



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Инженерная школа ядерных технологий

Направление подготовки 03.04.02

ООП/ОПОП Физика конденсированного состояния

Отделение школы (НОЦ) Отделение экспериментальной физики

### ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА МАГИСТРАНТА

Тема работы
Радиационно-химический синтез протонно-обменных мембран на основе функциональных полимерных пленок
УДК <u>661.071.6.081.6-036.6</u>

Обучающийся

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ11	Кизеева Виктория Николаевна		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Заведующий кафедрой - руководитель отделения на правах кафедры	Лидер Андрей Маркович	д.т.н., профессор		

Консультант

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Научный сотрудник	Сохорева Валентина Викторовна			

### КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент ОСГН	Маланина Вероника Анатольевна	к.э.н., доцент		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент ООД ШБИП	Сечин Андрей Александрович	к.т.н.		

### ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП/ОПОП, должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Заведующий кафедрой - руководитель отделения на правах кафедры	Лидер А.М.	д.т.н., профессор		

## ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОСВОЕНИЯ ООП

Код компетенции	Наименование компетенции
<b>Универсальные компетенции</b>	
УК(У)-1	Способен осуществлять поиск, критический анализ и синтез информации, применять системный подход для решения поставленных задач
УК(У)-2	Способен определять круг задач в рамках поставленной цели и выбирать оптимальные способы их решения, исходя из действующих правовых норм, имеющихся ресурсов и ограничений
УК(У)-3	Способен осуществлять социальное взаимодействие и реализовать свою роль в команде.
УК(У)-4	Способен осуществлять деловую коммуникацию в устной и письменной формах на государственном и иностранном (-ых) языке.
УК(У)-5	Способен воспринимать межкультурное разнообразие общества в социально-историческом, этическом и философском контекстах.
УК(У)-6	Способен управлять своим временем, выстраивать и реализовывать траекторию саморазвития на основе принципов образования в течение всей жизни.
УК(У)-7	Способен поддерживать должный уровень физической подготовленности для обеспечения полноценной социальной и профессиональной деятельности.
УК(У)-8	Способен создавать и поддерживать безопасные условия жизнедеятельности, в том числе при возникновении чрезвычайных ситуаций.
УК(У)-9	Способен проявлять предприимчивость в профессиональной деятельности, в т.ч. в рамках разработки коммерчески перспективного продукта на основе научно-технической идеи.
<b>Общепрофессиональные компетенции</b>	
ОПК(У)-1	Способен применять естественно-научные и общеинженерные знания, методы математического анализа и моделирования в инженерной деятельности, связанной с проектированием и конструированием, технологиями производства оплотехники, оптических и оптико-электронных приборов и комплексов
ОПК(У)-2	Способен осуществлять профессиональную деятельность с учетом экономических, экологических, интеллектуально правовых, социальных и других ограничений на всех этапах жизненного цикла технических объектов и процессов
ОПК(У)-3	Способен использовать базовые теоретические знания фундаментальных разделов общей и теоретической физики для решения профессиональных задач.
ОПК(У)-4	Способен понимать сущность и значение информации в развитии современного общества, осознавать опасность и угрозу, возникающие в этом процессе, соблюдать основные требования информационной безопасности.
ОПК(У)-5	Способен использовать основные методы, способы и средства получения, хранения, переработки информации и навыки работы с компьютером как со средством управления информацией.
ОПК(У)-6	Способен решать стандартные задачи профессиональной деятельности на основе информационной и библиографической культуры с применением

	информационно-коммуникационных технологий и с учетом основных требований информационной безопасности.
<b>ОПК(У)-7</b>	Способен использовать в своей профессиональной деятельности знание иностранного языка.
<b>ОПК(У)-8</b>	Способен критически переосмысливать накопленный опыт, изменять при необходимости направление своей деятельности.
<b>ОПК(У)-9</b>	Способен получить организационно-управленческие навыки при работе в научных группах и других малых коллективах исполнителей.
<b>Профессиональные компетенции</b>	
<b>ПК(У)-1</b>	Способностью использовать специализированные знания в области физики для освоения профильных физических дисциплин
<b>ПК(У)-2</b>	Способностью проводить научные исследования в избранной области экспериментальных и (или) теоретических физических исследований с помощью современной приборной базы (в том числе сложного физического оборудования) и информационных технологий с учетом отечественного и зарубежного опыта
<b>ПК(У)-3</b>	Готовность применять на практике профессиональные знания теории и методов физических исследований
<b>ПК(У)-4</b>	Способность применять на практике профессиональные знания и умения, полученные при освоении профильных физических дисциплин
<b>ПК(У)-5</b>	Способность пользоваться современными методами обработки, анализа и синтеза физической информации в избранной области физических исследований
<b>ПК(У)-6</b>	Способность понимать и использовать на практике теоретические основы организации и планирования физических исследований
<b>ПК(У)-7</b>	Способность участвовать в подготовке и составлении научной документации по установленной форме
<b>ПК(У)-8</b>	Способность понимать и применять на практике методы управления в сфере природопользования
<b>ПК(У)-9</b>	Способность проектировать, организовывать и анализировать педагогическую деятельность, обеспечивая последовательность изложения материала и междисциплинарные связи физики с другими дисциплинами



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Инженерная школа ядерных технологий  
Направление подготовки (ООП/ОПОП) 03.04.02 Физика  
Отделение школы (НОЦ) Отделение экспериментальной физики

УТВЕРЖДАЮ:  
Руководитель ООП/ОПОП  
\_\_\_\_\_ Лидер А.М.  
(Подпись) (Дата) (ФИО)

### ЗАДАНИЕ на выполнение выпускной квалификационной работы

Обучающийся:

Группа	ФИО
ОБМ11	Кизеева Виктория Николаевна

Тема работы:

Радиационно-химический синтез протонно-обменных мембран на основе функциональных полимерных пленок	
<i>Утверждена приказом директора (дата, номер)</i>	<i>№145-49/с от 25.05.2023</i>

Срок сдачи обучающимся выполненной работы:

06.06.2023

#### ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<b>Исходные данные к работе</b>	Разработать модель технологии для формирования протонно-проводящих свойств путем радиационно-химической прививки в полимерных пленках ПВДФ и исследование их характеристик.
<b>Перечень разделов пояснительной записки подлежащих исследованию, проектированию и разработке</b>	При разработке магистерской диссертации должны быть рассмотрены следующие вопросы: 1. Литературный обзор современных технологий для получения протон-проводящих полимерных мембран 2. Исследование воздействия ионизирующего излучения на полимеры с последующей прививочной полимеризацией и сульфированием 3. Исследование свойств протонно-обменных мембран, синтезированных радиационно-химическим методом 4. Экономический расчет 5. Охрана труда и техника безопасности 6. Выводы и заключение по проделанной работе

<b>Перечень графического материала</b>	Презентация Power Point
<b>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</b>	
<b>Раздел</b>	<b>Консультант</b>
Экспериментальная часть	Сохорева Валентина Викторовна
«Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»	Маланина Вероника Анатольевна
«Социальная ответственность»	Сечин Андрей Александрович
По иностранному языку	Квашнина Ольга Сергеевна
<b>Названия разделов, которые должны быть написаны на иностранном языке:</b>	
Глава 1. Литературный обзор	

<b>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</b>	
---	--

**Задание выдал консультант:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Научный сотрудник	Сохорева Валентина Викторовна			

**Задание принял к исполнению обучающийся:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ11	Кизеева Виктория Николаевна		



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Инженерная школа ядерных технологий

Направление подготовки (ООП/ОПОП) 03.04.02 Физика

Уровень образования магистратура

Отделение школы (НОЦ) отделение экспериментальной физики

Период выполнения \_\_\_\_\_ (осенний / весенний семестр 2022/2023 учебного года)

### КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН

#### выполнения выпускной квалификационной работы

Обучающийся:

Группа	ФИО
ОБМ11	Кизеева Виктория Николаевна

Тема работы:

Радиационно-химический синтез протонно-обменных мембран на основе функциональных полимерных пленок

Срок сдачи обучающимся выполненной работы:	06.06.2023
--	------------

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
15.09.2022-10.11.2022	Аналитический обзор литературы	10
10.11.2022-17.11.2022	Составление и утверждение технического задания	5
17.11.2022-25.01.23	Разработка методики экспериментальных исследований	15
10.02.2023-17.03.2023	Проведение экспериментальных исследований	25
20.03.2023-26.04.2023	Анализ результатов	20
26.04.2023-10.05.2023	Социальная ответственность	10
10.05.2023-23.05.2023	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	10
23.05.2023-30.05.2023	Заключение	5

**СОСТАВИЛ:**

**Руководитель ВКР**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Заведующий кафедрой - руководитель отделения на правах кафедры	Лидер Андрей Маркович	Д.Т.Н., профессор		

**СОГЛАСОВАНО:**

**Руководитель ООП/ОПОП**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Заведующий кафедрой - руководитель отделения на правах кафедры	Лидер А.М.	Д.Т.Н., профессор		

**Обучающийся**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ11	Кизеева Виктория Николаевна		

## РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа содержит 113 с., 24 рис., 36 табл., 31 источник, 1 прил.

Ключевые слова: протонно-обменная мембрана, топливный элемент, прививочная полимеризация, радиационно-химическая модификация мембраны, сульфирование, исследование характеристик мембран, удельная проводимость.

Объектом исследования является коммерческая полимерная пленка ПВДФ.

Цель работы – исследование процесса радиационно-химической модификации полимерных пленок ПВДФ на пост-эффекте для формирования протонно-проводящих свойств.

В ходе работы проводились исследования влияния дозы облучения альфа-частиц на полимерную пленку ПВДФ для создания в ней свободных радикалов. Определялись оптимальные условия радиационно-химической прививки на полимер ПВДФ при пост-эффекте. Исследовали структурные свойства и протонную проводимость модифицированных образцов.

В результате исследования изучен процесс формирования протонно-проводящих свойств в полимерной матрице ПВДФ, при радиационно-химическом способе облучения пучком высокоэнергетических альфа-частиц с  $E=28$  МэВ.

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

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

## ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ТЭ – топливный элемент

ПВДФ – поливинилидентфторид

УФ – ультрафиолетовое излучение

ИК – инфракрасное излучение

ПОМ – протон–проводящая мембрана

ОЕ – обменная емкость

КПД – коэффициент полезного действия

## Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	11
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	13
1.1 Использования водорода.....	13
1.2 Устройство топливного элемента .....	14
1.3 Разновидности ТЭ.....	16
1.4 Полимерная мембрана ТЭ .....	19
1.5 Радиационно-химическая модификация мембран.....	20
1.6 Действие радиации на полимеры.....	22
1.7 Трековые формы, образуемые вторичными электронами.....	24
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ МОДИФИКАЦИИ.....	27
2.1 Используемые материалы .....	27
2.2 Методы модификации.....	28
2.2.1 Облучение.....	28
2.2.2 Прививочная полимеризация.....	32
2.2.3 Сульфирование .....	38
ГЛАВА 3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	42
3.1 ИК-спектроскопия.....	42
3.2 Измерение обменной емкости .....	43
3.3 Измерение протонной проводимости.....	44
ГЛАВА 4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ РАБОТЫ .....	46
4.1 Расчёт поглощённой дозы .....	46
4.2 Изучение с помощью ИК-спектроскопии структуры исследуемых образцов .....	47
4.3 Результаты измерения обменной емкости .....	51
4.4 Результаты измерения протонной проводимости.....	52
ГЛАВА 5. ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ .....	55
5.1 Предпроектный анализ.....	55

5.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения .....	55
5.3 SWOT – анализ.....	57
5.4 Планирование управления научно-техническим проектом.....	60
5.4.1 Иерархическая структура работ проекта.....	60
5.4.2 Структура работ в рамках научного исследования .....	61
5.4.3 Бюджет научно-технического исследования.....	64
5.5.1 Расчет материальных затрат НИИ.....	64
5.5.2 Основная заработная плата .....	66
5.5.3 Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала.....	68
5.5.4 Отчисления во внебюджетные фонды .....	68
5.5.5 Научные и производственные командировки.....	69
5.5.6 Оплата работ, выполняемых сторонними организациями и предприятиями.....	69
5.6 Ресурсоэффективность.....	69
ГЛАВА 6. СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ.....	76
6.1 Анализ вредных и опасных факторов, создаваемые объектом исследования.....	76
6.2 Обоснование мероприятий по защите исследователя от действия опасных и вредных факторов.....	77
6.2.1 Организационные мероприятия.....	77
6.2.2 Технические мероприятия .....	78
6.2.3 Условия безопасной работы.....	80
6.3 Химическая безопасность.....	86
6.4 Радиационная безопасность.....	88
6.5 Электробезопасность .....	92
6.6. Пожарная и взрывная безопасность .....	94
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	97
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	98
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	102

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время важным вопросом является получение энергии без побочных продуктов, поступающих в окружающую среду. В качестве экологического получения энергии рассматривается такое устройство, как топливный элемент (ТЭ). Топливный элемент представляет собой устройство, преобразующее химическую энергию в электрическую без сжигания топлива, благодаря чему, получение энергии данным способом получается экологически чистым.

