокислот, поскольку требует специального контроля баланса воды в МЭБ при работе. Серьезным недостатком перфторированных полимерных сульфокислот также является их высокая стоимость. Для приложений, связанных с реализацией ТЭ прямого окисления метанола, важным недостатком мембран типа Nafion также является их высокая проницаемость по отношению к метанолу [12, 14].

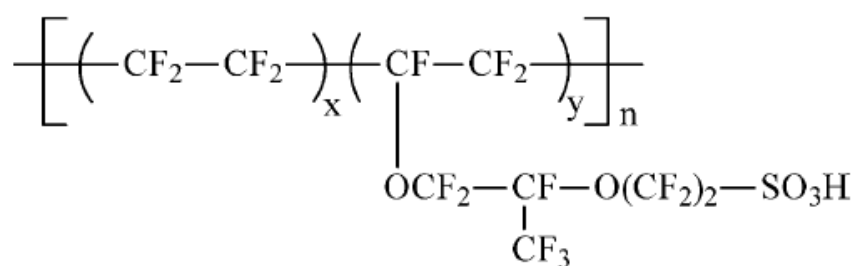


Рисунок 1.2 – Химическая структура полимера Nafion

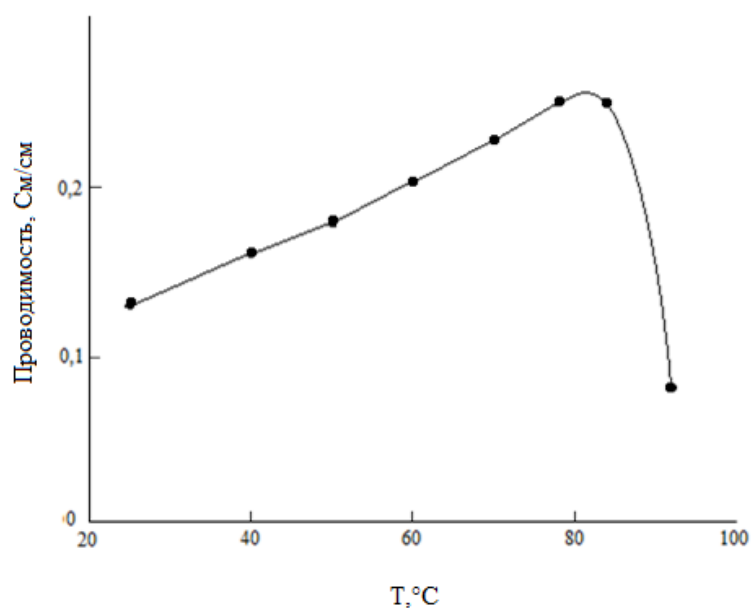


Рисунок 1.3 – Зависимость протонной проводимости мембраны Nafion от температуры [15]

Ведутся работы по модифицированию пленок Nafion [3, 12, 16]. Но главный недостаток данных материалов остается неизменным – высокая стоимость готового продукта из-за многостадийного синтеза полимерной матрицы.

Другой коммерчески доступной мембраной является полибензимидазол (ПБИ), допированный фосфорной кислотой (рис.1.4).

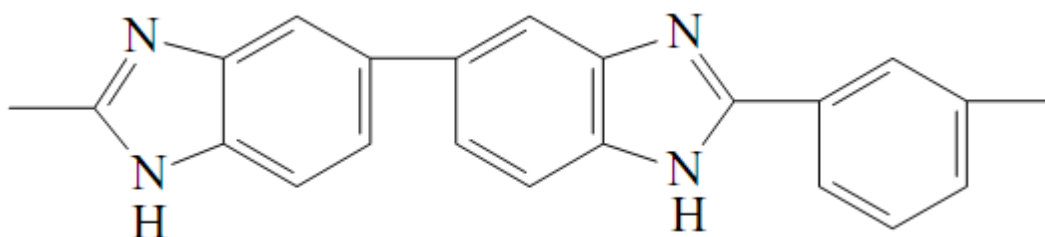


Рисунок 1.4 – Химическая структура ПБИ-ФК

Фосфорная кислота образует кислотно-основной комплекс с полимерной матрицей (мембраны фирмы Celtec Division). Существенным достоинством таких мембран перед мембранами Nafion является их высокая протонная проводимость в отсутствие увлажнения и высокая термостабильность (до 600 °С). Рабочий интервал температур для таких мембран составляет 160-180 °С. Основная проблема работы с мембраной состоит в том, что при контакте с водой разрушается кислотно-основной комплекс и фосфорная кислота вымывается в область каталитического и газодиффузионного слоев, что приводит к частичной закупорке газовых пор, деградации биполярных пластин и системы газопровода. Для предотвращения конденсации водяных паров в катодной области используют достаточно трудоемкую процедуру остановки топливных элементов, которая состоит в снятии нагрузки, продувке сухим аргоном для удаления паров воды, герметизации и охлаждения. Данная процедура требует дополнительного оборудования, что существенно увеличивает стоимость электрохимических генераторов для ТЭ [17].

Широкий обзор современных материалов для ПОМ представлен в работах [18, 19]. В них хорошо описаны уже упомянутые выше Nafion и его

производные, а также представлены ПОМ на основе полиэфирэфиркетонов [9], бисфенолов, полиариленэфиров [11], полисульфонов [20] и других материалов.

Стоит выделить из всего представленных в обзорах полимеров углеводородные. В сравнении с Nafion, углеводородные полимеры имеют более низкую проницаемость по кислороду и метанолу. Также, в силу меньшей гидрофобности макромолекул они способны лучше удерживать воду при высоких температурах (что повышает возможный рабочий температурный диапазон ТЭ), а их протонная проводимость менее чувствительна к степени увлажнения, что упрощает контроль баланса воды в МЭБ. Однако баланс проводимости и механических свойств для углеводородных полимеров, в целом, хуже, чем для перфторированных полимерных сульфокислот. Увеличение проводимости за счет увеличения степени сульфирования приводит к потере механической стабильности углеводородных мембран в присутствии воды [14].

1.4 Прямые спиртовые топливные элементы

ПСТЭ представляет собой тип топливного элемента, который использует метанол в качестве топлива. ПОМ зажата между двумя каталитическими электродами, которые изготовлены из газодиффузионного слоя и слоя катализатора. Метанольное окисление и восстановление кислорода происходят на аноде и катоде соответственно. ПОМ пропускает протоны от анода к катоду, в то время как диффузия других соединений блокируется.

По сравнению с газообразным и твердым топливом жидкие топлива более предпочтительны в портативных устройствах и мобильных приложениях. Следовательно, были проведены исследования для изучения подходящего жидкого топлива. В результате метанол оказался самым подходящим топливом, поскольку он экологически чист и может быть легко изготовлен обычным способом из многих сырьевых материалов. Кроме того, в отличие от других

видов топлива, метанол является относительно водородоплотным (в молекуле метанола 4 атома водорода из 6 – CH_3OH).

Высокая метанольная проницаемость и низкая протонная проводимость – это две технические проблемы, с которыми сталкивается ПЭМ в применении ПСТЭ.

Существует три механизма проницаемости метанола [9]:

1. конвекция гидравлическим давлением;
2. электроосмотическое сопротивление переносом протонов;
3. диффузия градиентом концентрации метанола.

Диффузионный режим переноса метанола доминирует, когда ячейка находится в режиме ожидания, а электроосмотическое сопротивление доминирует, когда камера работает.

Проницаемость метанола вызывает низкую выходную мощность при работе ПСТЭ из-за химического окисления метанола на катоде. Химическое окисление вызывает ряд проблем, таких как:

1. Деполяризация электродов;
2. Критическое накопление воды на катоде (вода образуется при окислении метанолом);
3. Каталитическое отравление CO .

Все упомянутые выше проблемы не только ограничивают доступ O_2 к катализатору на катоде, но и снижают эффективность топливных элементов. К сожалению, метанольный кроссовер может быть уменьшен при снижении поглощения воды, что приведёт к уменьшению протонной проводимости.

Решением проблемы проницаемости метанола является включение нанокompозитных неорганических соединений в структуру ПОМ. Наиболее перспективным материалом для этой цели является сульфированный полиэфир-эфиркетон (СПЭЭК). В работе [9] приводят достаточно много различных вариантов модифицирования полимера СПЭЭК.

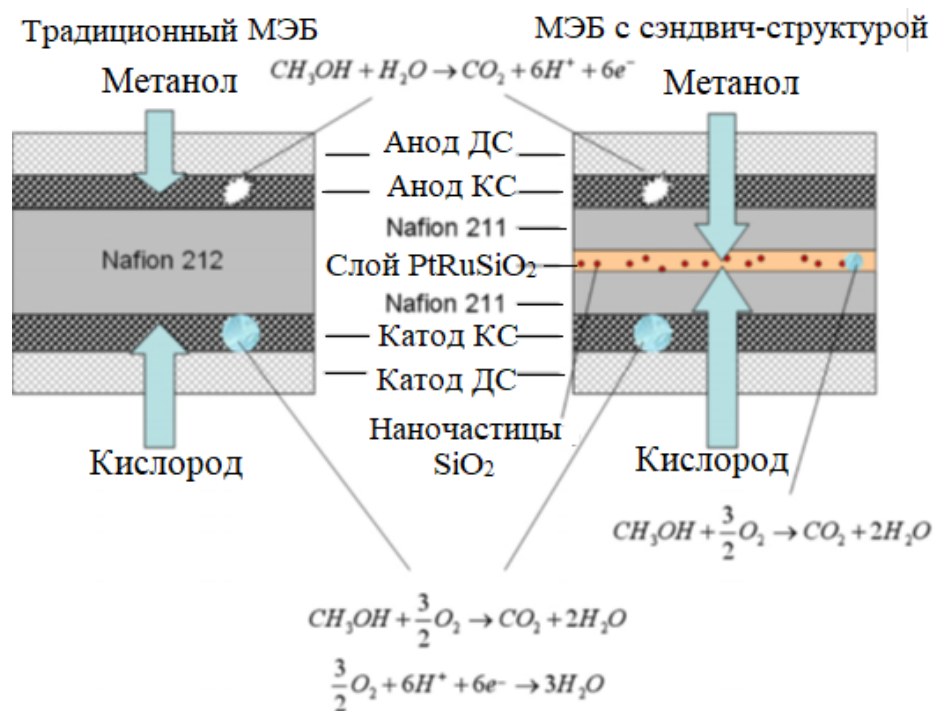


Рисунок 1.5 – «Сэндвич» структура на основе мембран Nafion
 Катод КС и Анод КС – катодный и анодный каталитические слои;
 Катод ДС и Анод ДС – катодный и анодный диффузионные слои

Также одной из проблем для ПСТЭ является недостаток воды на аноде. Интересный вариант предложили авторы статьи [12], который заключается в создании многослойной структуры мембраны на основе Nafion (рис.1.5). Для решения проблемы предложена и разработана многослойная мембрана, состоящая из ультратонкого реакционного слоя, зажатого между двумя тонкими мембранами. Реакционный слой состоит из хорошо диспергированных катализаторов PtRu, наночастиц SiO₂ и иономеров Nafion. Во время работы топливных элементов метанол, пронизанный из слоя анодного катализатора, и кислород, пропитанный катодным слоем катализатора, встречаются и реагируют в реакционном слое сэндвич-структурированной мембраны с образованием воды и CO₂. Затем полученная вода поддерживается на относительно высоком уровне гигроскопичными наночастицами SiO₂ в сэндвич-структурированной мембране. В результате такой созданный источник воды с высоким уровнем концентрации может подавать воду, требуемую не только для реакции окисления анодного метанола, но и для гидратации мембраны. Показатель производительности показывает, что ПСТЭ с сэндвич-

структурированной мембраной приводит к значительно более высокой производительности, чем при использовании однослойной мембраны Nafion.

1.5 Синтез протонообменных мембран

Полимерные мембраны изготавливают в виде пленок или волокон с изотропной или асимметричной структурой пор. Для получения ПОМ используются ряд способов. Наиболее широко распространен способ получения полимерных мембран, при котором мембрана образуется из раствора полимера в результате частичного испарения летучих растворителей и разделения системы на фазы при охлаждении [11, 15].

Одним из самых интересных методов изготовления ПОМ является электроспиннинг [9] – универсальная и сложная технология производства нановолокон. Исследование электроспиннинга в топливных элементах считается новым, потому что этот процесс широко применяется в биомедицинской области. В основе метода лежит воздействие высоковольтного электростатического поля (*десятки киловольт*) на раствор полимера. На кончике капилляра формируется полусфера из раствора полимера. По мере возрастания напряжения полусферическая поверхность на краю пипетки начинается растягиваться и формирует конус, известный, как конус Тэйлора. Постепенно электростатические силы превосходят поверхностное натяжение раствора, и его заряженные молекулы отрываются в виде удлинённых фибр и летят к коллектору. Таким образом, на коллекторе напыляется тонкая полимерная пленка, представляющая собой сеть волокон (рис.1.6).



Рисунок 1.6 – Схематическое представление получения нановолокон полимеров методом электростиннинга

Еще одним методом получения ПОМ является двухпоршневая экструзия [21], заключающаяся в механическом перемешивании полимерной смеси и последующем её продавливанием через формующую головку в пленки толщиной до 300 мкм. Использование метода горячего прессования позволяет получить толщину пленок 125 мкм. Готовые пленки сульфируют для придания протонно-проводящих свойств.

Перспективным методом формирования ПОМ является радиационно-химический (РХ), т.е. метод, использующий в своей основе какой-либо вид излучения (электроны, фотоны, протоны или ионы). В работах [20, 22-24] исследуются ПОМ, полученные РХ модификацией.

Радиационно-химическая модификация представляет собой процесс, состоящий из 3-х основных этапов:

1. Облучение полимерной пленки для формирования активных центров, способных инициировать прививочную полимеризацию мономера на следующем этапе. Образуются свободные радикалы, которые легко могут взаимодействовать с другими мономерами, образуя новые полимерные цепи.

2. Образование в результате полимеризации структуры привитого сополимера, где в роли каркаса выступает модифицируемый полимер, а боковые цепи образованы из жидкой или газообразной фазы мономера.

3. Сульфирование полимерного композита, результатом которого является наличие в боковой цепи сополимера кислотных групп. Образованные кислотные группы наделяют полимерную мембрану протонообменными свойствами и гидрофильностью.

PX модификация является одним из наиболее удобных и эффективных способов создания ПОМ. Благодаря использованию высокоэнергетических частиц можно добиться полной активации полимерной матрицы. Таким образом, появляется возможность уникального способа связывания двух несовместимых полимеров.

Мембраны, изготовленные с помощью PX метода, предлагают конкурентоспособный по стоимости вариант, поскольку используются недорогие коммерческие материалы, а процедура подготовки основана на установленных промышленных процессах. PX модификация является привлекательным методом для введения желаемых свойств в полимер из-за его простоты в обращении и контроля над процессом прививки. Этот способ позволяет использовать широкий спектр полимерно-мономерных комбинаций, таких как различные пленки фторполимера и виниловые и акриловые мономеры. Частично фторированные и перфторированные полимеры часто использовались в качестве основного полимера для удовлетворения требований к химически и термически стабильным протонопроводящим мембранам. Стирол и стирольные производные широко использовались в качестве мономера, поскольку привитый стирол можно легко модифицировать, чтобы ввести множество функциональных кислотных групп для придания протонопроводящих свойств. [18, 25].

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ МОДИФИЦИРОВАНИЯ

Радиационно-химический метод является наиболее легким способом получения ПОМ, по сравнению с традиционным химическим методом. Это более универсальный метод, т.к. способен активировать матрицу любого полимера, генерируя в них активные центры. РХ модификация позволяет осуществлять как поверхностную, так и объемную прививочную полимеризацию мономера к полимеру.

Для формирования протонпроводящих свойств требуется активация всей массы полимера. Это делает необходимым использование излучения высоких энергий, которое способно проникать вглубь полимера и производить ионизацию полимерной матрицы. Характер излучения оказывает значительное влияние на физические и химические свойства образующейся мембраны.

Для модификации полимеров существует широкий диапазон типов излучения высокой энергии:

- электромагнитное (рентгеновское, γ -излучение);
- заряженные частицы (электроны, ионы).

Для реализации поставленных задач в настоящей работе полимерные пленки облучали ионами гелия-4 с энергией 28 МэВ. Такой выбор обусловлен высокой степенью ионизации альфа-частиц. Это приводит к образованию большого количества свободных радикалов в матрице полимера, которые являются активными центрами в последующих этапах модифицирования.

Радиационно-химическое модифицирование (РХМ) представляет собой процесс, когда на первом этапе активный агент создается в существовавшем ранее полимере. Этот активный центр обычно является свободным радикалом, где полимерная цепь ведет себя как макрорадикальная. Впоследствии, активный центр инициирует полимеризацию мономера, что приводит к образованию структуры привитого сополимера, где каркас представлен модифицируемым полимером, а боковые цепи образованы из мономера (рисунок 2.1).

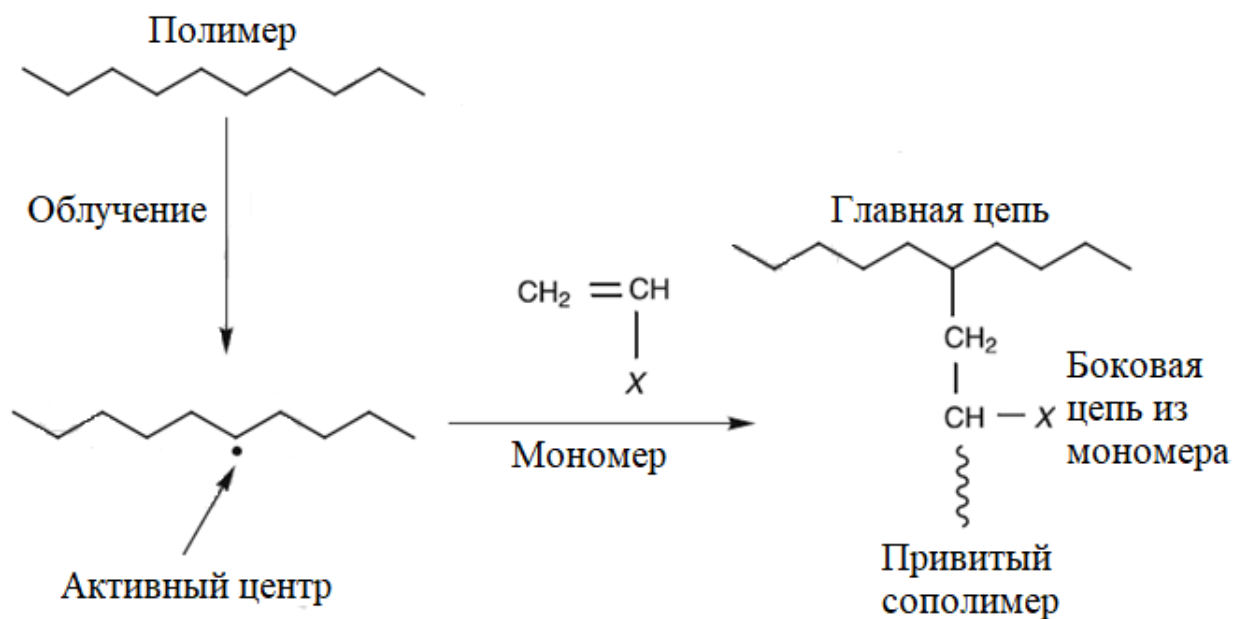


Рис.2.1 – РХ модификация полимера [25]

Радиационная прививка может быть выполнена с использованием трех различных вариантов:

1. Одновременное облучение полимера и полимеризация мономера, т.е. как полимер, так и мономер подвергаются воздействию излучения. В матрице полимера образуются свободные радикальные связи, и инициируется полимеризация мономера. Ограничение этого метода заключается в том, что мономер постоянно подвергается воздействию излучения во время реакции прививки, и, следовательно, широкая гомополимеризация протекает параллельно реакции прививки, что приводит к снижению мономера в полимере и низкому уровню эффективности прививки в системе.

2. Прививка на пост-эффекте (метод гидропероксида) включает активацию полимера под воздействием излучения на воздухе, что приводит к образованию радикалов вдоль главной цепи полимера. Эти радикалы впоследствии взаимодействуют с кислородом и образуют пероксиды. Трансплантационная полимеризация инициируется разложением этих пероксидов при повышенной температуре. Недостатком этого метода является то, что для достижения разумного уровня полимеризации мономера

необходимо значительное количество гидропероксидов, для образования которых необходимы большие дозы облучения. Это приводит к резким изменениям физической структуры полимера и окислительной дегградации еще до начала процесса прививки, и впоследствии это отражается в характеристиках мембраны.

3. Прививка на пост-эффекте (метод захваченных радикалов) включает облучение полимера в инертной атмосфере или в вакууме. В результате радикалы образуются и остаются в ловушке внутри полимерной матрицы. Эти радикалы впоследствии иницируют прививку мономера.

Наиболее удобным и простым вариантом модификации является облучение полимера в атмосфере воздуха. Данный метод хорош тем, что отсутствует необходимость получения высокого или среднего вакуума, что значительно упрощает процесс облучения полимера. Однако тот факт, что необходимы большие дозы облучения, ограничивает применение этого метода.

Для решения проблемы образования пероксидов при облучении в атмосфере воздуха в настоящей работе использовались высокоэнергетические ($E=28$ МэВ) ионы гелия-4, воздействие которых на полимер даже в среде воздуха приводит к образованию свободных радикалов, захваченных в ловушку внутри полимерной пленки. Таким образом, данный способ облучения полимеров объединяет 2-ой и 3-ий, рассмотренные выше.

Знание воздействия облучения на полимеры чрезвычайно важно, потому что даже незначительная доза облучения может изменить физическую структуру полимера настолько, что может произойти деструкция, т.е. полимер будет разрушен. Выдающиеся свойства фторполимеров, такие как отличная химическая стойкость, механическая прочность, высокая температурная стабильность и устойчивость к дегградации, делают их незаменимыми кандидатами в качестве мембран для очень окислительной среды, например, в топливных элементах.

Модифицирование полимеров радиационно-химическим методом предлагает интересный путь для получения ПОМ с заданными

характеристиками. В зависимости от химической природы мономера могут быть изготовлены мембраны с заданными физико-химическими свойствами.

2.1 Материалы для протонообменных мембран

Химическая природа базового полимера является важным аспектом при формировании мембран. Относительно термически стабильных фторированных полимеров предпочтение отдается углеводородным полимерам. Фторсодержащие полимеры, характеризующиеся наличием углерод-фторсодержащих связей, широко используются в качестве базовых матриц из-за их выдающейся химической и термической стабильности, низкой поверхностной энергии и простоты модификации различных свойств методом прививочной полимеризации. Перфторированные полимеры и частично фторированные полимеры, сочетающие углеводородную и фторуглеродную структуры, являются превосходными кандидатами в качестве базовых полимеров.

Одним из наиболее перспективных материалов для ПОМ является *поливинилиденфторид* (ПВДФ) [26, 27].

ПВДФ ($-(C_2H_2F_2)_n-$) – частично фторированный полимер, который отличается от других фтор полимеров, имеющий самые высокие прочностные свойства и твердость.

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

Еще одним перспективным кандидатом на роль коммерчески доступной ПОМ является *полипропилен* (ПП $-(C_3H_6)_n-$). Данный полимер обладает высокой ударной вязкостью и повышенной износостойкостью, стоек к многократным

изгибам, физиологически безвреден, обладает коррозионной стойкостью, низкой теплопроводностью, температура плавления 160 °С.

Полипропилен химически устойчив к органическим и неорганическим кислотам, за исключением высококонцентрированных сильных окислителей, таких как HNO₃ или H₂SO₄. Также ПП устойчив к щелочам, растворам солей, минеральным и растительным маслам, спиртосодержащим продуктам. Незначительно набухает в органических растворителях при комнатной температуре. С повышением температуры степень набухания увеличивается. Растворяется в ароматических углеводородах (бензол, толуол) при температурах выше 100 °С.

Последним из полимеров, привлечшим наше внимание своими физико-химическими свойствами является *политетрафторэтилен* (ПТФЭ -[C₂F₄]_n-). Его химическая стойкость превосходит стойкость всех других синтетических полимеров специальных сплавов, благородных металлов, антикоррозионной керамики и других материалов. ПТФЭ не растворяется и не набухает ни в одном из известных органических растворителей и пластификаторов (он набухает лишь во фторированном керосине). Вода не действует на полимер ни при каких температурах. В условиях относительной влажности воздуха, равной 65%, политетрафторэтилен почти не поглощает воду. Диапазон рабочих температур составляет от -269 до +260 °С.

В таблице 2.1 приведены основные характеристики полимеров ПП, ПВДФ и ПТФЭ.

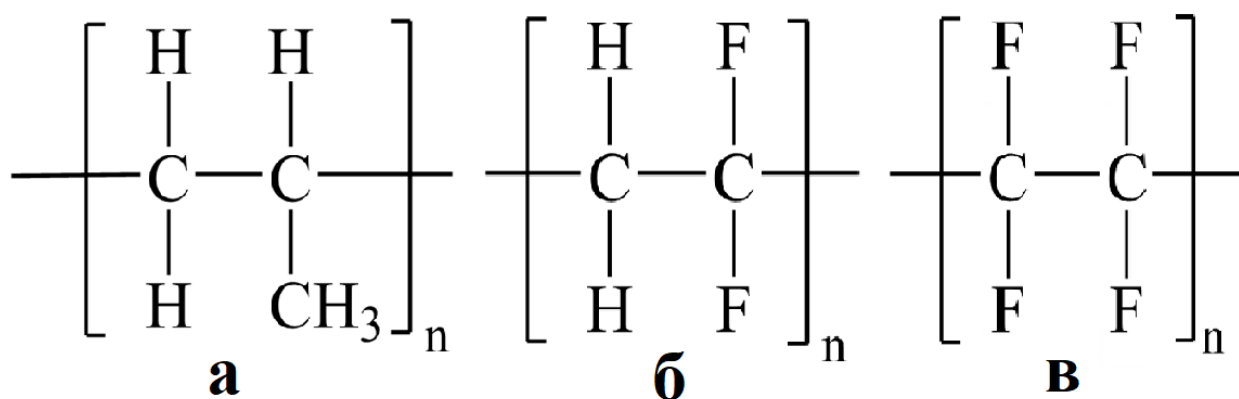


Рисунок 2.2 – Структура полимеров
(а – ПП; б – ПВДФ; в – ПТФЭ)

Таблица 2.1 – Основные характеристики ПП, ПВДФ и ПТФЭ

Параметр	Значение			Ед.измерения
	ПВДФ	ПП	ПТФЭ	
Плотность при 25	1,78	0,92	2,22	г/см ³
Твердость	78	33	29-39	МПа
Температура плавления	177	152	327	°С
Относительное удлинение	20-50	10-20	250-500	%
Удельное сопротивление	10 ¹³	10 ¹⁶	10 ¹⁵ -10 ¹⁸	Ом·см
Предел прочности	50	33	14-34	МПа
Радиационная стойкость	100-1000	5-100	<50	кГр

Хотя базовая матрица может быть любым типом полимера, выбор фторированной или перфторированной полимерной матрицы был обоснован лучшей химической и термической стойкостью, которую обеспечивают эти полимеры.

2.2 Радиационное воздействие на полимеры

Знание влияния облучения на полимеры чрезвычайно важно, потому что даже незначительная доза облучения меняет физическую структуру (соответственно физические и химические свойства) полимера до того, как будет выполнено любое прививание.

Облучение вызывает ионизацию матрицы полимера, приводящую к образованию ионов и радикалов. Они являются источниками дальнейших химических превращений, приводящих к коренным изменениям химического строения, а, следовательно, и свойств полимеров. Конечный результат отражается в цепном разрыве и сшивке наряду с образованием летучих веществ, что приводит к значительным изменениям молекулярной массы полимера. Величина этих процессов будет зависеть не только от химической природы полимерной матрицы, но и от характера излучения, температуры облучения и поглощенной дозы. Среда, в которой происходит облучение,

может дополнительно индуцировать химические изменения в зависимости от природы этой среды.

Воздействие полимера на излучение выражается как поглощенная доза. Доза поглощенного излучения определяется как количество энергии, передаваемой этому веществу [28]:

$$D = \frac{1,603 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{dE}{dx} \cdot \Phi}{\rho \cdot 10^{-6}}, \quad (2.1)$$

где dE/dx – линейные потери энергии ионом в полимере, Φ – флюенс пучка, ρ – плотность материала полимера.

Поскольку прививка на пост-эффекте происходит за счет образования свободных радикалов в полимере, важную роль играет величина G (радиационный химический выход, выраженный как количество свободных радикалов, генерируемых для энергии 100 эВ на грамм) в процессе прививки. Для большинства полимеров значение G остается в диапазоне 2-3 [25, 29].

Под действием ионизирующего излучения в полимерной матрице происходит образование активных центров со свободными радикалами, которые в последствие могут легко реагировать с молекулами мономеров (стирол, акриловая кислота и др.), образуя новые полимерные цепи. Таким образом, с увеличением дозы облучения увеличивается количество активных центров, способных инициировать прививочную полимеризацию. Однако, стоит помнить, что при больших дозах механические свойства полимеров значительно ухудшаются, что может привести к полной деструкции полимера.

В [25] сообщается, что при температуре облучения 300 К концентрация свободных радикалов в полимере значительно выше, чем при более низкой температуре. Вероятно, это связано с повышенной молекулярной подвижностью цепей.

2.3 Прививочная полимеризация

Прививка по радикальному механизму протекает с образованием макрорадикалов полимера, к которому при последующей полимеризации присоединяется боковая цепь полистирола (рис 2.3).



Рисунок 2.3 – Химическая структура привитого полистирола

Полимеризация мономера сильно зависит от условий облучения и синтеза, таких как доза облучения, концентрация мономера, температура реакции, предварительное хранение, растворители и добавки (независимо от базовой матрицы).

Механизм прививки следующий. Первоначальная прививка происходит на поверхности пленки и ведет себя как фронт прививки. Этот привитый слой набухает в реакционной среде, дальнейшая прививка протекает через объем полимера посредством диффузии мономера через этот набухший слой и происходит перемещение переднего фронта до середины пленки.

2.4 Сульфирование

Сульфонирование, или сульфирование является заключительной стадией получения мембран на основе полистирола, благодаря которому пленка приобретает протонопроводящие свойства и гидрофильность. В этой реакции сульфокислотную группу $-SO_3H$ добавляют к ароматическому кольцу путем электрофильного замещения (рис. 2.4). Сульфирование может осуществляться несколькими агентами, такими как серная кислота, триоксид серы, сульфонилхлорид, ацетилсульфат олеум и хлорсульфоновая кислота.