Актуальность обсуждения энергоперехода и водорода как энергоносителя обуславливается такими факторами, как усиление важности заботы о климате, изменение мирового энергетического баланса в пользу возобновляемых источников энергии соразмерно поддержанию целей устойчивого развития [1].

Полимерные топливные элементы (ПТЭ) являются экологически чистыми источниками энергии, которые обладают большим потенциалом развития. Перспективность их использования заключается в их исключительно высоких показателях КПД и практичности. ПТЭ показывают стабильные результаты работы при комнатных температурах и обладают малыми габаритами, что позволяет применять их в таких областях, как мобильные устройства связи, медицинские приборы, бытовые системы производства электроэнергии и даже космическое оборудование.

Самым важным звеном в работе топливного элемента является протонно-обменная мембрана (ПОМ), так как благодаря ей происходит преобразование энергии. ПОМ должна обладать определенными техническими характеристиками: высокая протонная проводимость, химическая стойкость и термическая стабильность. Этим требованиям удовлетворяют ПОМ производства американской фирмы DuPont, реализующая свою продукцию под маркой «Nafion». Однако большим минусом этих мембран является низкая химическая стабильность к образованию пероксидов, не высокая рабочая температура 90 °С и высокая

коммерческая цена. Очевидно, что для массового внедрения ПТЭ целесообразно создание аналогов мембран типа «Nafion», которые обладали теми же техническими характеристиками и были коммерчески доступными.

В настоящей работе представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований в формировании протон-проводящих свойств полимерной пленки ПВДФ методом радиационно-химической модификации. Таким образом, исследовано влияние высокоэнергетичных ионов гелия-4 на полимерный материал ПВДФ с последующим сульфированием привитого мономера и их характеристик.

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

Для достижения поставленной цели необходимо выполнить следующие задачи:

- Облучение пленок высокоэнергетичным потоком ионов
- Модификация полимера методом радиационно-прививочной полимеризации
- Сульфирование полимера
- Измерение параметров полученных пленок
- Анализ полученных результатов

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В данном разделе рассматривается радиационная модификации полимеров, физические процессы, происходящие в структуре полимера при его облучении различными частицами.

### 1.1 Использование водорода

В современном мире большое внимание уделяется развитию «зеленой» энергетике, благодаря которой уменьшается негативное влияние на климатические условия и в целом на природу. Одним из ответвлений является водородная энергетика, в основе работы которой выступает преобразования водорода в другие виды энергии.

У водорода можно выделять ряд преимуществ:

- отсутствие вредных выбросов в атмосферу (при работе топливного элемента на водороде выделяется лишь вода, которая вторично используется при производстве водорода)
- получение водорода производится из различных материалов, такие как вода, углеводороды и органические материалы.

Так как водород получают из различных источников его можно классифицировать на несколько видов:

- «зеленый» - водород получают методом электролиза воды
- «голубой» - водород получают методом газоразделения из природного газа
- «красный» - получают из энергии атомной станции
- «серый» - считается наиболее грязным методом, получают конверсией метана, при этом выделяются вредные отходы, которые выбрасывают в атмосферу [2]

Каждый метод получения отличается степенью чистоты водорода и вредными выбросами в атмосферу. Самую высокую стоимость имеет

«зеленый» водород из-за высоких затрат на электролиз (необходимо большое количество энергии). Также стоимость водорода определяется транспортировкой и хранением.

Наиболее перспективным методом получения чистой энергии может быть использование водорода в топливных элементах в качестве топлива.

## **1.2 Устройство топливного элемента**

Топливный элемент представляет собой электромеханическое устройство, в котором происходит процесс превращения энергии в электрическую энергию, которая образуется в результате электрохимической реакции. В настоящее время повышается потребность разработки топливных элементов с высокими техническими характеристиками и свойствами, обеспечивающих высокую эффективность использования энергии и имеющих хорошую надежность, с помощью которых можно решать проблемы окружающей среды, такие как истощение природных источников энергии. В качестве таких ТЭ можно рассматривать водородовоздушные топливные элементы с твердополимерным электролитом. В качестве твердополимерного электролита применяются полимерные протонно-обменные мембраны [3].

Принцип работы топливного элемента приведен на рисунке 1.1.

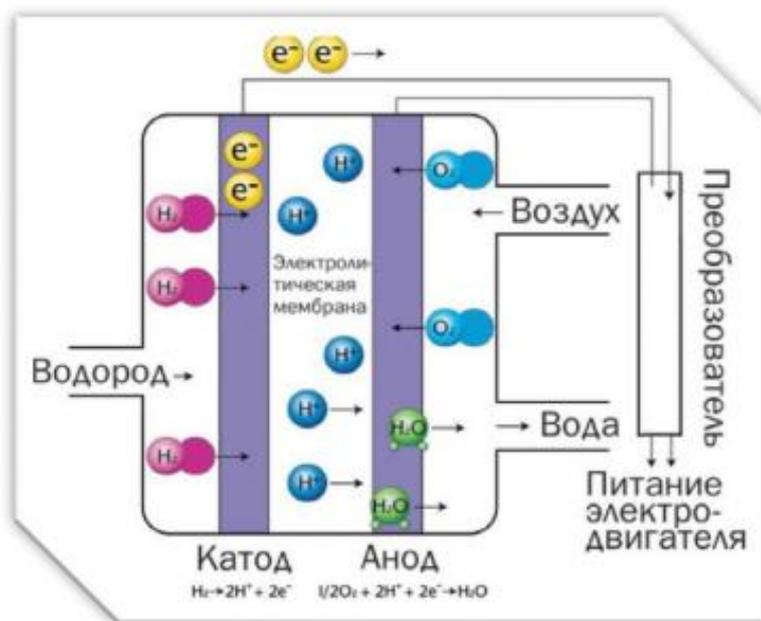


Рисунок 1.1 – Принцип действия топливного элемента

Топливный элемент состоит из мембраны, каталитических слоев, расположенных с двух сторон мембраны. На анод подается водород, который в каталитическом слое диссоциирует на протоны и электроны. Между катодом анодом осуществляются химические реакции, которые происходят при наличии платины в них (или металлов платиновой группы).

Реакции, протекающие в топливном элементе описываются следующим образом. При подаче водорода на аноде происходит диссоциация его атомов на электроны и протоны:



Электрический ток создается электронами, которые попадают во внешнюю цепь. Протоны проходят через протонно-обменную мембрану, попадая на другую часть элемента, где они соединяются с кислородом и электроном из внешней цепи:



Протонно-обменная полимерная мембрана работает за счет перемещения протонов от катода к аноду.

Важным фактом является непрерывная подача продуктов реакции, благодаря чему ТЭ может работать долгое время.

Основными преимуществами выступают надежность, простота эксплуатации, долговечность, стабильность. Очень важным параметром является экологический фактор, так как побочным продуктом является вода, которая не вызывает негативного влияния на окружающую среду.

К недостаткам топливных элементов можно отнести следующие: высокая стоимость, обусловленная стоимостью мембраны и для драгоценных металлов катализатора. Как правило, в топливных элементах в качестве мембраны используется протонно-обменная мембрана «Nafion» фирмы DuPont USA и его аналоги.

В настоящее время из-за санкций использование этой мембраны практически невозможно. В России велись разработки мембраны МФ-4 СК, однако эта мембрана имеет ряд недостатков, а именно низкая температурная стабильность, высокая проницаемость для газов. Поэтому создание коммерчески доступной мембраны, обладающей температурной устойчивостью, механической прочностью и низкой газопроницаемостью является актуальной задачей [4].

### **1.3 Разновидности ТЭ**

Топливные элементы имеют следующую классификацию в зависимости от электролита и температуры работы:

- карбонатные топливные элементы, работающие при высокой температуре от 500 до 700°C;
- фосфатные топливные элементы, работающие при температуре 200°C;
- щелочные топливные элементы и полимерные топливные элементы, работающие от 25 до 100°C [5].

Карбонатные топливные элементы, относящиеся к высокотемпературным, позволяют использовать водород без применения

топливного процессора. Технология производства постоянно улучшается для повышения рабочих показателей. Принцип работы ТЭ с расплавленным карбонатным электролитом представлена на рисунке 1.2.

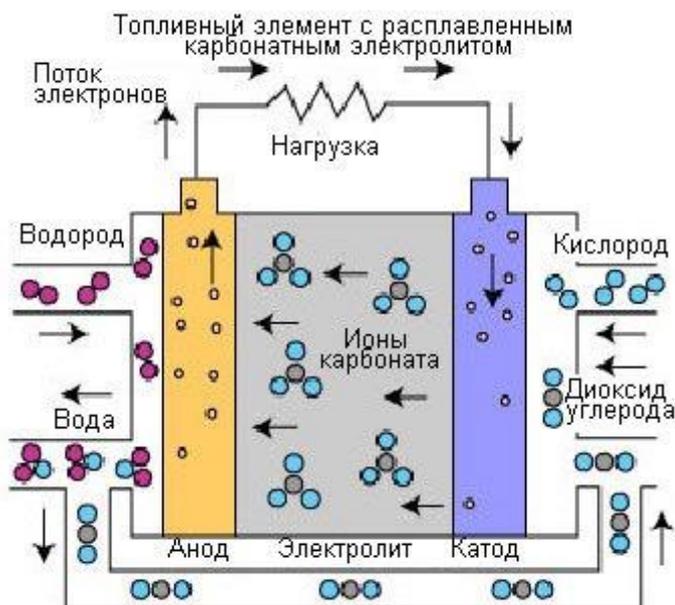
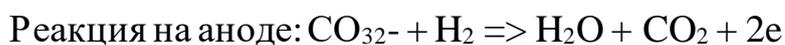


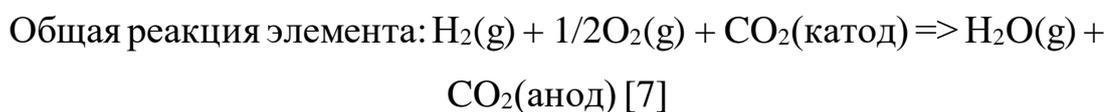
Рисунок 1.2 – Процессы в топливном элементе на расплаве карбоната

Электролит получают путем расплавки карбонатных солей. В результате получается два типа смесей: карбонат калия и лития, карбонат натрия и лития [6]. Высокая температура необходима для высокой степени подвижности, благодаря которой осуществляется перенос ионов. При расплавке солей средняя температура процесса 650°C. Коэффициент полезного действия (КПД) этого вида ТЭ находится в пределах 60-80 %.

При нагреве электролита до необходимой температуры ионы проходят от катода на анод, затем происходит взаимодействие ионов с водородом. В результате реакции образуются несколько побочных продуктов: вода и диоксид углерода. Помимо этого образуются свободные электроны, которые движутся обратно на катод, в результате чего и возникает электрический ток.

Реакции происходящие в ТЭ данного типа:





Положительными сторонами выступают исходные материалы для расплава. Обычно применяют нержавеющую сталь, никелевый катализатор на электродах. Материалы обладают высокой доступностью. Также преимуществом выступает высокая температура, позволяющая всей системе медленнее реагировать на изменение траты энергии. Помимо этого, подобная температура уменьшает деградацию элемента диоксидом углерода.

Карбонатные топливные элементы используют в больших установках, выходная мощность составляет 2,8 МВт. Ведутся разработки для получения мощности 100 МВт [8].

Щелочные топливные элементы (ЩТЭ) широко применяются в системах энергоснабжения пилотируемых космических кораблей.

Преимуществами ЩТЭ являются более высокий КПД, чем у других низкотемпературных ТЭ при той же плотности тока. Обычно это значение не превышает 60% [9]. Благодаря этому увеличивается время работы, по сравнению с работой ТЭ с твердополимерного ТЭ.

Использование этанола в качестве топлива является еще одним преимуществом. Этанол очень эффективно окисляется на аноде, что выступает потенциалом снижения стоимости и позволяет использовать массовое производство. Это преимущество выдвигает ЩТЭ на высокую позицию по сравнению с другими конкурентами.