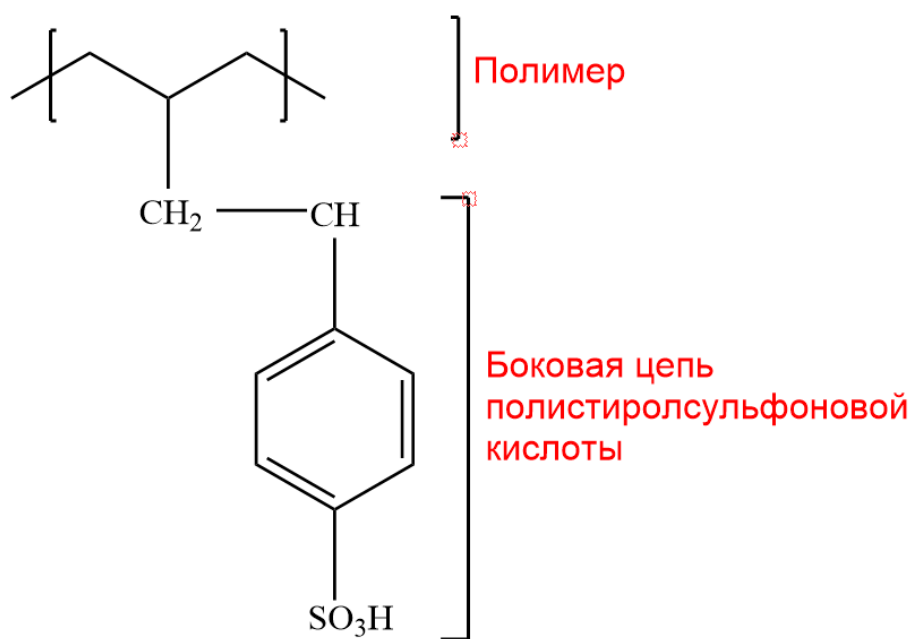


Рисунок 2.4 – Структура сульфированного полимера-полистирола

Количество сульфокислотных групп в мембране увеличивается с увеличением степени прививки. При более высоких концентрациях стирола большее количество бензольных колец находится в контакте с группами сульфокислот. Однако эффективность реакции сульфирования в значительной степени зависит от того, привита ли мембрана по ее толщине.

Конечные свойства ПОМ (поглощение воды, протонная проводимость) зависят от концентрации ионной группы. Однако высокая плотность ионных групп также может вызывать чрезмерное набухание мембраны, что ухудшает долговечность мембраны и механическую стабильность [9].

ГЛАВА 3 ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

3.1 Оборудование для РХ модификации

3.1.1 Циклотрон Р-7М

Облучение полимеров проводилось пучком ускоренных ионов гелия-4 до энергий 28 МэВ на циклотроне Р-7М. Пучок альфа-частиц был выведен из ускорительной вакуумной камеры в ионопровод, где впоследствии проходил через титановое окошко и выводился на воздух. Затем, проходя через слой воздуха, попадал на полимер (рисунок 3.1).

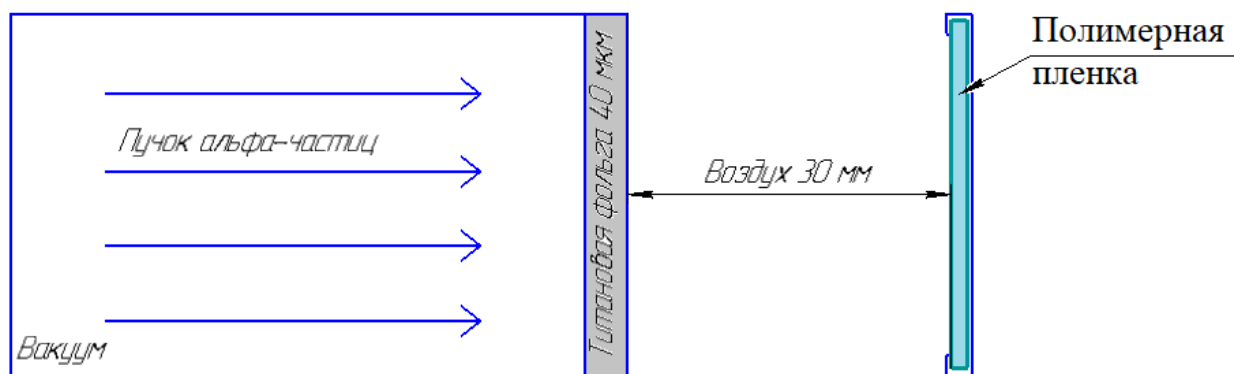


Рисунок 3.1 – Схема эксперимента облучения

Налетающие ионы должны иметь энергию достаточную для создания сквозного трека в полимере. Проходя через систему сред, заряженные частицы взаимодействуют с электронами атомных оболочек, вызывая ионизацию атомов (^4He – легкий ион). Проходя через вещество, заряженная частица совершает десятки тысяч соударений, постепенно теряя энергию. Тормозная способность вещества может быть охарактеризована величиной удельных потерь энергии dE/dx , где dE – энергия, теряемая частицей в слое вещества толщиной dx . Потери энергии частицей и пробеги оценивали с помощью программы LISE++ (рис. 3.2).

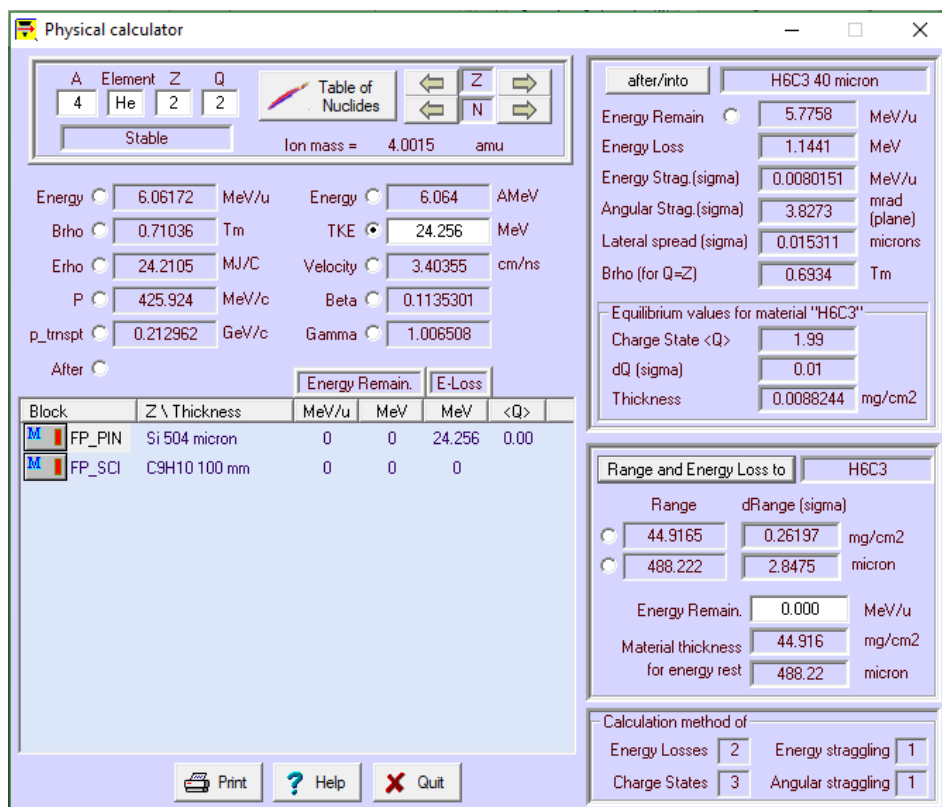


Рисунок 3.2 – Рабочее окно программы LISE++

3.1.2 Установка для процесса прививочной полимеризации

Процесс прививочной полимеризации из раствора мономера стирола с изопропанолом проводили в экспериментальной вакуумной установке (рис.3.3а) при температуре 80 °С в течение 3 часов. На протяжении всего времени прививания раствор мономера барботировался азотом с целью удаления из него кислорода. Кислород уменьшает степень полимеризации стирола к матрице базового полимера.

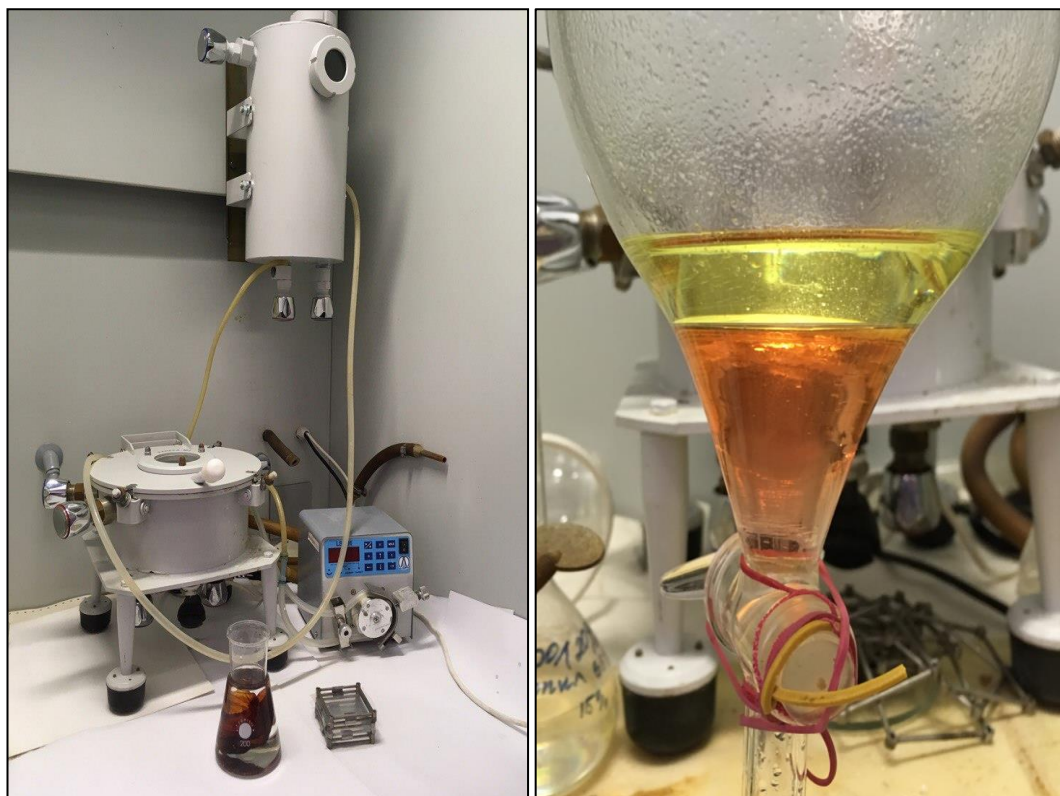


Рисунок 3.3 – Экспериментальная вакуумная установка для процесса полимеризации (слева) и колонна очистки стирола от гидрохинона (справа)

При транспортировке мономера, в него добавляют ингибитор, препятствующий полимеризации этого мономера. В мономере стироле используется ингибитор гидрохинон. Для того, чтобы прививка осуществилась необходимо очистить стирол от гидрохинона.

Очистка стирола проводилась путем смешивания мономера с слабым раствором щелочи (5% р-р NaOH), взбалтывании полученной смеси и, после отстаивания в течение нескольких минут, слива отслоившегося слоя р-ра (рис.3.3б). Действие повторяется несколько раз, пока стирол не приобретет ярко-желтый оттенок, а отслоившаяся часть не потеряет оранжевый цвет. Далее стирол промывается дистиллированной водой для удаления остатков щелочи из раствора.

3.1.3 Установка для процесса сульфирования

Условия сульфирования оказывают значительное влияние на свойства мембран, включая водопоглощение и протонпроводность.

После проведения процесса прививочной полимеризации, привитые образцы промывали от остатков стирола на поверхности, высушивали и взвешивали (для определения степени прививки). После образцы помещались в термостойкие колбы, заполненные концентрированной H_2SO_4 (78%) серной кислотой. Колбы помещались в жидкостной термостат (рис.3.4) и при температуре 80 °С протекал процесс сульфирования пленок.



Рисунок 3.4 – Жидкостной термостат для сульфирования полимерных пленок

Сульфирование привитых пленок проводили с использованием концентрированной (78%) H_2SO_3 серной кислоты в течение 3 часов при температуре 80 С. Т.к. процесс сульфирования идет с конденсацией паров воды, концентрация кислоты постоянно уменьшается. Что бы сульфирование проходило равномерно, необходимо постоянно добавлять серную кислоты для поддержания её концентрации.

3.2 Методы исследования ПОМ

3.2.1 Спектрофотометрия

Для количественной оценки образованных свободных радикалов в полимере применяют электронную парамагнитную резонансную спектроскопию (ЭПР-спектроскопия). Но при отсутствии данного метода можно использовать метод спектрофотометрии, с помощью которого по изменению амплитуды спектрофотометрических линий можем сделать вывод на качественном уровне о изменении структуры полимера после облучения. Для качественной оценки необходимо снимать спектр с эталонного (необлученного) образца.

Спектрофотометрия — это оптический метод исследования газообразных, жидких и твердых веществ, основанный на определении интенсивности поглощения света веществом (абсорбционная спектрофотометрия) или интенсивности излучения им света (эмиссионная спектрофотометрия) в зависимости от длины волны.

Спектрофотометрия основывается на закон Бугера-Ламберта-Бера — основном законе, описывающим поглощение света средой. Он связывает между собой интенсивности света I_l , прошедшего слой среды толщиной l , и исходного светового потока I_0 :

$$I_l = I_0 \cdot e^{-k\lambda l}$$

где $k\lambda$ показатель поглощения вещества.



Рисунок 3.5 – Спектрофотометр UNICO

Основные элементы конструкции спектрофотометров следующие: источник света, монохроматор, кюветное отделение с образцом и регистрирующий детектор. В качестве источника света чаще всего используются ртутные или галогеновые лампы. Монохроматор — устройство для выделения из всего излучаемого спектра какой-то узкой его части (1-2 нм). Монохроматоры могут быть построены на основе разделяющих свет призм либо на основе дифракционной решетки. Также в некоторых приборах могут дополнительно применяться наборы светофильтров.

3.2.2 Титрование

Обменная емкость (ОЕ) мембран является одной из важнейшей технологических характеристик ПОМ. Способность к ионному обмену определена наличием в ионитах функциональных групп, которые у катионитов носят кислотный характер $-\text{SO}_3\text{H}$ (сульфогруппа), $-\text{COOH}$ (карбоксильная группа), у анионитов - основной.

Другими словами, ОЕ показывает отношение количества SO_3H -групп к массе образца и выражается числом миллиграмм- эквивалентов противоиона, отнесенным к единице массы отмытой от адсорбированных веществ и высушенной мембраны в H^+ или OH^- -форме. Обменную емкость исследуемых

образцов мембран определяли методом титрования при комнатной температуре.

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

$$OE = \frac{V_{NaOH} \cdot C_{NaOH}}{m_{сух}},$$

где V_{NaOH} – объем оттитрованного 0,1М раствора NaOH; C_{NaOH} – концентрация раствора NaOH; $m_{сух}$ – масса сухой мембраны.

3.2.3 Импедансная спектроскопия

Протонную проводимость мембраны измеряли с помощью импедансометра ZIVE SP2 корейского производства (рис.3.6) в поперечном направлении образца с помощью электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС). Данные ЭИС были выбраны в диапазоне частот от 100 Гц до 1 МГц для всех исследуемых образцов. Использовался двухзондовый метод измерения. Результат ЭИС выводились с помощью программы SmartManager на экран ПЭВМ. Проводимость рассчитывалась в соответствии со следующим уравнением [30, 31]:

$$\sigma = \frac{L}{A \cdot R_b},$$

где σ – протонная проводимость (См/см), L – толщина мембраны (см), R_b – сопротивление мембраны (Ом), A – площадь мембраны (см²).



Рисунок 3.6 – Электрохимическая рабочая станция ZIVE SP2

Перед измерением проводимости мембраны помещались в 0,1М р-р соляной кислоты на 1 час. После этого с поверхности образца удаляли лишнюю влагу и помещали в измерительную ячейку (рис.3.7) между двумя электродами из нержавеющей стали размером 20x20 мм.

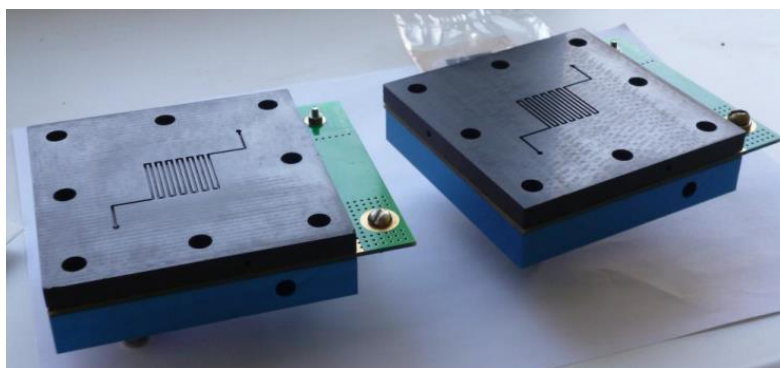


Рисунок 3.7 – Измерительная электрохимическая ячейка

Электрохимическая ячейка представляет собой простой плоский конденсатор, в котором проводимость исследуемого электролита определяется величиной его активного сопротивления R , зашунтированного емкостью, образованной двойными электрическими слоями. Ячейка состоит из двух разъемных частей. Каждая часть включает в себя металлическую токосъемную и графитовую пластины с газовыми каналами.

5.1 Предпроектный анализ

5.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

Для анализа потребителей результатов исследования необходимо рассмотреть целевой рынок и провести его сегментирование.

Целевой рынок – сегменты рынка, на котором будет продаваться в будущем разработка. В свою очередь, сегмент рынка – это особым образом выделенная часть рынка, группы потребителей, обладающих определенными общими признаками.

Сегментирование – это разделение покупателей на однородные группы, для каждой из которых может потребоваться определённый товар или услуга.

Топливные элементы на полимерных мембранах могут стать широко востребованными в самых различных транспортных приложениях в качестве источника энергии двигателя. Уже сейчас они используются в этом качестве в подводном флоте, а также в беспилотных летательных аппаратах. Идут активные разработки по использованию топливных элементов в качестве систем обеспечения электроэнергией авиалайнеров, также в автомобилях вместо двигателей внутреннего сгорания.

Таким образом, потенциальными потребителями готовой продукции являются различные авиа- и автомобилестроение, кораблестроение. Также на основе ТЭ создаются энергоустановки, которые применяются в качестве резервных систем, где важна бесперебойность подачи электроэнергии (больницы, удаленные стационарные посты и командные пункты, установки связи).

5.1.2 Анализ конкурентных технических решений

Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения позволяет провести оценку сравнительной эффективности научной разработки и определить направления для ее будущего повышения.

В качестве конкурентов будут выступать полимеры ПВДФ (Бф), полипропилен (К1), политетрафторэтилен (К2) и полимерная пленка нафион (К3). Оценочная карта данного анализа приведена в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы				Конкурентоспособность			
		Б _ф	Б _{к1}	Б _{к2}	Б _{к3}	К _ф	К _{к1}	К _{к2}	К _{к3}
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Технические критерии оценки ресурсоэффективности									
1. Протонная проводимость	0,13	5	1	1	5	0,65	0,13	0,13	0,65
2. Влагопоглощение	0,11	3	-	-	2	0,33	-	-	0,22
3. Химическая стабильность	0,09	3	-	-	3	0,27	-	-	0,27
4. Метод формирования	0,09	5	5	5	3	0,45	0,45	0,45	0,27
5. Работа при повышенных температурах	0,12	4	-	-	3	0,48	-	-	0,36
Экономические критерии оценки эффективности									
1. Конкурентоспособность продукта	0,12	5	1	1	4	0,6	0,12	0,12	0,48
2. Цена	0,15	4	3	3	2	0,6	0,45	0,45	0,3
3. Предполагаемый срок эксплуатации	0,07	4	1	1	4	0,28	0,07	0,07	0,28
4. Уровень проникновения на рынок	0,06	4	1	1	5	0,24	0,06	0,06	0,3
5. Срок выхода на рынок	0,06	4	1	1	5	0,18	0,06	0,06	0,3
Итого	1					3,49	1,34	1,34	3,43

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле:

$$K = \sum B \cdot \Phi$$

где K – конкурентоспособность научной разработки или конкурента;

V_i – вес показателя (в долях единицы);

B_i – балл i -го показателя.

Итогом данного анализа, действительно способным заинтересовать партнеров и инвесторов, может стать выработка конкурентных преимуществ, которые помогут создаваемому продукту завоевать доверие покупателей посредством предложения товаров, заметно отличающихся либо высоким уровнем качества при стандартном наборе определяющих его параметров, либо нестандартным набором свойств, интересующих покупателя. К конкурентным преимуществам производимого продукта можно отнести, главным образом, конечную стоимость продукта при сохранении всех необходимых свойств для протонообменных мембран.

5.1.3 SWOT-анализ

SWOT – Strengths (сильные стороны), Weaknesses (слабые стороны), Opportunities (возможности) и Threats (угрозы) – представляет собой комплексный анализ научно-исследовательского проекта.

Первый этап заключается в описании сильных и слабых сторон проекта, в выявлении возможностей и угроз 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.

В рамках данного этапа необходимо построить интерактивную матрицу проекта. Интерактивная матрица проекта представлен в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Интерактивная матрица проекта

Возможности проекта		C1	C2	C3	C4
	B1	+	+	-	-
	B2	+	0	+	-
Угрозы проекта		C1	C2	C3	C4
	У1	+	+	+	-
	У2	+	0	-	-

Продолжение таблицы 5.2

Возможности проекта		Сл1	Сл2	Сл3	Сл4
	B1	+	+	+	-
	B2	+	0	-	0
Угрозы проекта		Сл1	Сл2	Сл3	Сл4
	B1	+	+	+	-
	B2	+	0	-	-

В рамках третьего этапа составлена итоговая матрица SWOT-анализа (табл.5.3).

Таблица 5.3 – SWOT-анализ

	<p>Сильные стороны научно-исследовательского проекта:</p> <p>С1. Высокие характеристики готового продукта;</p> <p>С2. Высокие физико-химические и механические свойства;</p> <p>С3. Коммерческая доступность товара;</p> <p>С4. Экологичность продукции</p>	<p>Слабые стороны научно-исследовательского проекта:</p> <p>Сл1. Неотработанная технология;</p> <p>Сл2. Сильные конкуренты, уже присутствующие на рынке;</p> <p>Сл3. Отсутствие прототипа научной разработки;</p> <p>Сл4. Отсутствие компании, которая может поставить производство в больших количествах</p>
<p>Возможности:</p> <p>B1. Модификация полимеров, улучшение физико-химических и механических свойств полимера;</p> <p>B2. Из-за низкой стоимости исходных полимеров и высокой эффективности готового продукта данная мембрана может занять рынок</p>	<p>Модификация полимеров с целью улучшения их физико-химический и механический свойств при низкой стоимости исходного полимера и высоких характеристиках готового продукта являются основополагающими для продвижения продукции и повышении его качества.</p>	<p>Полностью отработанная технология создания полимерных мембран с заданными характеристиками и низкой стоимостью позволит обойти конкурентов и привлечь внимание крупные компании для производства новых материалов в промышленных масштабах</p>

Продолжение таблицы 5.3

<p>Угрозы: У1. Отсутствие спроса на новые полимерные мембраны; У2 Развитие альтернативных мембран</p>	<p>Готовый продукт имеет основополагающие сильные стороны для предотвращения угроз. Таким образом, высокие характеристики продукта при доступной цене на рынке несомненно создадут спрос на товар, что, в свою очередь, затруднит развитие аналогичных мембран другим производителям.</p>	<p>Отработка технологии обеспечит конкурентоспособность на мировом рынке, а также обеспечит спрос на изготавливаемой продукт.</p>
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

5.1.4 Оценка готовности проекта к коммерциализации

Таблица 5.4 – Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
1.	Определен имеющийся научно-технический задел	5	3
2.	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	5	5
3.	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	5	5
4.	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	1	2
5.	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	5	2
6.	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	5	1
7.	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	5	1
8.	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	4	1
9.	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	4	3
10.	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	5	1
11.	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	4	1

Продолжение таблицы 5.4

1.	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	3	1
2.	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	5	3
3.	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	5	5
4.	Проработан механизм реализации научного проекта	5	3
	ИТОГО БАЛЛОВ	66	37

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

5.1.5 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования

1. *Организация собственного предприятия.*
2. *Организация совместного предприятия, т.е. объединение двух и более лиц для организации предприятия.*
3. *Организация совместных предприятий, работающих по схеме «российское производство – зарубежное распространение».*

5. 2 Инициация проекта

Группа процессов инициации состоит из процессов, которые выполняются для определения нового проекта или новой фазы существующего. В рамках процессов инициации определяются изначальные цели и содержание

и фиксируются изначальные финансовые ресурсы. Определяются внутренние и внешние заинтересованные стороны проекта, которые будут взаимодействовать и влиять на общий результат научного проекта.

1. Цели и результат проекта.

Информация по заинтересованным сторонам проекта представлена в табл. 5.5.

Таблица 5.5 – Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
Транспортная отрасль	Изготовление ПОМ с заданными характеристиками

В табл. 5.6 представлена информация о иерархии целей проекта и критериях достижения целей.

Таблица 5.6 – Цели и результат проекта

Цели проекта:	Создание полимерной протонообменной мембраны (ПОМ)
Ожидаемые результаты проекта:	Высокие характеристики ПОМ
Критерии приемки результата проекта:	Получаемая мощность
Требования к результату проекта:	Требование:
	Высокая протонная проводимость
	Низкая электронная проводимость
	Умеренное влагопоглощение
	Химическая и физическая стабильность
	Работа при температурах выше 100 С

2. Организационная структура проекта.

Таблица 5.7 – Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудо-затраты, час.
1	Руководитель	Руководитель проекта	Постановка задачи исследования, предоставление необходимых методических материалов и материалов для исследований, контроль за полученными результатами	224
2	Научные сотрудники	Разработка и реализация технологии	Этапы модифицирования, исследования физико-химических и механических свойств, обоснование полученных результатов	496
3	Магистрант	Исполнитель по проекту	Облучение полимерных пленок, проведение экспериментов,	480
4	Инженер	Оператор циклотрона	Облучение полимерных пленок α -частицами	24
ИТОГО:				1224

3. Ограничения и допущения проекта.

Ограничения проекта – это все факторы, которые могут послужить ограничением степени свободы участников команды проекта, а также «границы проекта» - параметры проекта или его продукта, которые не будут реализованных в рамках данного проекта.

Таблица 5.8 – Ограничения проекта

Фактор	Ограничения/ допущения
3.1. Бюджет проекта	220907,96
3.1.1. Источник финансирования	Сторонние организации, гранты и программы
3.2. Сроки проекта:	2017-2018
3.2.1. Дата утверждения плана управления проектом	29.01.18
3.2.2. Дата завершения проекта	19.06.18

5.3 Планирование управления научно-техническим проектом

Группа процессов планирования состоит из процессов, осуществляемых для определения общего содержания работ, уточнения целей и разработки последовательности действий, требуемых для достижения данных целей.

5.3.1 План проекта

Таблица 5.9 – Календарный план проекта

Название	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников (ФИО ответственных исполнителей)
Разработка технического задания	5	29.01	2.02	Руководитель
Выбор направления исследований	8	3.02	14.02	Руководитель, магистрант
Теоретические и экспериментальные исследования	57	15.02	5.05	Научные сотрудники, магистрант, инженер
Обобщение и оценка результатов	5	7.05	12.05	Научные сотрудники, магистрант
Разработка технической документации и проектирование	5	14.05	19.05	Руководитель, сотрудники
Оформление отчета, но НИР (комплекта документации по ОКР)	10	21.05	2.06	Руководитель, магистрант
И т о г о:	90	29.01	2.06	

5.3.2 Бюджет научного исследования

При планировании бюджета научного исследования должно быть обеспечено полное и достоверное отражение всех видов расходов, связанных с

его выполнением. В процессе формирования бюджета, планируемые затраты группируются по статьям, представленным в таблице (табл. 5.10).

Таблица 5.10 – Группировка затрат по статьям

№	Наименование статьи	Сумма, руб
1	Сырье, материалы (за вычетом возвратных отходов), покупные изделия и полуфабрикаты	3794,7
2	Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	4360
3	Заработная плата	158743,86
4	Отчисления на социальные нужды	47940,65
5	Накладные расходы	6068,75
	Итого плановая себестоимость	220907,96

Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты (за вычетом отходов)

Расчет стоимости материальных затрат производится по действующим прейскурантам или договорным ценам. Результаты по данной статье заносятся в табл. 5.11.

Таблица 5.11 – Сырье, материалы, комплектующие изделия и покупные полуфабрикаты

Наименование	Ед.измерени я	Кол-во	Цена за единицу, руб.	Сумма, руб.
ПВДФ	кг	0,1	5200	520
ПП	кг	0,05	5000	250
ПТФЭ	кг	0,05	1700	85
Стирол	л	1,5	1200	1800
Серная кислота	л	1	72	72
Соляная кислота	л	0,5	40	20
NaOH	кг	1	80	80
Изопропанол	л	1	214,50	214,50
NaCl	кг	0,2	93,45	18,69
Азот	л	10	450	112,5
Кислород	л	10	350	87,5
Водород	л	10	400	100
Индикаторы	мл	30	1500	45
Дист.вода	л	50	4,176	208,8
	Всего за материалы			3614
	Транспортно-заготовительные расходы (3-5%)			180,7
	Итого по статье C_m			3794,7

Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ

В данную статью включают все затраты, связанные с приобретением специального оборудования (приборов, контрольно-измерительной

аппаратуры, стендов, устройств и механизмов), необходимого для проведения работ по конкретной теме.

Таблица 5.12 – Расчет затрат по статье «Спецоборудование для научных работ»

№ п/п	Наименование оборудования	Кол-во единиц оборудования	Цена единицы оборудования, тыс.руб.	Норма амортизации,	Количество дней работы	Амортизационные отчисления, тыс.руб.
1.	Циклотрон Р-7М	1	10000	-	-	-
2.	Перистальтический насос LOIP LS-301	1	64,5	0,1	30	0,77
3.	Водяная баня LAZNIA LW-4	1	180	0,1	45	3,23
4.	Импедансометр ZIVE sp2	1	900	0,1	1	0,36

При приобретении спецоборудования необходимо учесть затраты по его доставке и монтажу в размере 15 % от его цены. Стоимость оборудования, используемого при выполнении конкретного научного проекта и имеющегося в данной научно-технической организации, учитывается в виде амортизационных отчислений.

Основная заработная плата исполнителей темы

Статья включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением проекта, (включая премии, доплаты) и дополнительную заработную плату.

$$C_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп}$$

где $Z_{осн}$ – основная заработная плата; $Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата.