К недостаткам ЩТЭ относятся низкие удельные характеристики, наличие примесей углекислого газа в воздухе и водороде, негативно влияющие на работу ТЭ.

Топливные элементы с протонно-обменной мембраной (ПОМ) применяются для генерации питания транспортных средств, а именно квадрокоптеров, легковых и грузовых автомобилей, также могут быть использованы для метеостанций, для генерации энергии в отдаленных

районах, где отсутствуют стационарные электрические сети. В качестве электролита выступает твердая полимерная мембрана. В следующей главе наиболее подробно представлены функциональные свойства ПОМ.

#### **1.4 Полимерная мембрана ТЭ**

ПОМ являются электролитом для топливных элементов и используются в низкотемпературных ТЭ, которые могут работать в диапазоне температур от 50-90 °С. Толщина мембраны порядка 50-200 мкм. На протонно-проводящую полимерную пленку наносят каталитический слой, главным материалом которого выступает платина. На каталитическом слое происходит разделение водорода на протон и электрон. Сам водород подается на сторону анода, проходя через мембрану происходит разделение. Протоны взаимодействуют с кислородом, который подается с другой стороны устройства на катод, и в результате образуется молекула воды, а оставшийся электрон идет на источник питания, где они накапливаются, генерируя электрическую энергию.

Как анодные, так и катодные реакции могут быть катализированы платиной. Хотя реакция окисления водорода в катализаторе происходит очень быстро, реакция окислительного восстановления очень медленная [10,11]. В результате реакции также выделяется тепло, которую можно использовать на ТЭЦ при совмещении этих типов получения энергии. Протонно-обменную мембрану также можно использовать для газоразделения.

На протонно-обменную мембрану налагается ряд требований:

1. механическая прочность
2. химическая стойкость
3. высокая протонная проводимость
4. низкая проницаемость газов
5. температурная стабильность

У ПОМ существует несколько существенных проблем. Одна из них заключается в том, что выделяемая вода негативно влияет на работу ТЭ. Мембрана обладает таким свойством, как набухание. Если набухание имеет высокое значение, в мембране происходят процессы деградации, ухудшаются ее свойства и расслаивается каталитический слой. Из-за этих причин мембрана выходит из строя.

Еще одна проблема это наличие пероксида водорода в результате реакции. Поэтому мембрана должна иметь химическую стойкость к гидролизу. Это свойство увеличит эффективность ТЭ [12].

Разработка новых гомогенных мембран, соответствующих данным требованиям к ПОМ не целесообразна из-за очень больших затрат при организации нового полимерного производства. Поэтому представляет интерес использование методов модификации коммерчески доступных полимеров для формирования в них протонно-проводящих свойств. Одним из перспективных методов является метод радиационно-химической модификации [13].

### **1.5 Радиационно-химическая модификация мембран**

Радиационно-химическая модификация полимеров – это механизм, в результате которого происходит преобразование свойств полимерного материала, а также его химической структуры, после воздействия на него высокоэнергетических частиц [14].

При радиационном воздействии на полимеры происходит изменение их структуры, происходит переход из полукристаллического в аморфное состояние. После воздействия радиации на материал происходят две реакции: инициирование полимерной основы и выращивание полимерной цепи из полимерной основы.

Существуют различные виды излучения применяемых для модификации мембран. Применяют воздействие УФ-излучением, электронами, ионами, а также гамма-излучением [15-17].

При воздействии УФ-излучения на полимерный материал отдельные мономеры цепи сшиваются или разрушаются. В результате реакции происходит разрушение слабой углеродной связи  $C=C$  отдельного мономера. При этом разрушении образовавшиеся одиночные связи сшиваются между цепями молекул структуры. Этот процесс называется УФ-сушкой. Для ускорения реакции можно добавлять в реакцию фотоинициаторы.

В работе [18] приведено, что при воздействии на полимеры гамма-облучения не возникает значительных изменений в структуре. Облучение гамма-квантами приводит к увеличению граничного слоя, обусловленное разрывом связей макромолекул и образованием свободных радикалов.

Полимерные материалы, облученные высокоэнергетическими частицами ионов, испытывают деструкцию линейной молекулярной структуры вещества, возникают различные реакции, например прививки или окисления, происходит образование различных химических реакций, что является важным фактором при исследовании свойств полимеров. При взаимодействии ионов с полимером происходит ионизация, в результате которой происходит вторичная электронная эмиссия. Вторичные электроны выполняют деструкцию полимера, разрывая двойные связи  $C=C$  на всем пути частицы.

К качестве оптимального метода для радиационного воздействия лучше всего использовать облучение ионами, так как УФ и гамма-излучение не вызывают значительного изменения в структуре.

Для получения радиационно-химических привитых мембран выполняют прививку стиролом или аналогичным мономером к полимерной пленке с последующим процессом сульфирования [19].

Прививочная модификация проводится двумя методами: прямым, при котором процессы облучения и прививки происходят одновременно и пострадиационный, при котором прививка может быть осуществлена через некоторое время после облучения.

Процесс сульфирования заключается в присоединении к привитой матрице полимера сульфогрупп с ароматическими бензольными кольцами. В результате получается структура с сульфированным стиролом, который связывается с основной цепью полимера [20]. В качестве основных свойств полученной мембраны выступают влагосодержание, протонная проводимость, обменная емкость [21]. Все перечисленные свойства зависят от количества разорванных связей полимера, которые будут участвовать в процессе прививочной полимеризации и последующем процессе сульфирования. В связи с этим необходимо более подробно рассмотреть влияние радиационного облучения на структуру полимера.

### **1.6 Действие радиации на полимеры**

При радиационном облучении потоком частиц на некоторые вещества происходят большие изменения их физических и химических свойств. В диэлектрических материалах есть тенденция к варьированию электропроводности вещества; доза облучения имеет большое влияние. Происходит модифицирование коэффициента поглощения, оптических свойств, диэлектрической проницаемости [22-24]. Множество диэлектрических материалов имеют следующую тенденцию, происходит увеличение тангенса угла диэлектрических потерь, падение электрической прочности. Наличие линейных цепочек в полимерных материалах, свойства которых изменяются после радиационного облучения высокоэнергетическими частицами.

При облучении потоком высокоэнергетических частиц на полимерные вещества происходят изменения их характерных черт, их можно объяснить следующими факторами:

1. происходит увеличение молекул из-за того, что образуются химические связи в одной плоскости между линейными звеньями, которые принято называть как «сшивание»;

2. происходит разрушение молекул, в результате чего появляются продукты распада и макромолекулы другой длины, возможно преобразование начальной структуры до состояния вязкости;
3. происходит видоизменение ковалентных связей;
4. происходит процесс окисления при присутствии кислорода;
5. рассматриваются иные преобразования, возникающие после облучения.

После всех преобразований происходит изменение электрических и механических свойств [25]. Данные преобразования существенным образом зависят от структуры вещества, от химсостава и количества облучаемых частиц.

В таблице 1.1 рассматривается изменение основных свойств полимеров при сшивке и разрушении связей.

Таблица 1.1 – Изменение свойств полимерных материалов

Свойства полимеров после облучения	Сшивающиеся полимеры	Разрушающиеся полимеры
Масса молекулы	изменяется	нет
Растворимость	нет	изменяется
Интенсивность газовыделения	изменяется	изменяется
Коэффициент теплового расширения	нет	нет данных
Газопроницаемость и гигроскопичность	нет	изменяется
Плотность	изменяется	нет данных.
Относительное удлинение	нет	нет
Модуль упругости	изменяется	нет
Прочность при растяжении	нет	нет
Твердость	изменяется	нет
Химическая стойкость	изменяется	нет
Электрическая прочность	изменяется	нет

Существуют полимерные материалы, в которых характерно проявление как процессов сшивания, так и разрушения. Благодаря проведенным экспериментам и при дальнейших обработках результатов были сделаны следующие выводы: если в полимерной структуре находится прямая связь между углеродом и водородом, то данный полимер является сшивающимся. Если нет прямой связи углерод-водород, то линейная структура после облучения разрушается [23].

В результате радиационного воздействия на полимеры в их структуре образуются трековые формы. Подробное описание представлено в разделе 1.7.

### **1.7 Трековые формы, образуемые вторичными электронами**

При высоких скоростях акты потерь энергии отделены друг от друга. Отсюда следует, что последующие процессы будут протекать в изолированных микрообластях среды. Данные процессы принято называть трековыми структурами или треками, в зависимости от размера и формы. Образование в среде электронно-возбужденных молекулярных состояний, электрон-ионных пар либо плазмонных состояний происходит в результате передачи энергии  $\hbar\omega \leq 2I$  (где  $I$  – энергия ионизации среды). При образовании электрон-ионных пар переданная энергия размещается на отдельной молекуле (участке полимерной цепи). При возбуждении плазмонного состояния поглощенная средой энергия делокализована по ансамблю молекул. Размер области такой локализации относительно расстояния от следа первичной частицы определяется формулой  $b_{p1} = \pi\vartheta/\omega_{p1}$ . Образованные при малых передачах энергии, ограничены друг от друга электронно-возбужденные состояния, электрон-ионные пары являются фактически простейшими трековыми формами [26].

Электрон-ионная пара разделена расстоянием  $r_{th}$ , которое равно длине термализации электрона с энергией  $E_e \leq \hbar\omega$ . Длина термализации зависит от

структуры среды. Интервал изменений значений  $r_{th}$  имеет большой диапазон – от нескольких единиц до нескольких сотен нанометров [27].

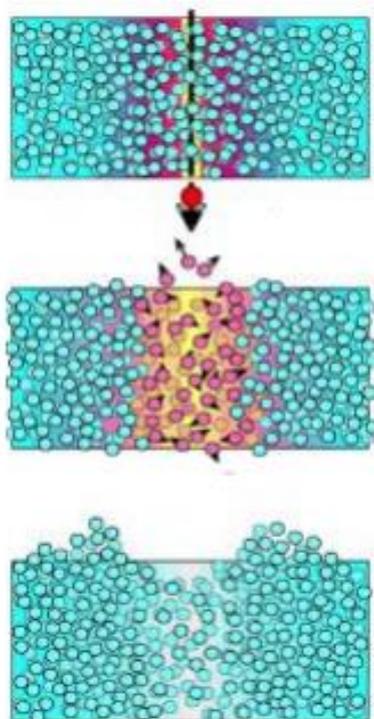


Рисунок 1.3 – Облучение полимера ионизирующим излучением

Пространственное размещение треков от вторичных электронов имеет непростое физическое объяснение. Уменьшение энергии вторичных электронов в среде происходит в результате потока столкновений с участием электронов, начало которых образуется непосредственно первичной частицей, а также электроном последующих столкновений. Проследить такой поток можно используя методы математического моделирования. Качественно оценить распределение трековых форм от вторичных электронов можно следующим образом. Низкоэнергетические электроны уменьшают свою энергию вблизи траектории первичной частицы. Следовательно, простейшие трековые формы, образуемые ими, расположены вблизи следа первичной частицы. Высокоэнергетические электроны, напротив, способны сформировать сложные трековые формы на значительном удалении от траектории первичной частицы. Данный характер

распределения трековых форм от вторичных электронов сглаживает диспропорцию в пространственном распределении первичных активных частиц(и трековых форм) разной природы, созданную вторичной частицей [28].

## ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ МОДИФИКАЦИИ

### 2.1 Используемые материалы

Выбор материала для изготовления мембран основан на ряде требований. Основными требованиями являются: коммерческая доступность материала, высокая прочность, химическая стойкость, стабильность механических свойств, широкий диапазон температур и другие.

В качестве материала был выбран полимерный материал Фторопласт – 2М (Ф–2М). Материал является модифицированным поливинилиденфторидом (ПВДФ). Отличается от чистого ПВДФ большей эластичностью, высокой термостабильностью. По сравнению с другими фторопластами обладает наибольшей прочностью, твердостью (до 90 МПа по Бринелю). Основные свойства представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Свойства Фторопласт – 2М

Свойство	
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1780
Температура плавления, °С	148 – 150
Температура разложения, °С	>350
Интервал рабочих температур, °С	-40 ÷ 135
Предел прочности при разрыве, МПа	45 – 55
Степень кристалличности, %	30

Ф–2М является очень чистым полимером. В отличие от иных пластмасс не содержит остатков термической и УФ-стабилизаторов, смазочных материалов, каталитической системы, антипиренов, пластификаторов.

Ф–2М проявляет свойства растворимости в определенных растворителях. Имеет способность набухать и растворяться в апротонных

растворителях, в таких, как дихлорэтан, диметилацетамид, диметилформаид, ацетон.