Основная заработная плата ($Z_{осн}$) руководителя (лаборанта, инженера) от предприятия (при наличии руководителя от предприятия) рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_{раб}$$

где $Z_{осн}$ – основная заработная плата одного работника; T_p – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн. (табл.); $Z_{дн}$ – среднедневная заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_{\text{м}} \cdot M}{F_{\text{д}}}$$

где $Z_{\text{м}}$ – месячный должностной оклад работника, руб.; M – количество месяцев работы без отпуска в течение года; $F_{\text{д}}$ – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн. (табл. 5.13).

Таблица 5.13 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Научный сотрудник	Магистрант	Оператор
Календарное число дней	365	365	365	365
Количество нерабочих дней - выходные дни - праздничные дни	66	66	66	66
Потери рабочего времени - отпуск - невыходы по болезни	48	48	48	48
Действительный годовой фонд рабочего времени	251	251	251	251

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_{\text{м}} = Z_{\text{б}} \cdot (k_{\text{пр}} + k_{\text{д}}) \cdot k_{\text{р}}$$

где $Z_{\text{б}}$ – базовый оклад, руб.; $k_{\text{пр}}$ – премиальный коэффициент, (определяется Положением об оплате труда); $k_{\text{д}}$ – коэффициент доплат и надбавок (в НИИ и на промышленных предприятиях – за расширение сфер обслуживания, за профессиональное мастерство, за вредные условия: определяется Положением об оплате труда); $k_{\text{р}}$ – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

Расчёт основной заработной платы приведён в табл. 5.14.

Таблица 5.14 – Расчёт основной заработной платы

Исполнители	$Z_{\text{б}}$, руб.	$k_{\text{р}}$	$Z_{\text{м}}$, руб.	$Z_{\text{дн}}$, руб.	$T_{\text{р}}$, раб. дн.	$Z_{\text{осн}}$, руб.
Руководитель	20080,87	1,3	26105,13	1081,6	28	30284,8
Науч.сотрудник	20743,41	1,3	26966,43	1117,3	62	69272,6
Инженер	9893	1,3	12860,9	532,8	4	2131,2
Магистрант	9893	1,3	12860,9	532,8	80	42624

Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала

В данную статью включается сумма выплат, предусмотренных законодательством о труде, например, оплата очередных и дополнительных отпусков; оплата времени, связанного с выполнением государственных и общественных обязанностей; выплата вознаграждения за выслугу лет и т.п. (в среднем – 12 % от суммы основной заработной платы).

Дополнительная заработная плата рассчитывается исходя из 10-15% от основной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнении темы:

$$Z_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot Z_{\text{осн}}$$

где $Z_{\text{доп}}$ – дополнительная заработная плата, руб.; $k_{\text{доп}}$ – коэффициент дополнительной зарплаты; $Z_{\text{осн}}$ – основная заработная плата, руб.

В табл. 5.15 приведена форма расчёта основной и дополнительной заработной платы.

Таблица 5.15 – Заработная плата исполнителей НИИ

Заработная плата	Руководитель	Н.с.	Инженер	Магистрант
Основная зарплата	30284,8	69272,6	2131,2	42624
Дополнительная зарплата	3028,48	6927,26	213,12	4262,4
Зарплата исполнителя	33313,28	76199,86	2344,32	46886,4
Итого по статье $C_{\text{зп}}$	158743,86			

Отчисления на социальные нужды

Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды. (30,2%)

$$C_{\text{зп}} = 158743,86 \cdot 0,302 = 47940,65$$

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

Накладные расходы

Таблица 5.16 – Расчеты затрат электроэнергии

Устройство	W, кВт/ч	t, ч	Стоимость, руб.
Циклотрон Р-7М	200	5	5800
Перистальтический насос LOIP LS-301	0,1	90	52,2
Водяная баня LAZNIA LW-4	0,044	135	34,2
Импедансметр ZIVE sp2	0,024	6	8,35
ПЭВМ	0,3	100	174
Итого			6068,75

где W – потребляемая мощность, t – время работы

Расчет стоимости производится по формуле:

$$C_{\text{эл}} = Wtc$$

где c – тариф на электроэнергию (5,8 руб.)

5.3.3 Реестр рисков проекта

Идентифицированные риски проекта включают в себя возможные неопределенные события, которые могут возникнуть в проекте и вызвать последствия, которые повлекут за собой нежелательные эффекты. Информацию по данному разделу необходимо свести в таблицу (табл. 5.17).

Таблица 5.17 – Реестр рисков

№	Риск	Потенциальное воздействие	Вероятность наступления (1-5)	Влияние риска (1-5)	Уровень риска	Способы смягчения риска	Условия наступления
1	Технология	Снижение рабочих характеристик готового продукта	3	5	высокий	Повышение квалификация персонала	Нарушение технологического процесса
2	Качество		2	4	низкий	Контролирование каждого этапа технологического процесса	

5.4 Оценка сравнительной эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как: этот показатель нужно рассчитать, сравнив стоимость своего проекта с аналогичным проектом

Проект имеет одно исполнение. Тогда,

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{12440}{12440} = 1$$

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

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

$$I_m^a = \sum_{i=1}^n a_i b_i^a \qquad I_m^p = \sum_{i=1}^n a_i b_i^p$$

где I_m – интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов; a_i – весовой коэффициент i -го параметра; b_i^a , b_i^p – бальная оценка i -го параметра для аналога и разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания; n – число параметров сравнения.

Таблица 5.18 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Критерии \ ПО	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Nafion
1. Протонопроводимость	0,25	5	5
2. Влагопоглощение	0,15	3	2
3. Химическая стойкость	0,15	3	3
4. Метод формирования	0,05	5	3
5. Работа при повышенных температурах	0,2	4	3
6. Стоимость	0,2	5	2
ИТОГО	1	4,2	3,15

Интегральный показатель эффективности разработки и аналога определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{финр}^p = \frac{I_m^p}{I_\phi^p} \qquad I_{финр}^a = \frac{I_m^a}{I_\phi^a}$$

Сравнение интегрального показателя эффективности текущего проекта и аналогов позволит определить сравнительную эффективность проекта. Сравнительная эффективность проекта:

$$\mathcal{E}_{cp} = \frac{I_{финр}^p}{I_{финр}^a}$$

где \mathcal{E}_{cp} – сравнительная эффективность проекта; I_m^p – интегральный показатель разработки; I_m^a – интегральный технико-экономический показатель аналога.

Таблица 5.19 – Сравнительная эффективность разработки

<i>№ п/п</i>	<i>Показатели</i>	<i>Аналог</i>	<i>Разработка</i>
1	Интегральный финансовый показатель разработки	1	1
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	3,15	4,2
3	Интегральный показатель эффективности	3,15	4,2
4	Интегральный показатель эффективности	1,33	

Сравнение значений интегральных показателей эффективности позволяет понять и выбрать более эффективный вариант решения поставленной в магистерской диссертации технической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности.

ГЛАВА 6 СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ

В современных условиях одним из основных направлений коренного улучшения всей профилактической работы по снижению производственного травматизма и профессиональной заболеваемости является повсеместное внедрение комплексной системы управления охраной труда, то есть путем объединения разрозненных мероприятий в единую систему целенаправленных действий на всех уровнях и стадиях производственного процесса.

Охрана труда - система сохранения жизни и здоровья работников в процессе трудовой деятельности, включающая в себя правовые, социально-экономические, организационно-технические, санитарно-гигиенические, лечебно-профилактические, реабилитационные и иные мероприятия [36].

Опасным производственным фактором называется такой производственный фактор, воздействие которого в определенных условиях приводят к травме или другому внезапному, резкому ухудшению здоровья.

Вредным производственным фактором называется такой производственный фактор, воздействие которого на работающего, в определенных условиях, приводит к заболеванию или снижению трудоспособности [36].

При выполнении настоящей магистерской работы были использованы: циклотрон Р-7М, персональная электронно-вычислительная машина, газовые баллоны со сжатым газом, химические реагенты (стирол, серная кислота, хлорсульфоновая кислота, изопропанол, р-р щелочи). Приведем анализ вредных и опасных производственных факторов, а также комплекс защитных мероприятий.

6.1 Анализ опасных и вредных производственных факторов

В таблице 6.1 приведены основные элементы производственного процесса, формирующие опасные и вредные факторы.

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

Наименование видов работ и параметров производственного процесса	ФАКТОРЫ ГОСТ 12.0.003-74 ССБТ		Нормативные документы
	Вредные	Опасные	
Работа на циклотроне Р-7М.	Шум; повышенный уровень электромагнитных излучений; повышенная ионизация воздуха; повышенный уровень ионизирующих излучений в рабочей зоне; плохая освещенность; вредные вещества	—	[40], [38], [41], [42]
	Высокое напряжение	Электрический ток	[43]
	—	Пожарная безопасность	[45], [46]
Работа на ПЭВМ	—	Электрический ток	[44]
	Воздействие радиации (ВЧ,УВЧ,СВЧ и так далее)	—	[39]
	—	Пожарная безопасность	[45]
Работа в лаборатории	Шум; работа с хим.веществами (Токсические; раздражающие)	—	[38], [42]
	—	Пожарная безопасность	[45], [46]

Производственные условия на рабочем месте характеризуются наличием опасных и вредных факторов, которые классифицируются по группам элементов: физические, химические, биологические, психофизиологические.

На инженера, работающего на установке, воздействуют следующие факторы:

- физические:
 - температура и влажность воздуха;
 - шум;
 - статическое электричество;
 - электромагнитное поле низкой частоты;
 - освещённость;
 - наличие излучения;
- психофизиологические.

Психофизиологические опасные и вредные производственные факторы, делятся на: физические перегрузки (статические, динамические) и нервно-психические перегрузки (умственное перенапряжение, монотонность труда, эмоциональные перегрузки).

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

6.2.1 Организация мероприятий

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

Проверка знаний правил техники безопасности проводится квалификационной комиссией после обучения на рабочем месте. Проверяемому присваивается соответствующая его знаниям и опыту работы квалификационная группа по технике безопасности и выдается специальной

удостоверение.

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

6.2.2 Требования к ПЭВМ и организация работы

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 рис.6.1

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*: в зоне легкой досягаемости ладони – *в* (слева) – *литература* и *документация*, необходимая при работе, в выдвижных ящиках стола - *литература*, не используемая постоянно.

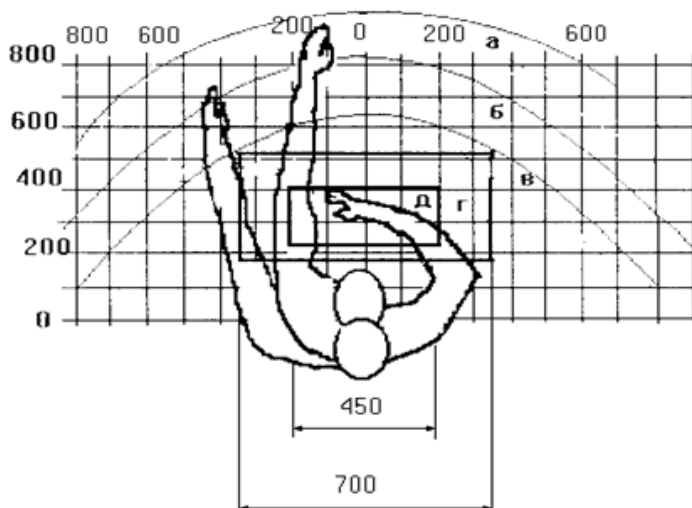


Рисунок 6.1 – Зоны досягаемости рук в горизонтальной плоскости: *а* - зона максимальной досягаемости рук; *б* - зона досягаемости пальцев при вытянутой руке; *в* - зона легкой досягаемости ладони; *г* - оптимальное пространство для грубой ручной работы; *д* - оптимальное пространство для тонкой ручной работы.

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 D к нормали экрана. Лучше если угол обзора будет составлять 30 D. 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 D. 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. 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 [37] и приведены в таблице 6.2.

Таблица 6.2 – Оптимальные и допустимые параметры микроклимата

Период года	Температура, °С	Относительная влажность, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный и переходный	23-25	60-40	0,1
Тёплый	23-25	60-40	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 м³ на человека – не менее 30 м³ в час на человека; при объёме помещения

более 40 м³ 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 °С, зимой – 13÷15 °С. В лаборатории осуществляется естественная вентиляция. Воздух поступает и удаляется через щели, окна, двери. Основным недостатком такой вентиляции в том, что приточный воздух поступает в помещение без предварительной очистки и нагревания.

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.

Источником шумового загрязнения при работе на установке Р-7М являются вращающиеся части механических насосов, вентиляционная шахта, а также воздушное охлаждение электромагнита. В лаборатории источником шумового загрязнения является вытяжка. Предельно допустимый уровень шумов и средства защиты должны удовлетворять [38]. Работающих в этих зонах, администрация снабжает средствами индивидуальной защиты, которыми являются специальные наушники, вкладыши в ушную раковину, противозумные каски, защитное действие которых основано на изоляции и поглощения звука.

При работе на ПЭВМ согласно [39] напряженность электромагнитного поля на расстоянии 50 см вокруг экрана по электрической составляющей должна быть не более:

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

Плотность магнитного потока должна быть не более:

- в диапазоне частот от 5Гц до 2кГц — 250нТл;
- в диапазоне частот от 2 до 400 кГц — 25нТл.

Существуют следующие способы защиты от ЭМИ:

- 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 мкбэр/час. По нормам [37] 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 Радиационная безопасность

Магистерская работа выполнялась на циклотроне Р-7М. При работе использовались баллоны со сжатым газом, источники ионизирующего излучения (ИИ) и высокочастотный генератор (ВЧГ).

Циклотрон – резонансный циклический ускоритель нерелятивистских тяжелых заряженных частиц.

В зависимости от диапазона энергий частиц основными радиационно-опасными видами излучений являются:

- 1) до энергий порядка 10 МэВ:
 - a) пучки выведенных ускоренных частиц,
 - b) нейтронное излучение,
 - c) наведенная бета- и гамма-активность;
- 2) свыше 10 МэВ:
 - a) пучки выведенных ускоренных частиц,
 - b) нейтронное излучение,
 - c) наведенная бета- и гамма-активность,
 - d) гамма-кванты высоких энергий;
 - e) мезоны.

В результате воздействия радиации нарушается нормальное течение биохимических процессов и обмен веществ в организме. В зависимости от величины поглощенной дозы излучения а также от индивидуальных особенностей организма, вызванные изменения могут быть обратимыми или необратимыми. При небольших дозах поражённая ткань восстанавливает свою функциональную деятельность, но большие дозы при длительном воздействии могут вызвать необратимые поражения отдельных органов или всего организма.

Важным фактором при воздействии излучения на организм является время облучения. С увеличением мощности дозы поражающее действие излучения возрастает. Чем более дробно излучение по времени, тем меньше его поражающее действие.

Устанавливаются следующие категории облучаемых лиц:

- персонал (группы А и Б);
- все население, включая лиц из персонала, вне сферы и условий их производственной деятельности.

Согласно [40] для категории облучаемых лиц устанавливаются три класса нормативов основных пределов доз (ОПД), приведенных в таблице.

Таблица 6.3 – Основные пределы доз

Нормируемые	Пределы	
	Персонал (группа А)	Население
Эффективная доза	20 мЗв в год в среднем за любые последовательные 5 лет, но не более 50 мЗв в год	1 мЗв в год в среднем за любые последовательные 5 лет, но не более 5 мЗв в год
Эквивалентная доза за год		
В хрусталике глаза		
Коже	150 мЗв	15 мЗв
Конечности	500 мЗв	50 мЗв
	500 мЗв	50 мЗв

Доза эффективная – величина, используемая как мера риска возникновения отдаленных последствий облучения всего тела человека и отдельных его органов и тканей с учетом их радиочувствительности.