## 2.2 Методы модификации

### 2.2.1 Облучение

Для исследования пленки полимера облучены ионами гелия, для ускорения использовали циклотрон  $P - 7M$ , с энергией 28 МэВ. Поток частиц проходит через титановую пленку толщиной 40 мкм, затем через слой воздуха толщиной 2 см и затем через полимерную плёнку толщиной 50 мкм (схема облучения образцов приведена на рисунке 2.1). Контейнеры, в которые помещались образцы, представлены на рисунке 2.2.

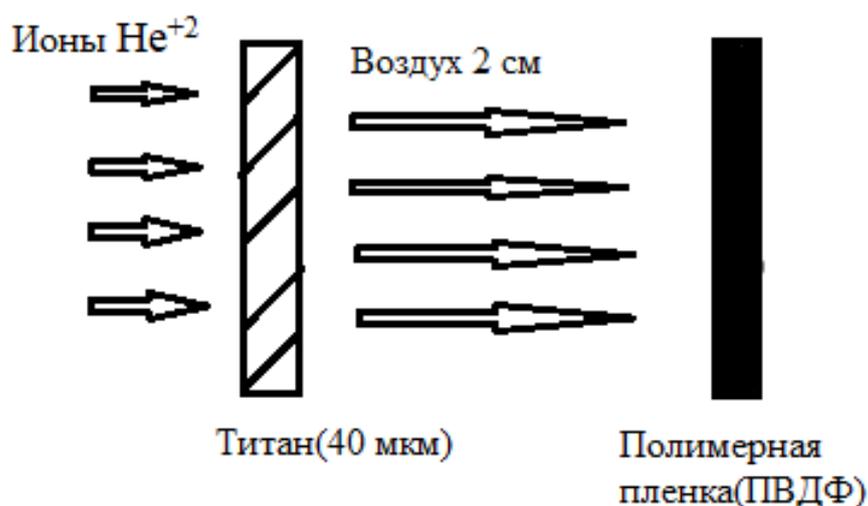


Рисунок 2.1 – Схема облучения образцов

При облучении контейнер с образцами вращалось со скоростью 60 об/мин и обдувалось воздухом для предотвращения перегрева образцов. Технические характеристики циклотрона представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Технические характеристики циклотрона Р-7М

Изменение энергии	Шаг регулировки 0,5 МэВ
Диаметр полюса, см	120
Конечный радиус ускорения, см	53
Магнитная индукция, кГс	9-15
Диапазон изменения частоты, МГц	9-17,2
Напряжение на дуанте, кВ	60
Число рабочих каналов	5
Система разводки пучка	верная
Ток пучка, мкА	3-6

У данной конструкции имеется несколько недостатков. Во-первых, возможно использовать образцы маленьких размеров (диаметр контейнеров-держателей составляет 10 см). Ограниченность размеров существенным образом влияет на производительность. Во-вторых, облучение образцов происходит не равномерно.

Для решения этих проблем была разработана устройство с ленточно-протяжным механизмом. Внешний вид установки представлен на рисунке 2.3. Полимерная пленка в виде рулона размещается на подвижной каретке, после каждого прохода подвижной каретки вниз происходит ее перемещение путем перемотки на ответный рулон, также расположенный с противоположной стороны на подвижной каретке.



Рисунок 2.3 – Внешний вид установки

Так как облучение пленок происходило на воздухе, а не в вакууме, свободные радикалы, инициируемые излучением, сразу же вступают в реакцию с кислородом воздуха, образуя пероксидные радикалы, которые будут участвовать в реакции полимеризации при прививке стирола. Эффективность данного метода, особенно для разработки технологии формирования ПОМ, будет зависеть от времени жизни радикалов в облученной подложке. Энергия химических связей в макромолекуле полимера значительно ниже проникающей энергии альфа- частиц, образованные свободные радикалы захватываются облучаемым полимером и существуют в нем достаточно долго. Для контроля, методом ЭПР, были исследованы полимерные пленки ПВДФ на предмет сохранения радикалов, в облученных образцах ПВДФ в разный период времени и хранящихся при комнатной температуре. В таблице 2.3 представлены результаты измерений.

Таблица 2.3. Зависимость количества радикалов от времени хранения пленок в атмосфере

Образец	Зона пленки	Масса образца	Интенсивность	Количество спинов	SPIN/г
ПВДФ необлученный	середина	2.278	0	0	0
	край	1.776	0	0	0
ПВДФ (2022)	середина	5.359	318	4.86E+20	9.07E+22
	край	4.827	223	3.41E+20	7.06E+22
ПВДФ (2021)	середина	5.827	2777	4.24E+21	7.28E+23
	край	6.517	2534	3.87E+21	5.94E+23
ПВДФ (2020)	середина	4.020	7222	1.1E+22	2.74E+24
	край	3.455	392	5.99E+20	1.73E+23

По результатам измерений (таблица выше) можно сделать достаточно четкий вывод о том, что в пленках PVDF сохраняется достаточно большое количество спинов на грамм даже после нескольких лет хранения пленки.

Для того чтобы оценить величину энергии, упавшей на образец и глубину проникновения ионов проводился расчет пробега и потерь энергии налетающих ионов. Ионы должны иметь энергию достаточную для создания сквозного трека в полимере ПВДФ.

Заряженные частицы взаимодействуют с электронами атомных оболочек, вызывая ионизацию атомов ( $He^4-$  лёгкий ион). Проходя через вещество, заряженная частица совершает множество соударений, теряя постепенно энергию. Тормозная способность вещества  $\frac{dE}{dx}$ , где  $dE$  – энергия, теряемая частицей в слое вещества толщиной  $dx$ . Если энергия заряженной

частицы теряется на ионизацию среды, то это удельные ионизационные потери. Пробеги были оценены по методике, описанной в [29].

Линейные потери энергии на ионизацию –  $dE/dx$  вычисляются по формуле (3.1) Бете – Блоха:

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right) = \frac{4\pi Z_1 2e^4 Z_2}{m_e v^2 A} N_A \rho \ln \ln \left(\frac{2m_e v^2}{I^*}\right), \quad (2.1)$$

где  $m_e$  – масса электрона;

$Z$  и  $A$  – атомный номер и атомная масса материала мишени, соответственно;

$\rho$  – плотность материала;

$c$  – скорость света;

$I^*$  – средняя энергия возбуждения атомов среды.

Потери энергии на единицу длины  $(dE/dx)_{elec}$  и  $(dE/dx)_{nucl}$  рассчитывались с использованием SRIM – программы, полученные данные для исследуемых полимеров приведены в таблице 3.1.

Таблица 2.3. Расчетные данные в программе SRIM

	$\left(\frac{dE}{dx}\right)_e$	$\left(\frac{dE}{dx}\right)_n$	$R_p$ , мкм
Титан (40 мкм)	2,357	2.057E-02	237.53
Воздух(2 см)	0.031	2.76E-05	487,47 (mm)
ПВДФ(50 мкм)	1,118	2.98E-04	305,30

По полученным результатам делаем вывод, что пробеги  $\alpha$  – частиц больше, чем толщины пленок, следовательно,  $\alpha$  – частицы могут проходить через всю толщину плёнок.

### 2.2.2 Прививочная полимеризация

Прививка образцов проводится для дальнейшего присоединения сульфогруппы, благодаря которой будет обеспечиваться протонная

проводимость полимерной пленки, которая необходима для качественной работы мембраны в топливном элементе.

Прививка выполнялась очищенным стиролом от стабилизатора в жидкостном термостате в специально разработанной вакуумной установке. Установка приведена на рисунке 2.4.



Рисунок 2.4 – Реактор для прививочной полимеризации

Очистку стирола производили путем перегонки в роторном испарителе. Очистку необходимо проводить по причине наличия в стироле ингибитора, в данном случае гидрохинона, который добавляют в раствор для избежания полимеризации стирола.

В испаритель заливали неочищенный стирол, колбу со стиролом нагревали до температуры 45 °С, затем откачивали систему до давления 1

атм. Стирол испарялся из колбы, конденсировался в холодильнике и накапливался в другой колбе. Состав очищенного стирола контролировался на рефрактометре УРЛ.

Для этого образцы облученных пленок Ф – 2М помещали в колбу реактора. Производили откачку системы до давления  $10^5$  Па. Прививочный раствор состоящий из стирола и растворителя заливали в колбу (1) на рис.2.4. Соотношение стирола с растворителем варьировалось в диапазоне 25 – 75%. Прививочный раствор предварительно барботировался азотом в колбе (2), для удаления из раствора кислорода в течение 1 часа. В качестве растворителя использовали изопропиловый спирт, толуол, ДМФА. В колбе (1) была установлена мешалка, для равномерного распределения раствора в объеме реактора. Параметры прививки представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4. Параметры проведения процесса прививки

№	T, °C	P, Па	V, мл	t, мин
1	75	$10^5$	2000	35
2	75	$10^5$	2000	45
3	75	$10^5$	2000	60
4	75	$10^5$	2000	90
5	75	$10^5$	2000	120

В качестве растворителя можно использовать различные растворители, например ацетон, толуол, дихлорэтан, дихлорметан, изопропиловый спирт и др. Выбор растворителя обусловлен двумя факторами: набухаемость и нерастворимость пленки в данном растворителе. Прививка не протекает на не набухших в прививочном растворе пленках, это обусловлено низкой проницаемостью мономера в полимер. Для этого провели исследование набухаемости исследуемых образцов в различных растворителях (рис. 2.5).

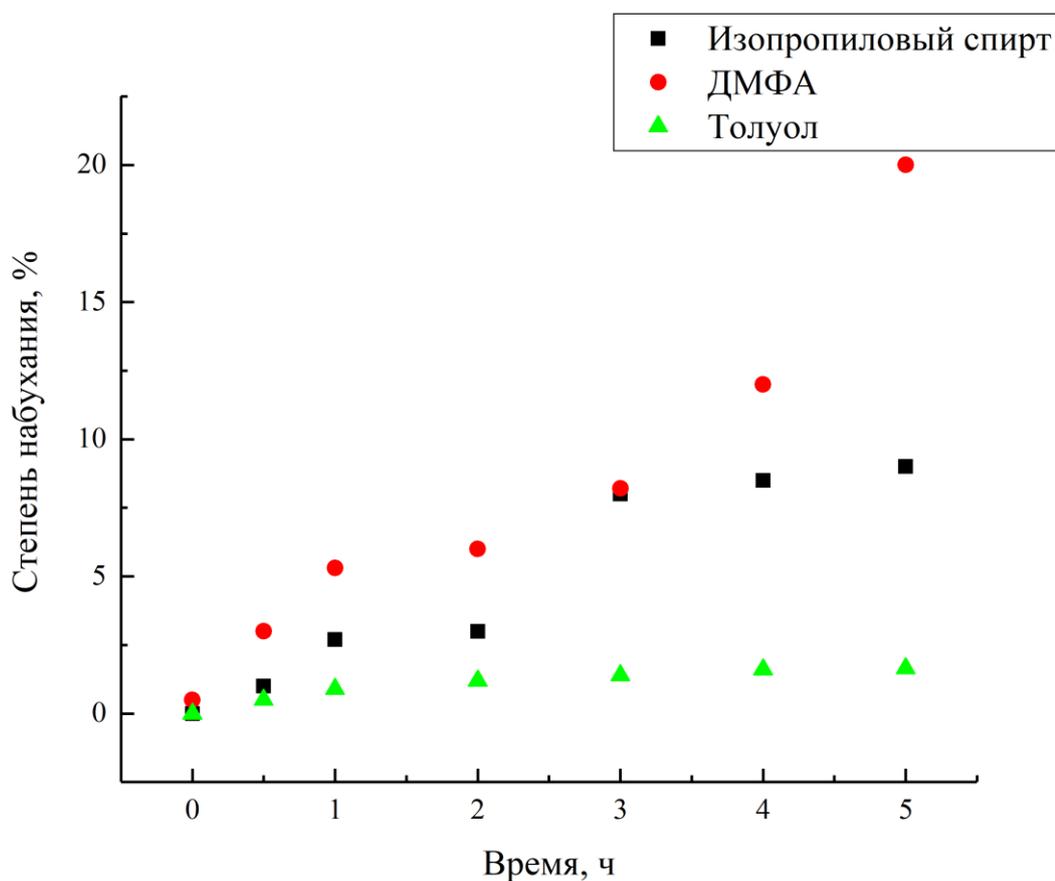


Рисунок 2.5 – Степень набухания ПВДФ(50 мкм) в различных растворителях

Анализ результатов исследований показал, что в растворе ДМФА матрица разбухает примерно в 10 раз сильнее чем в толуоле. Наилучшие результаты по набуханию полимера были получены для мембран, выдержанных в диметилформамиде. Однако, диметилформамид несколько растворяет полимерную матрицу, поэтому в качестве растворителя был выбран изопропиловый спирт.

После окончания прививки образцы помещались в раствор толуола на 10 часов для удаления остатков гомополимера стирола с поверхности пленки, который образуется в процессе прививки.

Важным параметром мембраны выступает влагопоглощение, которое зависит от степени прививки. Для этого провели исследование времени проведения прививки (Таб.2.5–2.9). Степень прививки определялась гравиметрическим методом.

Таблица 2.5. Параметры мембран до и после прививки при t=120 мин

	До				После				σ, %
	m <sub>0</sub> , г	L <sub>0</sub> , см	h <sub>0</sub> , см	d <sub>0</sub> , мкм	m <sub>1</sub> , г	L <sub>1</sub> , см	h <sub>1</sub> , см	d <sub>1</sub> , мкм	
№1	1,605	30	5	50	4,6	46	8,5	90	186
№2	1,5286	30	5	50	4,48	45,5	7,6	110	193
№3	1,432	30	5	50	4,10	47,1	8	90	186
№4	1,5437	30	5	50	4,43	44,7	8,3	100	187

Таблица 2.6. Параметры мембран до и после прививки при t=90 мин

	До				После				σ, %
	m <sub>0</sub> , г	L <sub>0</sub> , см	h <sub>0</sub> , см	d <sub>0</sub> , мкм	m <sub>1</sub> , г	L <sub>1</sub> , см	h <sub>1</sub> , см	d <sub>1</sub> , мкм	
№1	2,075	30	5,4	50	4,5179	48,5	8	120	117
№2	1,5713	30	4	50	3,3761	47,5	6,4	100	114
№3	1,75	30	4,7	50	3,376	46	6,5	100	93
№4	1,91	30	5,3	50	3,66	44,3	6,6	100	91

Таблица 2.7. Параметры мембран до и после прививки при t=60 мин

	До				После				σ, %
	m <sub>0</sub> , г	L <sub>0</sub> , см	h <sub>0</sub> , см	d <sub>0</sub> , мкм	m <sub>1</sub> , г	L <sub>1</sub> , см	h <sub>1</sub> , см	d <sub>1</sub> , мкм	
№1	1,7769	34	5,2	50	5,2290	44	6,7	90	81,7
№2	1,7244	34,2	5	50	3,1416	44	7	100	81,18
№3	1,7345	34,2	5,1	50	3,1210	46	7	100	79
№4	1,7874	34,5	5	50	3,2561	45	6,5	110	82

Таблица 2.8. Параметры мембран до и после прививки при  $t=45$  мин

	До				После				$\sigma, \%$
	$m_0, \text{г}$	$L_0, \text{см}$	$h_0, \text{см}$	$d_0, \text{мкм}$	$m_1, \text{г}$	$L_1, \text{см}$	$h_1, \text{см}$	$d_1, \text{мкм}$	
№1	1,5174	30	5	60	2,05	35	5,5	70	35,1
№2	1,5711	30	5	60	2,104	34	5,5	70	33,9
№3	1,5302	30	5	60	2,05	34,5	5,5	90	34
№4	1,5198	30	5	60	2,058	34	5,5	80	35

Таблица 2.9. Параметры мембран до и после прививки при  $t=35$  мин

	До				После				$\sigma, \%$
	$m_0, \text{г}$	$L_0, \text{см}$	$h_0, \text{см}$	$d_0, \text{мкм}$	$m_1, \text{г}$	$L_1, \text{см}$	$h_1, \text{см}$	$d_1, \text{мкм}$	
№1	1,5113	30	5	60	1,807	33	5,3	80	19,43
№2	1,5581	30	5	60	1,845	33	5,4	90	18,5
№3	1,4771	30	5	60	1,897	33,4	5,5	80	28
№4	1,5235	30	5	60	1,901	33,5	5,5	80	24,5

На основании полученных результатов был построен результирующий график зависимости степени прививки от времени (рис 2.6).

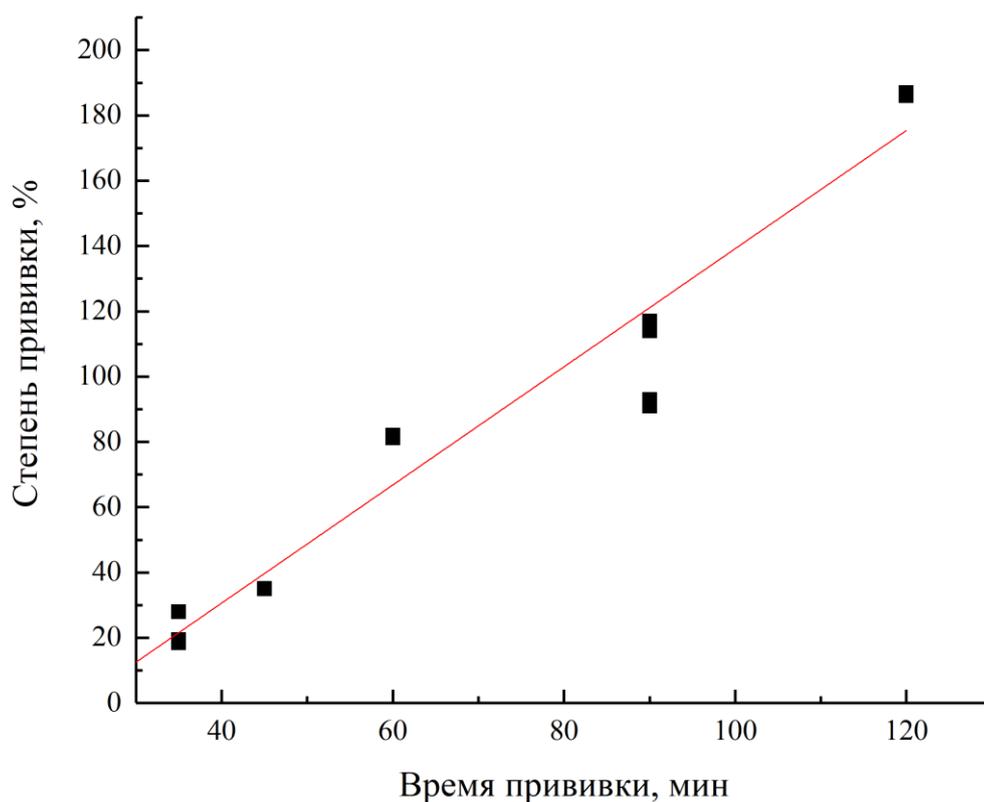


Рисунок 2.6 – Зависимости степени прививки от времени

Исходя из результатов измерений (рис. 2.6) был сделан вывод, относительного оптимального времени процесса прививки, который составил 1 час. При увеличении времени процесса прививки степень прививки сильно увеличивается, и это будет негативно влиять на влагопоглощение мембраны. Из-за высокого влагопоглощения уменьшается механическая прочность пленки.

### 2.2.3 Сульфирование

Сульфирование образцов проводится для формирования протонной проводимости привитого полимера.

При сульфировании происходит присоединения сульфогрупп к привитому полимеру, для формирования протонной проводимости в нем. В этой реакции к ароматическому кольцу добавляется сульфокислотная группа

путем электрофильного замещения. Сульфирование может быть осуществлено несколькими агентами, такими как серная кислота, триоксид серы, сульфонилхлорид, ацетилсульфат и хлорсульфоновая кислота.

Химическая реакция при сульфировании пленки ПВДФ представлена на рисунке 2.7.

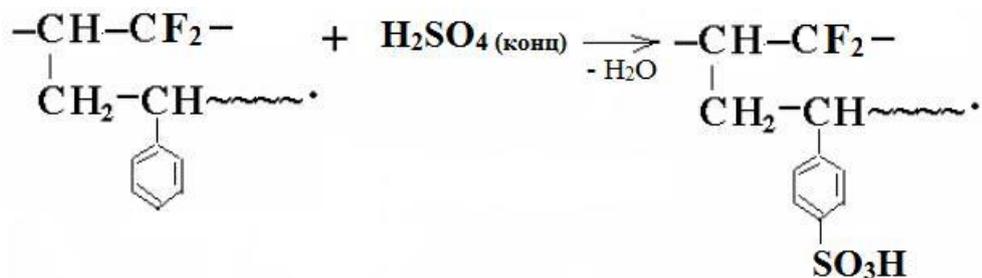


Рисунок 2.7 – Химическая реакция при сульфировании образцов ПВДФ

Для проведения процесса образцы помещали в термостойкие колбы. Колбы наполнялись раствором концентрированной серной кислотой  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с концентрацией 98% и растворителем в различном соотношении. Далее образцы помещали на водяную баню с ультразвуком на определенное время для проведения сульфирования. Температура сульфировющего раствора варьировалась в диапазоне  $T = 60 - 80 \text{ }^\circ\text{C}$ , а время сульфирования от 3 до 6 часов. В конце процесса сульфирования в колбу добавляли дихлорэтан для того, чтобы уменьшить концентрацию кислоты. В конце сульфирования образцы вынимались из колбы и для нейтрализации кислоты они промывались большим количеством дистиллированной воды. На рисунке 2.8 представлены сравнительные образцы до модификации и после последнего этапа модификации – сульфирования.

Таблица 2.10. Параметры мембран до и после сульфирования при растворе  $H_2SO_4(80\%)$ –дихлорэтан (20%)

	До				После				Т, °С	t,ч	σ, %
	m <sub>0</sub> , г	L <sub>0</sub> , см	h <sub>0</sub> ,мм	d <sub>0</sub> , мкм	m <sub>1</sub> , г	L <sub>1</sub> , см	h <sub>1</sub> ,мм	d <sub>1</sub> , мкм			
№1	3,4404	46	8,5	90	6,3271	47	115	85	70	3	83
№2	3,5838	47,1	8	90	7,1407	48	115	100	80	4	85

Таблица 2.11. Параметры мембран до и после сульфирования при растворе  $H_2SO_4(90\%)$ –дихлорэтан (10%)

	До				После				Т, °С	t,ч	σ, %
	m <sub>0</sub> , г	L <sub>0</sub> , см	h <sub>0</sub> ,мм	d <sub>0</sub> , мкм	m <sub>1</sub> , г	L <sub>1</sub> , см	h <sub>1</sub> ,мм	d <sub>1</sub> , мкм			
№1	1,5604	26,7	55	90	1,8398	26,7	57	100	60	2	18
№2	1,5708	17,1	70	80	1,965	21,2	72	90	65	3	25

Таблица 2.12. Параметры мембран до и после сульфирования при растворе  $H_2SO_4(70\%)$ –дихлорэтан (30%)

	До				После				Т, °С	t,ч	σ, %
	m <sub>0</sub> , г	L <sub>0</sub> , мм	h <sub>0</sub> ,мм	d <sub>0</sub> , мкм	m <sub>1</sub> , г	L <sub>1</sub> , см	h <sub>1</sub> ,мм	d <sub>1</sub> , мкм			
№1	1,228	18	6,2	90	1,3358	18	6,4	90	65	2,5	8,7
№2	1,270	17,5	6,4	90	1,5465	19	6,8	100	75	3	21,8
№3	1,248	18,5	6,3	90	1,4613	18,8	6,8	100	80	3,5	17,09
№4	1,396	20	6,5	90	1,4772	20	6,7	100	85	4	5,8

В результате полученных исследований были выбраны оптимальные параметры сульфирования:  $T = 70\text{--}75\text{ }^{\circ}\text{C}$ , соотношение серной кислоты и растворителя 80:20 %, среднее время сульфирования 4 часа.