Доза эквивалентная – поглощенная доза в органе или ткани, умноженная на соответствующий взвешивающий коэффициент для данного вида излучения.

Взвешивающий коэффициент для отдельных видов излучения – множители поглощенной дозы, учитывающие относительную эффективность различных видов излучения в индуцировании биологических эффектов.

Для защиты персонала от излучения предусмотрены следующие меры безопасности. Комната управления находится в отдельном помещении от циклотрона. Это сводит риск облучения персонала во время работы циклотрона к нулю. Также для циклотрона предусмотрена отдельная, не смежная с общей, вытяжка.

Сотрудники, проводящие ремонтные или профилактические работы с деталями ускорителей, имеющими остаточную активность, должны строго выполнять все требования личной гигиены.

Как во время работы, так и при выходе из помещений, где ведутся работы, необходимо проверять чистоту одежды, рук, тела – на радиометрическом приборе. Спецодежда и защитные средства должны храниться в специальных шкафах.

Все выносимые из зала ускорителя детали и материалы необходимо проверить на наличие на них наведенной активности. В случае ее обнаружения указанные предметы следует хранить в специальном помещении до уменьшения наведенной активности до допустимых уровней.

6.4 Электромагнитные излучения радиочастотного диапазона

В комплекс ускорителя обычно входят устройства, работа которых связана с различными видами нерадиационной опасности. К их числу относятся высоковольтные генераторы, мощные высокочастотные генераторы, вакуумные системы, аппаратура высокого давления, мощные электромагнитные поля. Работа с этими узлами ускорителя проводится по правилам, указанных в специальных инструкциях.

Источником электромагнитного излучения является высокочастотный генератор (ВЧГ). Излучение высоких частот вызывает в организме изменение условно-рефлекторной деятельности (торможение условных и безусловных рефлексов), падение кровяного давления, замедленный пульс. Постоянное воздействие сопротивлением облучения и особенно сверхвысоких частот (СВЧ) может привести к стойким функциональным изменениям в центральной нервной и сердечно-сосудистой системах.

- В диапазоне частот 30 кГц - 300 МГц интенсивность ЭМИ РЧ оценивается значениями напряженности электрического поля (Е, В/м) и напряженности магнитного поля (Н, А/м).
- В диапазоне частот 300 МГц - 300 ГГц интенсивность ЭМИ РЧ оценивается значениями плотности потока энергии (ППЭ, Вт/м², мкВт/см²).
- Энергетическая экспозиция (ЭЭ) ЭМИ РЧ в диапазоне частот 30 кГц - 300 МГц определяется как произведение квадрата напряженности электрического или магнитного поля на время воздействия на человека.

Согласно [41] предельно допустимые уровни (ПДУ) воздействия ЭМИ РЧ на человека энергетическая экспозиция за рабочий день (рабочую смену) не должна превышать значений, указанных в таблице.

Таблица 6.4 – Предельно допустимые значения энергетической экспозиции

Диапазоны частот	Предельно допустимая энергетическая экспозиция		
	По электрической составляющей, $(В/м)^2 \cdot ч$	По магнитной составляющей, $(А/м)^2 \cdot ч$	По плотности потока энергии $(мкВт/см^2) \cdot ч$
30 кГц - 3 МГц	20000,0	200,0	-
3 - 30 МГц	7000,0	Не разработаны	-
30 - 50 МГц	800,0	0,72	-
50 - 300 МГц	800,0	Не разработаны	-
300 МГц - 300 ГГц	-	-	200,0

Защита персонала от воздействия ЭМИ РЧ осуществляется путем проведения организационных и инженерно-технических мероприятий, а также использования средств индивидуальной защиты.

К организационным мероприятиям относятся: выбор рациональных режимов работы оборудования; ограничение места и времени нахождения персонала в зоне воздействия ЭМИ РЧ (защита расстоянием и временем) и т.п.

Инженерно-технические мероприятия включают: рациональное размещение оборудования; использование средств, ограничивающих поступление электромагнитной энергии на рабочие места персонала (поглотители мощности, экранирование, использование минимальной необходимой мощности генератора); обозначение и ограждение зон с повышенным уровнем ЭМИ РЧ.

К средствам индивидуальной защиты относятся защитные очки, щитки, шлемы, защитная одежда (комбинезоны, халаты и т.д.).

Способ защиты в каждом конкретном случае должен определяться с учетом рабочего диапазона частот, характера выполняемых работ, необходимой эффективности защиты.

Экранирование источников ЭМИ РЧ или рабочих мест осуществляется с помощью отражающих или поглощающих экранов (стационарных или переносных).

6.5 Работа с химическими веществами

Магистерская работа выполнялась также в лаборатории с использованием таких хим.веществ, как кислоты, щелочь и токсичные органические соединения. Согласно [42] вредные вещества подразделяют на четыре класса опасности:

1-й - вещества чрезвычайно опасные;

2-й - вещества высокоопасные;

3-й - вещества умеренно опасные;

4-й - вещества малоопасные.

Класс опасности вредных веществ устанавливают в зависимости от норм и показателей, указанных в таблице 6.5.

Таблица 6.5 – Нормы показателей для различных классов опасности

Наименование показателя	Нормы для класса опасности			
	1-го	2-го	3-го	4-го
Предельно допустимая концентрация (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны, мг/м	Менее 0,1	0,1-1,0	1,1-10,0	Более 10,0
Средняя смертельная доза при введении в желудок, мг/кг	Менее 15	15-150	151-5000	Более 5000
Средняя смертельная доза при нанесении на кожу, мг/кг	Менее 100	100-500	501-2500	Более 2500
Средняя смертельная концентрация в воздухе, мг/м	Менее 500	500-5000	5001-50000	Более 50000
Коэффициент возможности ингаляционного отравления (КВИО)	Более 300	300-30	29-3	Менее 3
Зона острого действия	Менее 6,0	6,0-18,0	18,1-54,0	Более 54,0
Зона хронического действия	Более 10,0	10,0-5,0	4,9-2,5	Менее 2,5

В настоящей работе использовались химические вещества 2 класса опасности.

Общие положения при работе с химическими веществами

1. При работе с химическими реактивами в лаборатории должно находиться не менее двух сотрудников.

2. Приступая к работе, сотрудники обязаны осмотреть и привести в порядок свое рабочее место, освободить его от ненужных для работы предметов.

3. Перед работой необходимо проверить исправность оборудования, рубильников, наличие заземления и пр.

4. Работа с едкими и ядовитыми веществами, а также с органическими растворителями проводится только в вытяжных шкафах.

5. Запрещается набирать реактивы в пипетки ртом, для этой цели следует использовать резиновую грушу или другие устройства.

6. При определении запаха химических веществ следует нюхать осторожно, направляя к себе пары или газы движением руки.

7. Работы, при которых возможно повышение давления, перегрев стеклянного прибора или его поломка с разбрызгиванием горячих или едких продуктов, также выполняются в вытяжных шкафах. Работающий должен надеть защитные очки (маску), перчатки и фартук.

8. При работах в вытяжном шкафу створки шкафа следует поднимать на высоту не более 20 - 30 см так, чтобы в шкафу находились только руки, а наблюдение за ходом процесса вести через стекла шкафа.

9. При работе с химическими реактивами необходимо включать и выключать вытяжную вентиляцию не менее чем за 30 минут до начала и после окончания работ.

10. Смешивание или разбавление химических веществ, сопровождающееся выделением тепла, следует проводить в термостойкой или фарфоровой посуде.

11. При упаривании в стаканах растворов следует тщательно перемешивать их, так как нижний и верхний слои растворов имеют различную плотность, вследствие чего может произойти выбрасывание жидкости.

6.6 Электробезопасность

В зависимости от условий в помещении опасность поражения человека электрическим током увеличивается или уменьшается. Не следует работать с ЭВМ др. электроустановками в условиях повышенной влажности (относительная влажность воздуха длительно превышает 75%), высокой температуры (более 35°C), наличии токопроводящей пыли, токопроводящих полов и возможности одновременного прикосновения к имеющим соединение с землёй металлическим элементам и металлическим корпусом электрооборудования. Оператор ЭВМ работает с электроприборами: компьютером (дисплей, системный блок и т.д.) и периферийными устройствами.

Существует опасность электропоражения в следующих случаях:

- при непосредственном прикосновении к токоведущим частям во время ремонта;
- при прикосновении к нетоковедущим частям, оказавшимся под напряжением (в случае нарушения изоляции токоведущих частей);
- при прикосновении с полом, стенами, оказавшимися под напряжением;
- при коротком замыкании в высоковольтных блоках: блоке питания и блоке дисплейной развёртки.

Электрический ток, проходя через организм человека, оказывает биологическое, электролитическое, тепловое и механическое действие.

Биологическое действие тока проявляется в раздражении и возбуждении тканей и органов. Вследствие этого наблюдаются судороги скелетных мышц, которые могут привести к остановке дыхания, отрывным переломам и вывихам конечностей, спазму голосовых связок.

Электролитическое действие тока проявляется в электролизе (разложении) жидкостей, в том числе и крови, а также существенно изменяет функциональное состояние клеток.

Тепловое действие электрического тока приводит к ожогам кожного покрова, а также гибели подкожных тканей, вплоть до обугливания.

Механическое действие тока проявляется в расслоении тканей и даже отрывах частей тела.

Мероприятия по обеспечению электробезопасности электроустановок:

- отключение напряжения с токоведущих частей, на которых или вблизи которых будет проводиться работа, и принятие мер по обеспечению невозможности подачи напряжения к месту работы,
 - вывешивание плакатов, указывающих место работы,
 - заземление корпусов всех установок через нулевой провод,
 - покрытие металлических поверхностей инструментов надежной изоляцией,
- недоступность токоведущих частей аппаратуры (заключение в корпуса электропоражающих элементов, заключение в корпус токоведущих частей).

Опасность поражения электрическим током при прикосновении к корпусу и другим металлическим частям оборудования, оказавшимися под напряжением вследствие замыкания на корпусе и по другим причинам, может быть устранена быстрым отключением повреждённой установки от питающей сети и вместе с тем снижением напряжения корпуса относительно земли [43, 44].

6.7 Пожарная и взрывная безопасность

Согласно [45], 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 взрыва и загорания:

- неисправность токоведущих частей установок;
- работа с открытой электроаппаратурой;
- короткие замыкания в блоке питания;
- несоблюдение правил пожарной безопасности;
- наличие горючих компонентов: документы, двери, столы, изоляция кабелей и т.п;
- неправильное использование газовых баллонов.

Мероприятия по пожарной профилактике разделяются на:

- организационные;
- технические;
- эксплуатационные;
- режимные.

Организационные мероприятия предусматривают правильную эксплуатацию оборудования, правильное содержание зданий и территорий, противопожарный инструктаж рабочих и служащих, обучение производственного персонала правилам противопожарной безопасности, издание инструкций, плакатов, наличие плана эвакуации.

К техническим мероприятиям относятся: соблюдение противопожарных правил, норм при проектировании зданий, при устройстве электропроводов и оборудования, отопления, вентиляции, освещения, правильное размещение оборудования.

К режимным мероприятиям относятся, установление правил организации работ, и соблюдение противопожарных мер. Для предупреждения возникновения пожара от коротких замыканий, перегрузок и т. д. необходимо соблюдение следующих правил пожарной безопасности:

- исключение образования горючей среды (герметизация оборудования, контроль воздушной среды, рабочая и аварийная вентиляция);
- применение при строительстве и отделке зданий негорючих или

трудно сгораемых материалов;

- правильная эксплуатация оборудования (правильное включение оборудования в сеть электрического питания, контроль нагрева оборудования);
- правильное содержание зданий и территорий (исключение образования источника воспламенения - предупреждение самовозгорания веществ, ограничение огневых работ);
- обучение производственного персонала правилам противопожарной безопасности;
- издание инструкций, плакатов, наличие плана эвакуации;
- соблюдение противопожарных правил, норм при проектировании зданий, при устройстве электропроводов и оборудования, отопления, вентиляции, освещения;
- правильное размещение оборудования;
- своевременный профилактический осмотр, ремонт и испытание оборудования.

При обращении с газовыми баллонами необходимо выполнять следующие правила:

- не допускать к эксплуатации баллоны, для которых истек срок очередного испытания;
- запрещается производить ремонт или окраску баллонов и их арматуры;
- запрещается отогревание редукторов, вентилях открытым огнем;
- при перекачивании кислородных баллонов вручную нельзя брать за вентиль;
- не допускается во время погрузки и разгрузки ударять баллоны о твердые предметы;
- не допускается совместное хранение баллонов с кислородом и горючими газами.

Хранение газовых баллонов на складе производится в вертикальном положении с установкой их в специально оборудованных гнездах, клетках или с ограждением их барьером.

Согласно [46] предохранительные клапаны для газовых баллонов должны быть выбраны так, чтобы в сосуде не могло создаваться давление, превышающее расчетное давление более чем на 0,05 МПа (0,5 кг/см²) для сосудов с давлением до 0,3 МПа (3 кг/см²), на 15% - для сосудов с давлением свыше 0,3 до 6,0 МПа (от 3 до 60 кг/см²) и на 10% - для сосудов с давлением свыше 6,0 МПа (60 кг/см²).

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 с инструкцией.

ВЫВОДЫ

- Получены экспериментальные образцы ПОМ на основе ПВДФ полимеров путем радиационно-химической модификацией в три основных этапа:

1. Объемное радиационное воздействие высокоэнергетическими ионами гелия-4 на матрицу полимера.
2. Прививочная полимеризация мономера стирола в матрицу базового полимера.
3. Сульфирование привитых полимеров в концентрированной серной кислоте H_2SO_4 (78%).

- Синтезированные ПОМ обладают характеристиками, сравнимыми с коммерческими мембранами Nafion фирмы DuPont. Обменная емкость мембран на основе ПВДФ равна от 1,55 до 1,84 мг-экв/г, влагопоглощение составило от 45 до 50%, протонная проводимость от 0,0089 до 0,0266 См/см при температуре 18 °С и 80% относительной влажности (для сравнения приводим проводимость Nafion 0,017 – 0,029 См/см).

- Получены экспериментальные зависимости степени прививки от поглощенной дозы и концентрации мономера стирола в растворе.

- Исследовано влияние температуры на процесс прививочной полимеризации для полимеров ПВДФ.

- Модификация полимеров ПП и ПТФЭ не дала положительных результатов. Вероятно, это связано с радиационной стойкостью этих полимеров. Большая поглощенная доза приводила к деструкции полимеров. Уменьшать время облучения и, соответственно, дозу, невозможно ввиду инерционной системы управления циклотрона.

- Низкую степень прививки ПП и ПТФЭ вероятно обусловлена высокой химической стойкостью материалов. В дальнейшем необходимо

выбирать другие химических соединения. Тоже касается и для процесса сульфирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной работы были получены экспериментальные образцы ПОМ на основе полимера ПВДФ путем модифицирования базового полимера радиационно-химическим методом. Особенностью метода, использованного в работе, является использование высокоэнергетических ионов гелия-4 ($E = 28$ МэВ), обладающих высокими ионизационными свойствами.

Для модификации РХ методом полимеров ПП и ПТФЭ необходимо разработать систему, позволяющую минимизировать влияние инерционности циклотрона на величину поглощенной дозы.