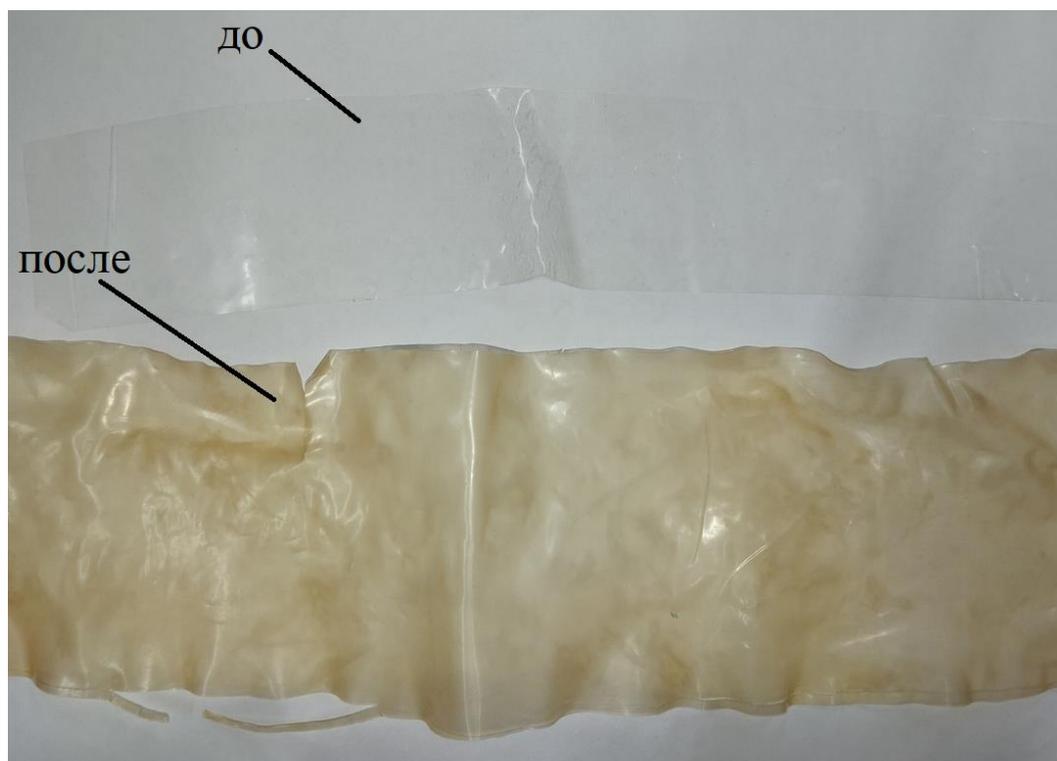


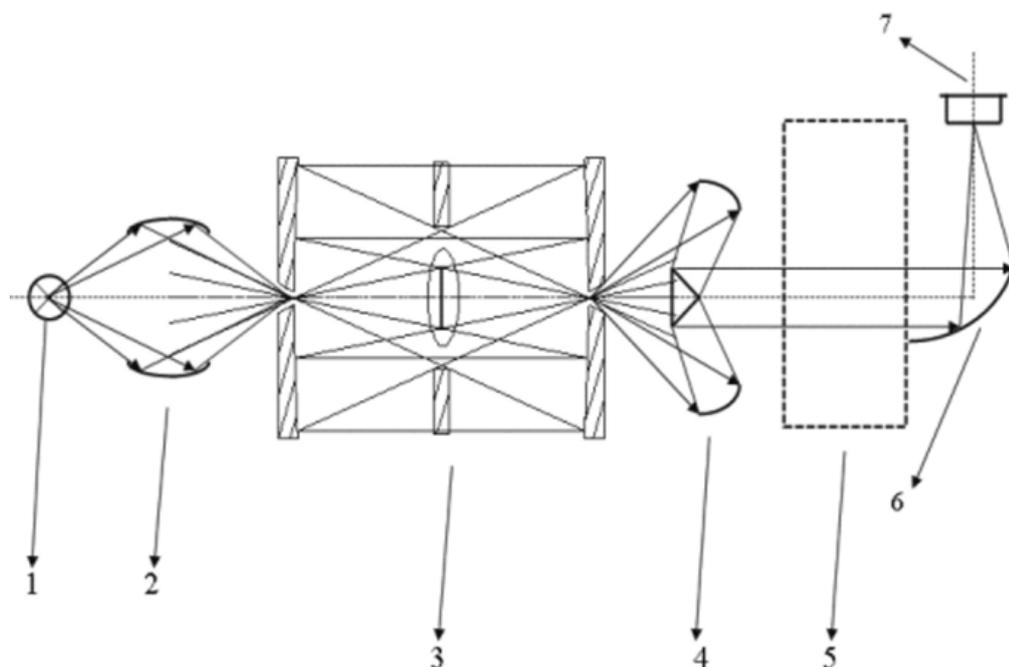
Рисунок 2.8 – Образец пленки ПВДФ до и после модификации

После модификации пленка увеличивается в размере в среднем в 2 раза как по длине, так и по толщине.

## ГЛАВА 3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 3.1 ИК-спектрометрия

Измерения проводились на установке ФТ–801 (оптическая схема на рис.3.1), монохроматическое излучение лазера с длиной волны  $\lambda=632,8$  нм. Образец помещался в кюветное отделение спектрометра на алмазную головку через которую проходил поток излучения спектра. Разделение исследуемого излучения на спектральные составляющие осуществляется модуляцией потока излучения оптическим подвижным элементом и дальнейшей электронно-математической обработкой сигнала оптического приемника, регистрирующего это промодулированное излучение – интерферограмму.



1 - источник; 2 - входная фокусирующая система зеркал; 3 - интерферометр;  
4 - коллиматор; 5 - кюветное отделение; 6 - параболическое зеркало; 7 -  
фотоприемник.

Рисунок 3.1 – Оптическая схема спектрометра

Измерения проводились в диапазоне  $600-4000$  см<sup>-1</sup> с разрешением  $0,5$  см<sup>-1</sup> при 50-кратном сканировании.

### 3.2 Измерение обменной емкости

Измерения обменной емкости проводятся для оценки, присоединившихся в результате сульфирования, групп  $H_2SO_4$ .

Измерения полной обменной емкости проводят методом титрования. Суть метода заключается в том, что проводят измерение объема вещества известной концентрации, который расходуется для реакции с рабочим веществом. По количеству затраченного на титрование рабочего раствора рассчитывают результаты анализа. Измерения проводились с помощью цифрового титратора Titrette (рис. 3.1.).



Рисунок 3.2 –Цифровой титратор Titrette

Для измерения образцы выдерживались в воде при температуре  $80^{\circ}C$  в течении 1 ч. Затем исследуемые образцы помещались в 1М раствор хлорида натрия ( $NaCl$ ) на 30 минут. После в раствор добавить фенолфталеин

(C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>), который будет являться индикатором щелочной среды. Затем в титруемое вещество добавляют небольшие объемы титранта, пока индикатор не изменит цвет в реакции. Для данного индикатора в результате должен получиться малиновый цвет.

Расчет обменной емкости производится по формуле:

$$OE = \frac{0,001 \cdot V_{\text{тит}} \cdot 0,5}{m_{\text{сух}}}, \quad (3.1)$$

где  $V_{\text{тит}}$  - объем оттитрованного раствора

$m_{\text{сух}}$  – масса сухой мембраны.

### 3.3 Измерение протонной проводимости

С помощью импедансметра ZIVE SP2 была измерена протонная проводимость образцов. Прибор был включен в режиме потенциостата двухзондовым методом в поперечном направлении. Мембрана зажималась в ячейке между двумя плоскими электродами с размерами 5x5x1 мм (рис. 3.3). К электродам прикладывали переменное напряжение с амплитудой  $V=10$  мВ, частота последовательно изменялась от 1 МГц до 10 кГц. Ток, проходящий через мембрану, определяет полное сопротивление.

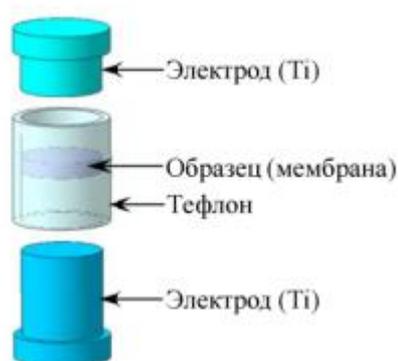


Рисунок 3.3 – Экспериментальная ячейка для измерения протонной проводимости [30]

Расчет проводимости производился по формуле:

$$G = \frac{d}{R \cdot S} \quad (3.2)$$

где  $d$  – толщина мембраны

$R$  – сопротивление мембраны

$S$  – площадь электрического контакта.

## ГЛАВА 4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ РАБОТЫ

### 4.1 Расчёт поглощённой дозы

Образцы облучались на выведенном в воздух пучке ионов гелия с энергией 27,5 МэВ. Ток варьировался в пределах от 3 – 6 мкА. Время облучения составляло 30 с.

Необходимо рассчитать дозу ионов поглощенных исследуемым образцом. Расчеты проводился следующим образом.

Расчет поглощенной дозы производился по формуле:

$$D = \frac{dE}{dx} \cdot \Phi \quad (4.1)$$

где  $\frac{dE}{dx}$  – энергетические потери образца после облучения

$\Phi$  – флюенс [31].

Флюенс частиц, эта величина, которая характеризует отношение, падающих частиц в единицу времени на плоскость вещества, определяется по формуле:

$$\Phi = \frac{I \cdot t}{q} \quad (4.2)$$

где  $I$  – ток пучка, переданный на вещества;

$q$  – заряд частиц;

$t$  – время воздействия излучения.

Поскольку 1 Гр=1 Дж/кг= 6,289·10<sup>18</sup> эВ/кг, рассчитаем это значение для ПВДФ. Плотность ПВДФ равна 1,78 г/см<sup>3</sup>, на единице площади 1 см<sup>2</sup> плотность равна 1,78·10<sup>-6</sup> кг, и следовательно 1 Гр=1,119·10<sup>13</sup> эВ/кг. Вместе с коэффициентов формула имеет вид:

$$D = \frac{\frac{dE}{dx} \cdot \Phi}{1,119 \cdot 10^{13} \text{ эВ/кг}} \quad (4.3)$$

С помощью программы SRIM были рассчитаны энергетические потери материала при прохождении потока ионов с энергией 27,5 МэВ. Рассчитанные параметры представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Расчетные данные дозы облучения

I, мкА	Ф, протон/см <sup>2</sup>	dE/dx, эВ/см	D, МГр
3	5,63E+13	0,214	1,075
4	7,5E+13	0,214	1,433
5	1,13E+14	0,214	2,150
6	1,5E+14	0,214	2,867

#### 4.2 Изучение с помощью ИК-спектрометрии структуры исследуемых образцов

На рисунках 3.4–3.6 представлены результаты измерений после проведения облучения. Образцы облучались при разных значениях тока пучка.

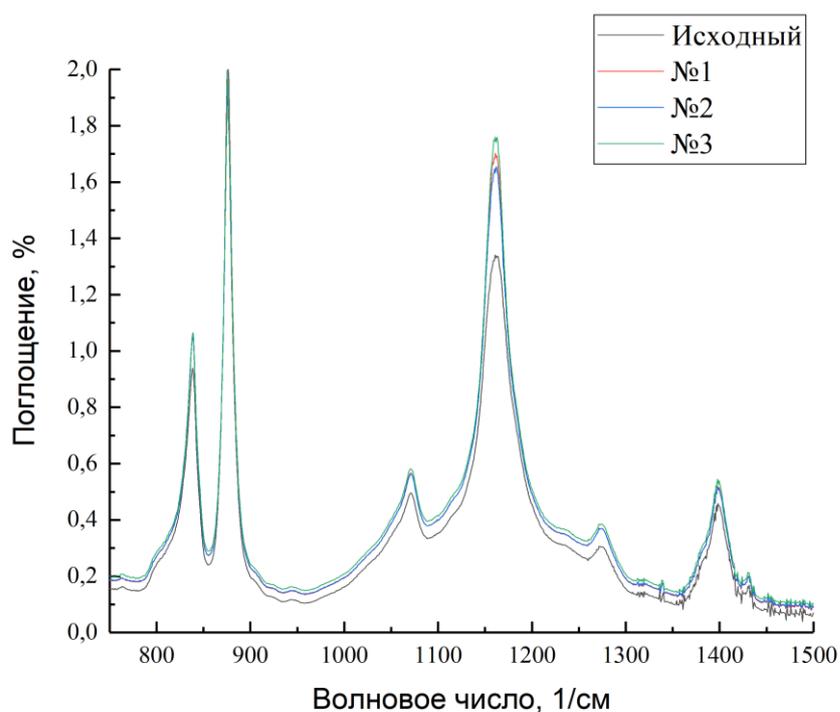


Рисунок 3.4 – ИК-спектр образцов при I=3 мкА

На рисунке 3.4. представлены ИК-спектры образцов ПВДФ, облученных током альфа-частиц – 3 мкА. Из рисунка видно, что облучение при данном токе происходит равномерно по всему образцу.