Сорбированный в матрицу полимера по радикальному механизму мономер стирол при последующем сульфировании придает полимерной матрице ПВДФ гидрофильность и протонпроводящие свойства.

Полученные результаты позволяют рассмотреть термическую полимеризацию стирола, сорбированного в пленки ПВДФ из раствора стирола в изопропанол, сульфирование которого превращает пленки в протонпроводящие мембраны. Дальнейшее тестирование в условиях работы ТЭ помогут оценить конкурентоспособность данной ПЭМ с рыночными мембранами.

В ходе выполнения магистерской диссертации разработана технология модифицирования полимеров ПВДФ для создания коммерчески доступных ПОМ.

В перспективе работа будет продолжаться и будут рассматриваться другие полимерные материалы для использования в качестве ПОМ для ТЭ

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русанов А.Л., Лихачев Д.Ю., Мюллен К. Электролитические протонпроводящие мембраны на основе ароматических конденсационных полимеров // Успехи химии. – 2002. – Т.71. – вып. 9. – С. 862-877;
2. Лебедева О.В. Протонпроводящие мембраны для водородно-воздушных элементов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2016. – вып. 1. – С. 7-19;
3. Иванчѐв С.С., Мякин С.В. Полимерные мембраны для топливных элементов: получение, структура, модифицирование, свойства // Успехи химии. – 2010. – вып. 2. – С. 117-134;
4. Carrette L.P.L., Friedrich K.A., Huber M., Stimming U. Improvement of CO tolerance of proton exchange membrane (PEM) fuel cells by a pulsing technique // Phys.Chem.Chem.Phys. – 2001. – №3. – P.320-324;
5. Siracusano S., Van Dijk N., Backhouse R. Degradation issues of PEM electrolysis MEAs // Renewable Energy. – 2018. – №123. – P.52-57;
6. Валитов М.И. Новые платиновые и комплексные никелевые катализаторы для полимерно-электролитного топливного элемента, ЭПР-мониторинг процессов окисления топлива и деградации мембран: дис. канд. хим. наук. – Казань, 2014. –113 с.;
7. Pragma industries. The fuel cell company [электронный ресурс]. – Режим доступа: www.pragma-industries.com, свободный;
8. Characterization of proton exchange membrane materials for fuel cells by solid state nuclear magnetic resonance / Edited by Xueqian Kong. –Iowa State University, 2010. – 142 p.;
9. Organic-Inorganic Composite Polymer Electrolyte Membranes: Preparation, Properties, and Fuel Cell Applications / Edited by Inamuddin and al. – Springer International Publishing AG 2017. – 460 p.;
10. Mulijani S., Dahlan K., Wulanawati A. Sulfonated Polystyrene Copolymer: Synthesis, Characterization and Its Application of Membrane Direct

Methanol Fuel Cell (DFMC) // International Journal of Materials, Mechanics and Manufacturing. – 2014. – №1. – P.36-40;

11. Qi Gao, Xueting Pan, Providence Ingabire Buregeya. Stable anion exchange membranes derived from fluorinated poly(aryl ethers) with quaternized fluorine units for fuel cell applications // Journal of Applied Polymer Science. – 2018. – №21. – P.1-10;

12. Wu Q.S., Zhao T.S., Chen R., An L. A sandwich structured membrane for direct methanol fuel cells operating with neat methanol // Applied Energy. – 2013. – №106. – P.301-306;

13. Eikerling M., Kornyshev A.A., Kuznetsov A.M. Mechanisms of Proton Conductance in Polymer Electrolyte Membranes // The Journal of Physical Chemistry B. – 2001. – №105. – P.3646-3662;

14. Галлямов М.О., Хохлов А.Р. Топливные элементы с полимерной мембраной: Материалы к курсу по основам топливных элементов. – М.: Физический факультет МГУ, 2014. – 72 с.;

15. Орхокова Е.А. Полимерные протонпроводящие мембраны на основе модифицированного поливинилхлорида // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2016. – вып. 2. – С.15-22;

16. Ярославцев А.Б., Никоненко В.В. Ионообменные мембранные материалы: свойства, модификация и практическое применение // Российские нанотехнологии. – 2009. – №3-4. – С.8-29;

17. Добровольский Ю.А., Волков Е.В., Писарева А.В. Протонообменные мембраны для водородно-воздушных топливных элементов // Российский химический журнал. – 2006. – №6. – С.95-104;

18. Michael A. Hickner, Hossein Ghassemi, Yu Seung Kim. Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes (PEMs) // Chemical Reviews. – 2004. – №104. – P.4587-4612;

19. Alexander Kraysberg, Yair Ein-Eli. Review of Advanced Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cells // Energy and fuels. – 2014. – №12. – P.7303-7330;

20. Albert Albert, Alejandro O. Barnett, Magnus S. Thomassen. // Radiation-Grafted Polymer Electrolyte Membranes for Water Electrolysis Cells: Evaluation of Key Membrane Properties // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2015. – №40. – P.22203-22212;
21. Polat K., Sen M. Preparation and characterization of a thermoplastic proton-exchange system based on SEBS and polypropylene blends // eXPRESS Polymer Letters. – 2017. – №3. – P.209-218;
22. Khadiza Begam, Md. AlamgirKabir, M. Mahbubur Rahman. Properties of Proton Exchange Membranes Poly-ethylene Terephthalate (PET) Films Developed by Gamma Radiation Induced Grafting and Sulfonation Technique // Physics and Materials Chemistry. – 2013. – №2. – P.13-20;
23. Абдрашитов Э.Ф., Бокун В.Ч., Крицкая Д.А. Синтез и транспортные свойства протонопроводящих мембран на основе пленок ПВДФ с введенным и сульфированным полистиролом // Электрохимия. – 2011. – вып. 4. – С.411-419.
24. Albert Albert, Tim Lochner, Thomas J. Schmidt. Stability and Degradation Mechanisms of Radiation-Grafted Polymer Electrolyte Membranes for Water Electrolysis // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2016. – №24. – P.15297-15306;
25. Radiation Grafted Membranes / Edited by Selmiye Alkan Gursel and al. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008. – 61 p.;
26. Сангинов Е.А. Получение и физико-химические свойства протонообменных мембран на основе фторированных полимеров / дис.канд.хим.наук. – Черноголовка, 2010. – 142 с.;
27. Wenze Li, Chang Gao, Jinyu Guo. The preparation of porous proton exchange membranes via in situ polymerization // Solid State Ionics. – 2015. – №1. – P.254-259;
28. Марков Н.В.. Дозиметрия импульсных пучков тяжелых ионов для радиобиологических исследований на ускорительном комплексе ИТЭФ ТВН: дис. канд. физ.- мат. наук. – Москва, 2014.–161 с.;

29. Е.А. Головина, В.Б. Маркин. Основы радиационного материаловедения: учебное пособие / – Барнаул: Издательство АлтГТУ, 2008. – 145 с.;
30. Francielli Muller, Carlos A. Ferreira, Denise S. Azambuja. Measuring the Proton Conductivity of Ion-Exchange Membranes Using Electrochemical Impedance Spectroscopy and Through-Plane Cell // The journal of physical chemistry B. – 2014. – №4. – P.1102-1112;
31. Haque, M. A., Sulong A. B., Rosli R. E. Measurement of Hydrogen Ion Conductivity through Proton Exchange Membrane // IEEE WIECON-ECE, 2015. – P.552-555.
32. Nima Ahmadi, Sajad Rezazadeh, Abdolrahman Dadvand. Study of the Effect of Gas Channels Geometry on the Performance of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell // Periodica Polytechnica Chemical Engineering. – 2018. – №1. – P.97-105;
33. Ровкина Н.М., Ляпков А.А. Лабораторный практикум по химии и технологии полимеров: учебное пособие / Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2008. – 275 с.;
34. В.М. Сутягин, Бондалетова Л.И. Химия и физика полимеров: учебное пособие / Томск: Издательство ТПУ, 2003. – 208 с.;
35. Иль А.П. Исследование стабильности протон-проводящих трековых мембран с модифицированной ионами углерода поверхностью: дис. м. – Томск, 2016. – 91 с.;
36. Федеральный закон «Об основах охраны труда» от 17.07.1999 г. № 181-ФЗ.
37. СанПиН 2.2.4.548-96 Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений;
38. ГОСТ 12.1.003-8 Шум. Общие требования безопасности. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2002;
39. СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. Гигиенические требования к ПЭВМ и организации работы;

40. СанПиН 2.6.1.2523-09. Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009);
41. СанПиН 2.2.4/2.1.8.055-96. Электромагнитные излучения радиочастотного диапазона;
42. ГОСТ 12.1.007-76. Система стандартов безопасности труда ВРЕДНЫЕ ВЕЩЕСТВА. Классификация и общие требования безопасности. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1996;
43. ГОСТ 12.1.019-2009 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2010;
44. ГОСТ 12.2.085-82. Электробезопасность. Предельно допустимые значения напряжений прикосновения и токов. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2007;
45. ГОСТ 12.1.004-91. Пожарная безопасность. Общие требования. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1996;
46. ГОСТ 12.2.085-2002. Сосуды, работающие под давлением. Клапаны предохранительные. Требования безопасности. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2007.

Приложение 1

Chapter 2 Materials and methods of modification

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОДМ61	Максимов К.А		

Консультант школы ИЯТШ отделения НОЦ:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент НОЦ им. Б.П. Вейнберга	Сиделёв Д.В.			

Консультант – лингвист отделения ОИЯ школы ИЯТШ:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ст.пр. ОИЯ ИЯТШ	Кабрышева О.П.			

Introduction

Human and technology development is directly related to energy. In other words, the more humanity develops, the more energy it needs. The greater the energy requirement of humans, the sooner the energy develops.

Today, in the industrialized countries, the problems associated with the production, distribution and environmental consequences of the use of raw materials in energy and transport have escalated. Mankind has faced to with two serious problems: the inevitable depletion of fossil fuels, which leads to a rapid rise in fuel prices, and environmental problems associated with the release of a huge amount of toxic waste as a result of the conventional methods of using energy resources.

In connection with this, recently a lot of attention in the world has been devoted to the development of alternative emission-free energy, such as solar energy, wind energy, tide and waves energy, etc.

Advanced and eco-friendly energy source is hydrogen energy (HE), which uses hydrogen and hydrocarbon fuel.

Hydrogen has great advantages - environmental friendliness and energy efficiency. The result of the combustion of hydrogen is ordinary water, which is absolutely not dangerous for the environment, and the energy output of hydrogen when it burns with oxygen is more than 120,7 GJ per ton. It is also worth consider the fact that the hydrogen reserves is almost inexhaustible, because its main source on our planet is water, which covers most of the globe. In addition, water sources can be gas, coal, biomass, with both plants and waste.

To extract energy from hydrogen molecules, fuel cells (FC) are used, which are capable of directly converting chemical energy into electrical energy. It is believed that their efficiency of such devices can reach over 70% [1-4].

Another important reason for using energy systems based on fuel cells is the possibility of their use in regions where the delivery of electricity produced by traditional methods is significantly hampered, for example, in the conditions of the Far North.

Fuel cells also have a number of other advantages over conventional energy sources, such as small size, compactness, light weight. They are noiseless in their work, economical in terms of fuel consumption, and the most important advantage is that they are environmentally friendly, because during their work, there is no release of harmful substances into the atmosphere [2].

At present, the greatest success has been achieved in the construction of fuel cells based on polymer electrolytes in the form of thin membranes. The development of this direction is due to the extensive use of polymeric membrane fuel cells, mainly as small-sized current sources. A key component of such FCs is the membrane-electrode block, at the anode and cathode of which catalytic reactions of fuel oxidation and oxidizer recovery reduction occur [3].

However, the widespread introduction of fuel cells with a polymer membrane is still delayed due to the high cost of electricity. In fuel cells, one of the most expensive components is a catalyst and a proton-conducting membrane. In commercial fuel cells, platinum is used as the catalyst, which is expensive and, moreover, not widely distributed on Earth.

Nowadays, the most widespread membrane is Nafion, manufactured by DuPont. However, independently of the type of used membrane, their short operation time is a serious problem, because of extreme working conditions, it undergoes physical and chemical degradation [5, 6].

Obviously, the success of fuel cells will be based on the ability of the chemical industry to supply cheaper materials with better characteristics: catalysts with minimal concentration noble metals, new electrolytes and membranes [6].

The objective of this work is to obtain new proton exchange membranes by modifying cheap and generally available polymers, such as polypropylene (PP), polyvinylidene fluoride (PVDF) and polytetrafluoroethylene (PTFE) by radiation-induced grafting. A distinctive feature of the method used in this work is the modification of polymers by high-energy helium-4 ions.

To achieve this objective, it was necessary to do the following tasks:

- To develop the technology of radiation-induced grafting. This technology includes irradiation of polymers by high-energy helium-4 ions; thermal polymerization of the monomer in the polymer matrix, and sulfonation of the resulting polymer composite;
- To prepare proton exchange membranes (POM) with high conductivity and stable physicochemical and mechanical characteristics.

Chapter 2 Materials and methods of modification

The radiation-chemical method is often an almost easier way of obtaining graft copolymers than a conventional chemical method. Also, this method is more universal, since it can be used to generate any active centers. Both surface and bulk graft polymerization can be performed by this method.

Membrane development requires activation of the entire bulk of the film so that modification across the film may be achieved. This makes it necessary to use high energy radiation, which may penetrate and produce ionization of the polymer matrix. The nature of the radiation has significant impact on the physical and chemical properties of the resultant membrane. A wide range of types of high energy radiation are available to be used for the grafting process. The radiation may be either electromagnetic in nature, such as X-rays and gamma rays, or charged particles, such as beta particles, electrons and ions.

In this work the high energy ions of 4He (28 MeV) are used. This choice is explained by high ionization degree of alpha particles, which is a cause of big amount of radicals which are produced in polymers. These radicals are active centers in the following steps of polymers modification.

Radiation-induced grafting is a process where, in a first step, an active site is created in the preexisting polymer. This site is usually a free radical, where the polymer chain behaves like a macroradical. This may subsequently initiate the polymerization of a monomer, leading to the formation of a graft copolymer structure where the backbone is represented by the polymer being modified, and the side chains are formed from the monomer (Fig. 1).