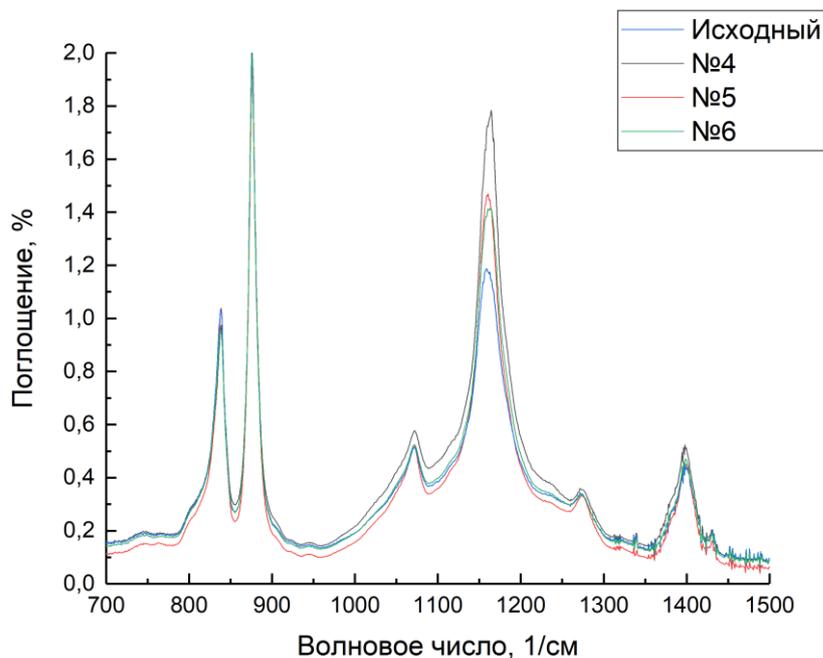


Рисунок 3.5 – ИК-спектр образцов при  $I=5$  мкА

При токе 5 мкА (рис. 3.5) наблюдается в области волнового числа  $1170 \text{ см}^{-1}$  резкое увеличение амплитуды сигнала, по сравнению с исходным. Это по видимому вызвано увеличением дефектов в структуре, вызванных облучением.

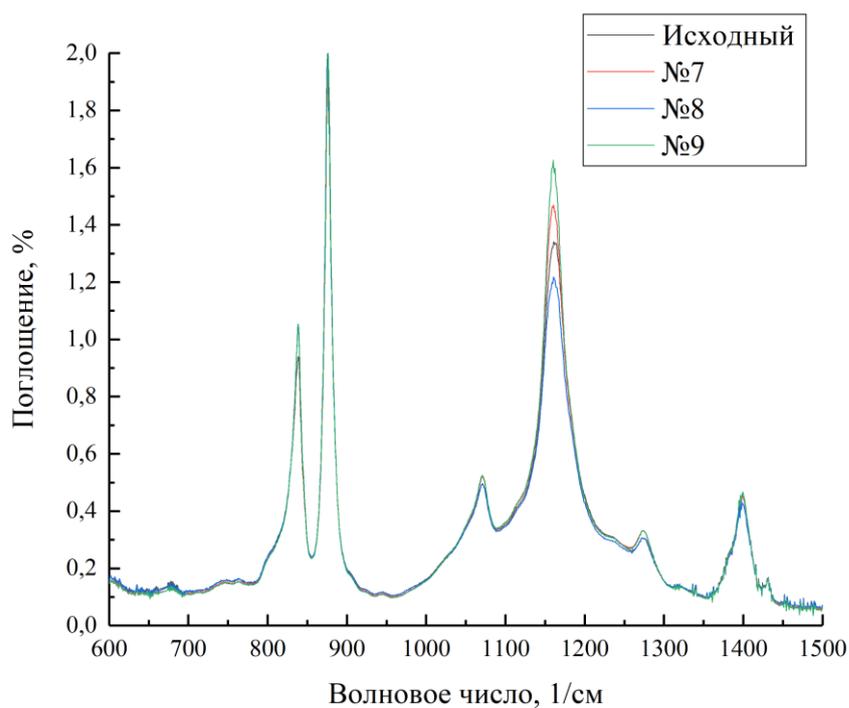


Рисунок 3.6 – ИК-спектр образцов при  $I=6$  мкА

Из спектров следует, что при токе 3 мкА облучение прошло наиболее равномерно. При токе 6 мкА интенсивность пиков минимальна, отсюда можно сделать предположение, что при такой дозе облучения полимер начал сшиваться.

ИК-спектр образца после проведения процесса прививки представлен на рисунке 3.7.

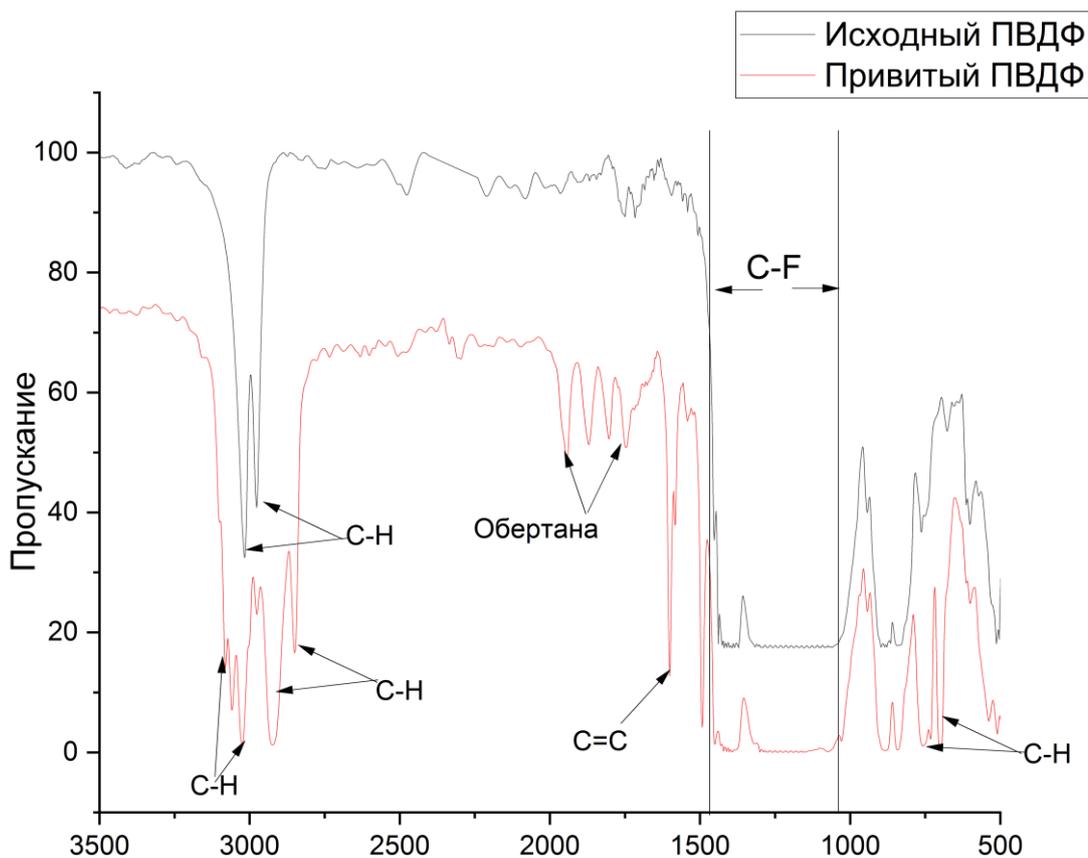


Рисунок 3.7 – ИК-спектр образца ПВДФ после прививки

Характерные линии для стирола имеют следующие значения: валентные колебания ароматических и алкильных связей C-H находятся в области  $2800\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ . В этой области происходит изменение интенсивности пропускания ИК-излучения, это подтверждается изменением амплитуды в этой области. Можно утверждать, что присоединение мономера произошло.

Привитые образцы подвергались процессу сульфирования. ИК-спектры образцов после сульфирования представлены на рисунке 3.8.

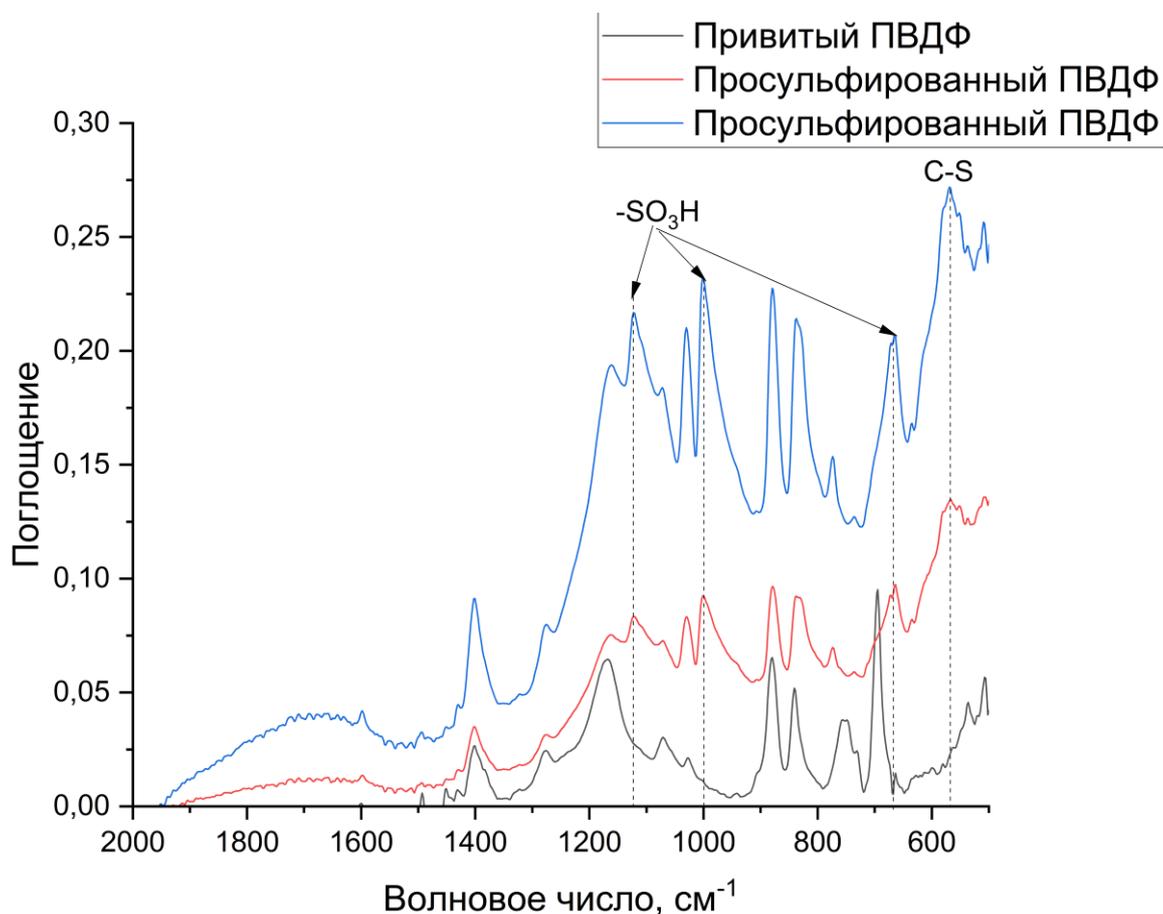


Рисунок 3.8 – ИК-спектр образца ПВДФ после сульфирования

У просульфированного образца появляются полосы при  $1125\text{ см}^{-1}$ ,  $1000\text{ см}^{-1}$  и  $665\text{ см}^{-1}$ , что соответствует колебаниям сульфогрупп. Так же полоса при  $571\text{ см}^{-1}$  соответствует колебания появившейся C-S связи. Появление данных полос подтверждает вышеприведенные результаты в таблицах 2.10-2.12.

#### 4.3 Результаты измерения обменной емкости

В подтверждении результатов ИК-спектроскопии была измерена обменная емкость, которая определялась методом титрования.

Результаты измерения обменной емкости представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2. Результаты измерений обменной емкости

№ образца	$V_{тит}$ , мл	ОЕ, мг-экв/г
1	1.43	2,45
2	1.29	2,95
3	0.65	3,1
4	1.95	3,5
5	2.5	3,2

По сравнению с промышленной мембраной Nafion (ОЕ=0,9-1,0 мг-экв/г), величина ОЕ у синтезированных мембран значительно выше (ОЕ=2,45-3,5 мг-экв/г). Это говорит о том, что сульфогрупп в модифицированных образцах больше, чем у гомогенной мембраны Nafion. Результаты подтверждают, что сульфирование образцов проведено успешно.