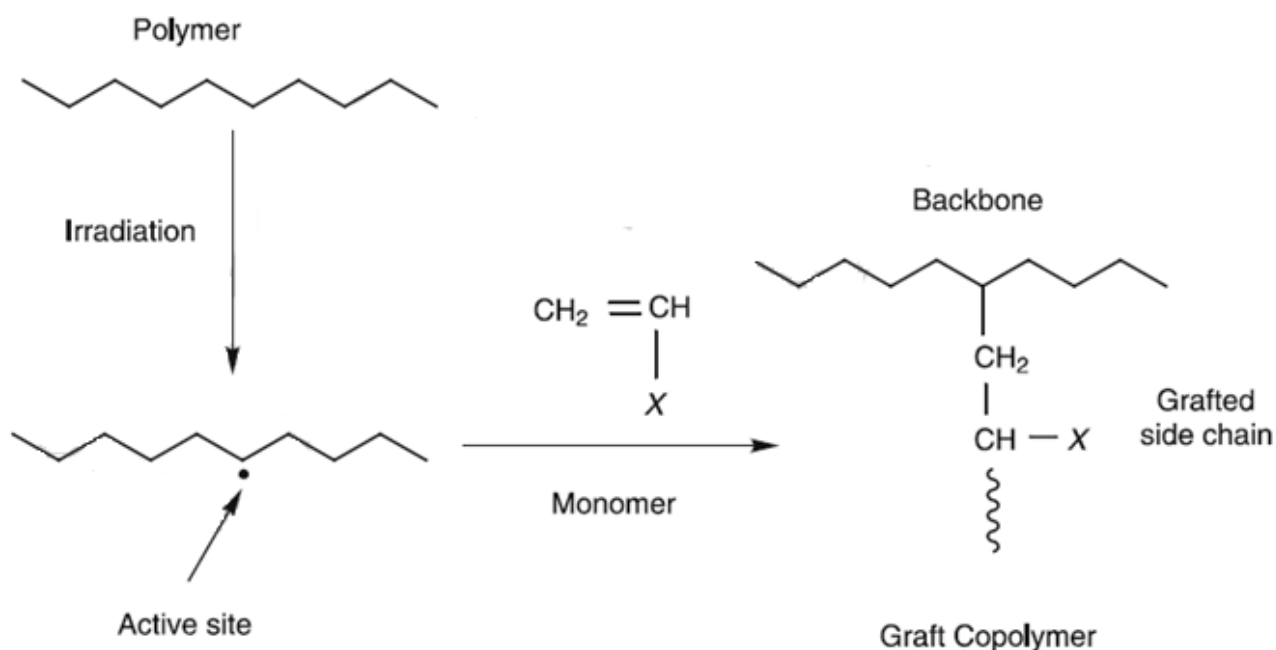


Fig.1 Radiation induced grafting [25]

Radiation grafting may be carried out by using three different options:

1. Simultaneous radiation grafting is where both the polymer and the monomer are exposed to radiation. In situ free radical sites are generated and the polymerization of the monomer is initiated. The limitation of this method is that the monomer is continuously exposed to radiation during the grafting reaction and hence extensive homopolymerization proceeds parallel to the grafting reaction, which leads to monomer wastage and a low level of grafting efficiency in a system.

2. Preirradiation grafting (hydroperoxide method) involves activation of the polymer by exposure to radiation under air, which results in the creation of radicals along the macromolecular backbone. These radicals subsequently interact with the oxygen and form peroxides. The graft polymerization is initiated by the decomposition of these peroxides at an elevated temperature. The drawback of this process is that significantly high irradiation doses are needed to achieve a sufficient number of hydroperoxides to accomplish reasonable graft levels, which leads to drastic changes in the physical structure of the polymer and oxidative degradation, even before any grafting is initiated and this is subsequently reflected in the membrane characteristics.

3. Preirradiation grafting (trapped radicals method) involves irradiation of the polymer under inert atmosphere or under vacuum. As a result, the radicals are formed and remain trapped within the polymer matrix. These radicals subsequently initiate the grafting of a monomer.

The most convenient variant of the modification is the polymerization of the monomer on the post-effect in the air atmosphere. This method is good in that there is no need to obtain a high or medium vacuum, which greatly simplifies the process of polymer modification. However, the fact that large doses of radiation are necessary limits the application of this method.

To solve this problem, high-energy ($E = 28 \text{ MeV}$) helium-4 ions were used in this work, the effect of which on the polymer in the air working medium leads to the formation of radicals trapped within the polymer film. Thus, this method of forming a PEM combines the 2nd and 3rd variants of polymer modification.

It is extremely important to know of the influence of irradiation on polymers because even a low irradiation dose may introduce significant alteration in the physical structure of the polymer prior to any grafting being accomplished. The outstanding properties of fluoropolymers, such as excellent chemical resistance, mechanical strength, high temperature stability, and good weathering make them strong candidates as membranes for a highly oxidizing environment such as in fuel cells. However, interaction of the high energy radiation with such polymers may induce significant physical and chemical changes. Therefore, an important task is to control the dose of absorption by polymers.

The modification of polymers through graft polymerization offers an interesting way of achieving membranes with desirable characteristics. Depending on the chemical nature of the monomer, membranes with desired physico-chemical properties may be fabricated.

2.1 Materials for PEM

The chemical nature of basic polymer is an important aspect in membrane development. Carbon polymers are more preferable than thermal stable fluorinated polymers. Fluorine-containing polymers, which are characterized by the existence of carbon-fluorine bounds, are widely used as base matrixes because of their great chemical and thermal stability, small value of surface energy and simplicity of modification of different properties by grafting method. Perfluorochemical polymers and partially fluorinated polymers, which are combinations of carbon and fluorocarbon structures, are the best candidate base polymers.

One of the most perspective materials for PEM (proton exchange membrane) is polyvinylidene fluoride (PVDF) [26, 27].

PVDF $[-\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2\text{-}]_n$ is partially fluorinated polymer, which differs from other fluorocarbon polymer, and has the highest strength and hardness.

PVDF has resistance to UV-radiation, contains big amount of fluorine, the bound of which with the carbon atom is very strong (dissociation energy 480 kJ/mol). Also, PVDF has a big range of working temperatures, high thermal stability, good chemical resistance under high temperature, and low transmissivity for most kinds of gases and liquids.

Another perspective candidate as a commercially available PEM is polypropylene (PP $[-\text{C}_3\text{H}_6\text{-}]_n$). This polymer has high impact elasticity and increased wear resistance. The polymer is stable to the frequentative bends, physiologically harmless. It has corrosion resistance, low thermal conductivity and melting point of 160°C.

Polypropylene has chemical resistance to the contact with organic and nonorganic acids except for high concentration active oxidizing agent (HNO_3 , H_2SO_4), alkalis, solutions of salts, mineral and seed oils and alcohol-containing products. In the organic solvents, polypropylene slightly swells under room temperature. With temperature increase, swelling degree grows. At temperature over 100 °C polypropylene is dissolved in benzene hydrocarbons, such as benzol and

toluene. At high temperature the polypropylene stability to the chemical substances can significantly change.

The last from the polymers, which attract attention by their physicochemical properties, is polytetrafluoroethylene (-C₂F₄)_n (PTFE). Its chemical resistance is much better than the resistance of other synthetic polymers, special alloys, noble metals, anticorrosion ceramic, and other materials. PTFE are not dissolved and not swell in the organic solvent and plasticizer (it swells just in fluorinated kerosene). The polymer is completely hydrophobic at any temperatures. Under the conditions of relative air moisture at 65%, polytetrafluoroethylene does not almost absorb water. The working temperature from -270 to +260 °C.

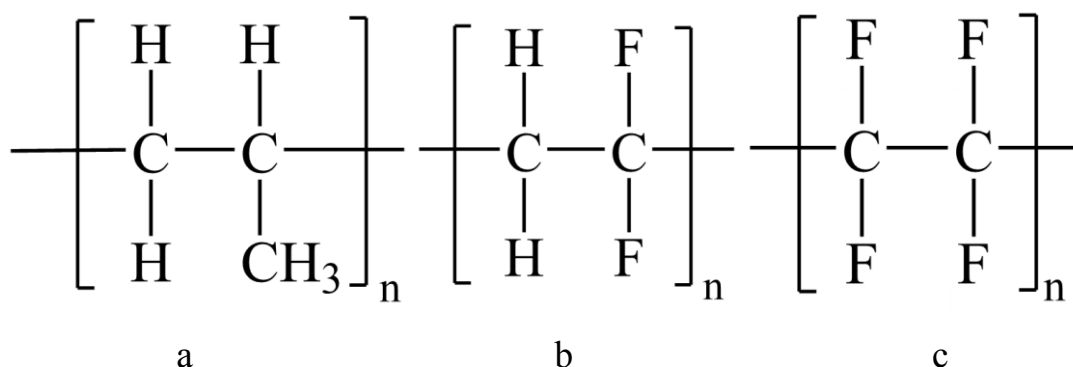


Fig.2.1 - Polymer structure (a – PP, b – PVDF, c – PTFE)

Table 2.1 - The main characteristics of PP, PVDF and PTFE polymers

Characteristic	Value			Unit measure
	PVDF	PP	PTFE	
Density at 25	1.78	0.92	2.22	g/cm ³
Hardness	78	33	29-39	MPa
Melting temperature	177	152	327	°C
Percent elongation	20-50	10-20	250-500	%
Resistivity constant	10 ¹³	10 ¹⁶	10 ¹⁵ -10 ¹⁸	Ohm·cm
Ultimate stress limit	50	33	14-34	MPa
Irradiation stability	100-1000	5-100	<50	kGy

Although the base matrix can be any type of polymer, the choice of the fluorinated or perfluorinated polymer matrix was the main consideration due to better chemical and thermal stability.

2.2 Radiation impact on polymers

It is extremely important to know of the influence of irradiation on polymers because even a low irradiation dose may introduce significant alteration in the physical structure of the polymer prior to any grafting being accomplished.

The irradiation causes ionization of the matrix leading to the formation of ions, radicals, and excited species. The ultimate result is reflected in the chain scission and crosslinking, along with the formation of volatiles, leading to significant variation in the molecular weight of the polymer.

The magnitude of these processes will dependent not only on the chemical nature of the polymer matrix, but also on the nature of the radiation, temperature of the irradiation, and irradiation doses. The irradiation medium may further induce chemical changes depending on the nature of the medium.

Exposure of the polymer to radiation is expressed as the absorbed dose. The absorbed radiation dose is defined as the amount of energy imparted to the matter [28].

$$D = \frac{1,603 \cdot 10^9 \cdot \frac{dE}{dx} \cdot \Phi}{\rho \cdot 10^{-6}},$$

where dE/dx – linear energy losses by the ion in the polymer, Φ – beam fluence, ρ – density of the polymer material.

Since radiation grafting proceeds by the generation of free radicals on the polymer as well as on the monomer, the G value (i.e., radiation chemical yield, expressed as the number of free radicals generated for 100 eV energy absorbed per gram) plays an important role in the grafting process. For most polymers the G value remains in the range 2–3. [25, 29].

Under the influence of ionizing radiation in the polymer matrix, active centers with free radicals are formed, which can then easily react with monomer molecules (styrene, acrylic acid, etc.), forming new polymer chains. Therefore, as the irradiation dose increases, the number of active sites capable of initiating the graft polymerization increases. However, it is worth remembering that at high doses the mechanical properties of polymers deteriorate significantly, which can lead to complete degradation of the polymer.

2.3 Radiation-induced polymerization

Radiation graft polymerization by the radical mechanism proceeds with the formation of macroradicals of the polymer, to which the lateral chain of polystyrene is attached during subsequent polymerization (Fig. 2.2).

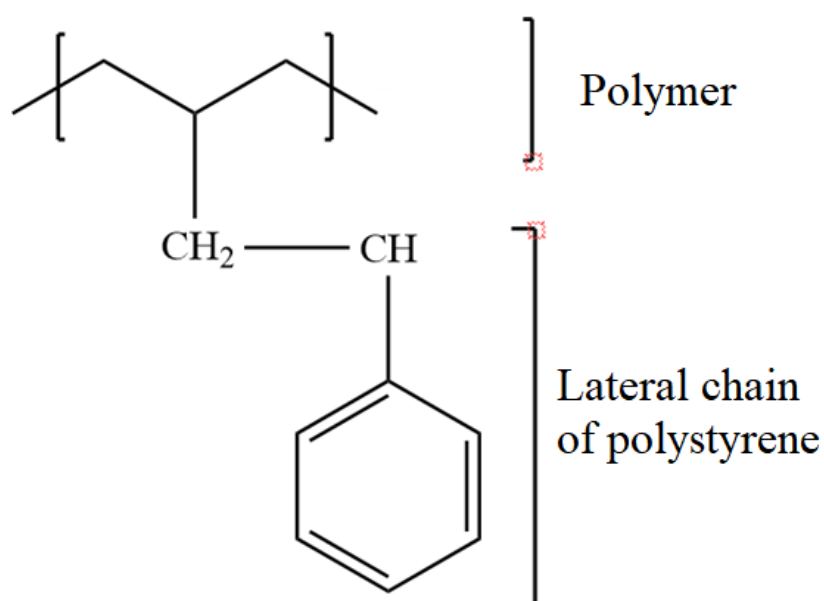


Fig.2.2 - The chemical structure of grafted polystyrene

Graft polymerization is strongly influenced by irradiation and synthesis conditions, such as radiation dose, dose rate, monomer concentration, reaction temperature, pregrafting storage, solvents, and additives (irrespective of the base matrix). Most of the work on membrane preparation follows the graft polymerization of styrene onto polymers and the subsequent sulfonation.

The mechanism of graft polymerization is as follows. The initial grafting takes place at the film surface and behaves as the grafting front. This grafted layer swells in the reaction medium and further grafting proceeds by the progressive diffusion of the monomer through this swollen layer and grafting front movement to the middle of the film.

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 ($-\text{SO}_3\text{H}$) is added to the aromatic ring by electrophilic substitution (fig.2.3). Sulfonation can be performed by several agents such as sulfuric acid, sulfur trioxide, sulfonyl chloride, acetyl sulfate, and chlorosulfonic acid.

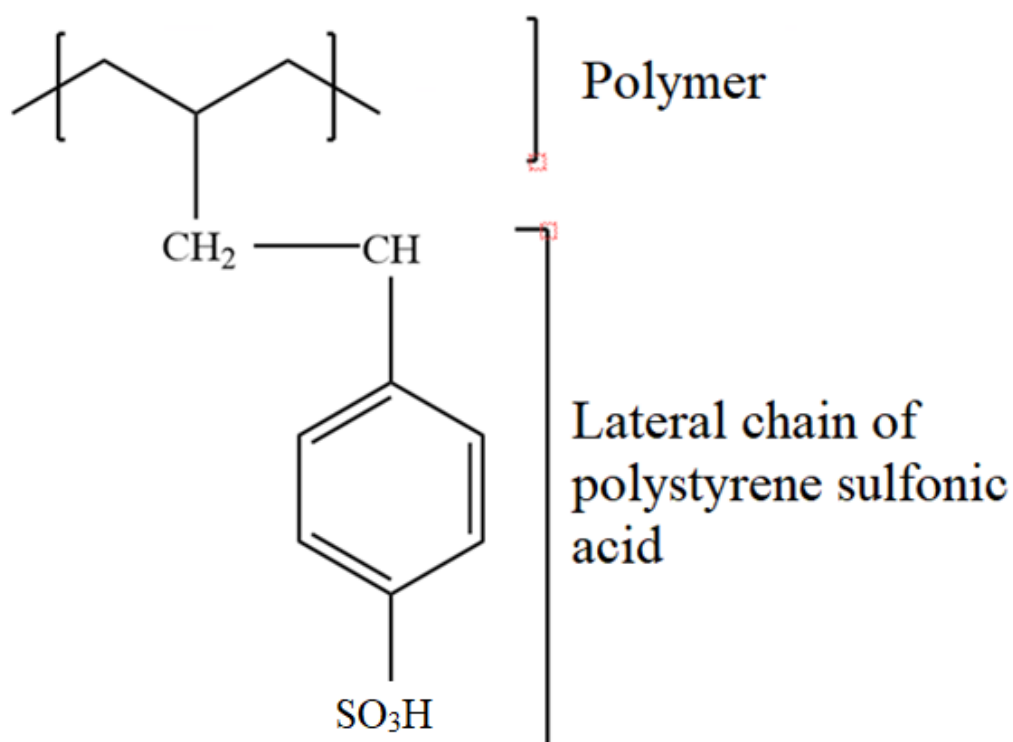


Fig.2.3 – The structure of sulfonated polymer-polystyrene

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 [25].

Sulfonation conditions have a significant effect on membrane properties including ion exchange capacity, water uptake, and conductivity. These properties depend on the concentration of acid groups. However, a high density of ionic groups can cause excessive swelling of the membrane, which impairs the membrane's endurance and mechanical stability.