#### 4.4 Результаты измерения протонной проводимости

Результаты измерения протонной проводимости представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3. Результаты измерений протонной проводимости

№ образца	R, Ом	f, кГц	G, мСм/см
1	0.96	600	83
2	1.29	158	70
3	2.95	300	28
4	1.95	720	51
5	2.5	540	49

В таблице R- полное реактивное сопротивление, f- частота, G- протонная проводимость в поперечном направлении.

Полученные результаты говорят о хорошей результативности радиационно-химической модификации полимера ПВДФ. Все образцы имеют достаточные значения для использования образцов в качестве мембраны для ТЭ.

Протонная проводимость растет линейно с ростом обменной емкости. Хорошее влагопоглощение образцов говорит о том, что мембрана практически гидрофильна, что будет способствовать увеличению переноса протонов от анода к катоду при работе топливной ячейки.

Исследования показали, что изменяя параметры модификации - дозу облучения, ток пучка, время облучения, температуру процессов прививки и сульфирования, можно получать мембрану с заданными параметрами и высокими рабочими характеристиками.

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

Студенту:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>
ОБМ11	Кизеевой Виктории Николаевне

<b>Школа</b>	<b>ИЯТШ</b>	<b>Отделение школы (НОЦ)</b>	<b>ОЭФ</b>
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	03.04.02 «Физика»

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

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	Затраты на сырьё, материалы, комплектующие изделия, специальное оборудование, основную и дополнительную заработную плату исполнителей, отчисления на социальные нужды, накладные расходы
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	В соответствии с ГОСТ 14.322-83 «Нормирование расхода материалов» и ГОСТ Р 51541-99 «Энергосбережение. Энергетическая эффективность»
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	1. Налоговый кодекс Российской Федерации 2. ФЗ №212 от 24.07.2009 в ред. от 19.12.2016

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

1. Оценка коммерческого потенциала и инновационного потенциала НТИ	Определение потенциальных потребителей результатов исследования, анализ конкурентных технических решений.
2. Разработка устава научно-технического проекта	Планирование этапов разработки программы, определение трудоемкости.
3. Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок	Сравнительный анализ интегральных показателей эффективности, формирование бюджета НТИ
4. Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования	Расчет уравнений эффективности НТИ. Расчет уравнений сравнительной эффективности НТИ.

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

1. «Портрет» потребителя результатов НТИ
2. Сегментирование рынка
3. Оценка конкурентоспособности технических решений
4. Матрица SWOT
5. График проведения и бюджет НТИ
6. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НТИ

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

**Задание выдал консультант:**

<b>Должность</b>	<b>ФИО</b>	<b>Ученая степень, звание</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
доцент ОСГН	Маланина Вероника Анатольевна	К.э.н., доцент		

**Задание принял к исполнению студент:**

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
ОБМ11	Кизеева Виктория Николаевна		

## **ГЛАВА 5. ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ**

### **5.1 Предпроектный анализ**

Работа направлена на создание полимерной протон-проводящей мембраны путем радиационно-химической модификации пленки поливинилиденфторида (ПВДФ). Полученный продукт будет отличаться дешевизной по сравнению с используемым в данное время полимером фирмы Nafion.

Снижение себестоимости обусловлено технологией производства мембраны. Таким образом, целью данного раздела является определение перспективности и успешности научного проекта, разработка механизма управления и контролирование этапов реализации. В нем представляются результаты следующих этапов управления научным проектом:

- провести анализ конкурентных технических решений;
- провести SWOT – анализ;
- предоставить организацию и планирование работ;
- построить график Ганта;
- провести расчёт материальных затрат, заработных плат, отчисления во внебюджетные фонды, затраты на электроэнергию и амортизационных расходов;
- провести анализ сравнительной эффективности работы.

### **5.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения**

Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения позволяет провести оценку сравнительной эффективности научной разработки и определить направления для ее будущего повышения. Данный анализ проведен с помощью оценочной карты, которая приведена в таблице 5.1. Для этого необходимо отобрать не менее трех-четырех конкурентных товаров и

разработок. Б – продукт, который является результатом данной работы, Бк1 и Бк2 – конкурентные разработки.

Таблица 5.1 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (исследований)

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы		Конкурентоспособность	
		Бф	Бк1	Ккф	Кк1
<b>Технические критерии оценки ресурсоэффективности</b>					
1. Повышение производительности труда пользователя	0.1	5	5	0.5	0.5
2. Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0.1	4	2	0.4	0.2
3. Надежность	0.1	4	2	0.4	0.2
4. Уровень шума	0.02	1	1	0.02	0.02
5. Безопасность	0.2	5	5	1	1
6. Простота в эксплуатации	0.07	4	3	0.28	0.21
7. Качество интеллектуального интерфейса	0.02	3	2	0.06	0.04
8. Возможность подключения в сеть ЭВМ	0.04	2	3	0.08	0.12
<b>Экономические критерии оценки эффективности</b>					
1. Конкурентоспособность продукта	0.03	3	3	0.09	0.09
2. Цена	0.05	4	3	0.2	0.15
3. Послепродажное обслуживание	0.04	3	3	0.12	0.12
4. Финансирование научной разработки	0.1	3	4	0.3	0.4
5. Срок выхода на рынок	0.03	2	3	0.06	0.09
6. Наличие сертификации разработки	0.1	4	4	0.4	0.4
Итого	1	47	43	3.91	3.74

Критерии для сравнения и оценки ресурсоэффективности и ресурсосбережения, приведенные в таблице 1, подбираются, исходя из выбранных объектов сравнения с учетом их технических и экономических особенностей разработки, создания и эксплуатации.

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

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

### **5.3 SWOT – анализ**

SWOT – Strengths (сильные стороны), Weaknesses (слабые стороны), Opportunities (возможности) и Threats (угрозы) – представляет собой комплексный анализ научно-исследовательского проекта. Цель SWOT-анализа раскрыть сильные и слабые стороны, выявить риски, определить возможности для улучшения.

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

Второй этап состоит в выявлении соответствия сильных и слабых сторон научно-исследовательского проекта внешним условиям окружающей среды. Соответствия или несоответствия помогут выявить степень необходимости проведения стратегических изменений. В рамках данного этапа строится интерактивная матрица проекта (таблица 3). Ее использование помогает разобраться с различными комбинациями взаимосвязей областей матрицы SWOT. Каждый фактор помечаем либо знаком «+» (означает сильное соответствие сильных сторон возможностям), либо знаком «-» (что означает слабое соответствие); «0» – если есть сомнения в том, что поставить

«+» или «-». Результаты первого этапа SWOT-анализа представлены в табличной форме (таблица 5.2).

Таблица 5.2 – SWOT-анализ

	<b>Сильные стороны:</b>	<b>Слабые стороны:</b>
	С1. Нестандартные методы и подходы модифицирования для создания нового типа ПОМ;	Сл1. Литературные данные о полимерах при облучении ионами гелия немногочисленны;
	С2. Относительная дешевизна процесса модификации.	Сл2. Широкий спектр используемых методов не всегда позволяет получить должного результата.
	С3. Возможность управления структурой и морфологией мембраны;	Сл3. Недостаток финансовых средств.
	С4. Высокая точность обработки данных при численном моделировании;	Сл4. Проблемы материального обеспечения;
	С5. Экологичность технологии;	
<b>Возможности:</b>		
В1. Государственная поддержка проектов по модернизации объектов промышленности;	Для проведения радиационно-химической разработки применяют широкий спектр различных источников ионизирующего излучения, что возможно при использовании инновационной инфраструктуры ТПУ.	Результат экспериментальных данных может позволить нам выявить соответствующие теоретические данные на основе закономерностей. Нормы по радиационной безопасности ограничивают энергетический спектр и
В2. Использование расходных материалов отечественного производителя;		
В3. Снижение стоимости исследований за счет использования численных методов;		

В4. Получить государственный заказ на модификацию партии образцов	Появление спроса на новый продукт может быть увеличен за счет технологичности и экологичности продукта	интенсивности излучения.
<b>Угрозы:</b>		
У1. Рост стоимости импортных комплектующих;	На сегодняшний день существует широкий спектр различных методов для получения ПОМ, которые широко применяются в других научных организациях, поэтому может возникнуть проблема вывода ПОМ с высокой проводимостью на рынок.	Отсутствие спроса на новые технологии, могут ограничить поступление финансовых средств.
У2. Появление новых конкурентных технических решений;		
У3. Низкий спрос на рынке, обусловленный экономической ситуацией;		
У4. Коммерческая неудача вследствие малого спроса		

Таблица 5.3 – Интерактивная матрица проекта

		Сильные стороны проекта					Слабые стороны проекта			
		С1	С2	С3	С4	С5	Сл1	Сл2	Сл3	Сл4
Возможности проекта	В1	+	-	0	+	-	-	+	+	
	В2	-	-	-	-	+	-	-	0	
	В3	-	0	0	-	0	-	0	0	
Угрозы проекта	У1	0	-	0	0	0	-	-	0	0
	У2	0	-	0	0	-	-	-	-	-
	У3	+	-	-	-	-	0	-	-	-
	У4	-	-	-	-	-				

Результаты SWOT-анализа учитываются при разработке структуры работ, выполняемых в рамках научно-исследовательского проекта.

Приведённый анализ показал, что технология, находясь на этапе разработки, имеет хорошие шансы на коммерциализацию, с учетом проявляемого интереса партнеров и удачных исследований. При этом если

переход разработки в стадию коммерциализации затянется, то возможна потеря спроса на готовую технологию.

## 5.4 Планирование управления научно-техническим проектом

### 5.4.1 Иерархическая структура работ проекта

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

Иерархическая структура работ (ИСР) – детализация укрупненной структуры работ. В процессе создания ИСР структурируется и определяется содержание всего проекта. На рисунке 5.1 представлена иерархическая структура по выпускной квалификационной работе.



Рисунок 5.1 – Иерархическая структура по ВКР

### 5.4.2 Структура работ в рамках научного исследования

В данном разделе отражено распределение времени и трудового вклада участников исследовательской работы. Перечень этапов и работ, распределение исполнителей по данным видам работ приведен в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Перечень этапов работ и распределение исполнителей

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

Диаграмма Ганта – это тип столбчатых диаграмм (гистограмм), который используется для иллюстрации календарного плана проекта, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ. Построен график в виде таблицы 5 с разбивкой по месяцам и

декадам (10 дней) за период времени выполнения научного проекта. Работы на графике выделены различной штриховкой в зависимости от исполнителей.

Таблица 5.5 – Календарный план – график проведения ВКР по теме

№ работ	Вид работ	Исполнители	Т <sub>кi</sub> , кал. дн.	Продолжительность выполнения работ																
				январь			февраль			март			апрель			май			июнь	
				3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2		
1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель	4	■																
2	Изучение проблемы и подбор литературы	Дипломник	20		■	■	■													
3	Изучение литературы и выбор методов решения проблемы	Дипломник	8 1				■													
4	Календарное планирование работ по теме	Руководитель	3					■												
		Дипломник	7					■												
5	Экспериментальные работы	Руководитель	15							■	■									
		Дипломник	20							■	■	■								
6	Анализ и обработка полученных результатов	Руководитель	5										■							
		Дипломник	12										■							
7	Расчет экспериментальных данных	Дипломник	7																	
		Дипломник	4																	
		Дипломник	3																	
8	Оценка эффективности полученных результатов	Руководитель	3															■		
		Дипломник	10															■		
9	Подготовка к защите темы	Дипломник	3															■		

### 5.4.3 Бюджет научно-технического исследования

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

### 5.5.1 Расчет материальных затрат НТИ

В эту статью включаются затраты на приобретение всех видов материалов, комплектующих изделий и полуфабрикатов, необходимых для выполнения работ по данной теме. Количество потребных материальных ценностей определяется по нормам расхода.

Расчет стоимости материальных затрат производится по действующим прейскурантам или договорным ценам. В стоимость материальных затрат включают транспортно-заготовительные расходы (3 – 5 % от цены). Результаты по данной статье заносятся в таблицу 5.6.

Таблица 5.6 – Расчёт затрат по статье "Сырьё и материалы"

Материалы	Единица измерения	Потребляемое количество	Цена за единицу, руб.	Сумма, руб.
1. ПВДФ	кг	0,0004	5200	2,08
2. Стирол	л	0,03	3000	90
3. Серная кислота	кг	0,05	180	9
4. Изопропиловый спирт	л	0,04	160	6,4
5. Толуол	кг	0,05	400	20
6. Дивинилбензол	кг	0,05	450	22,5
7. Кислота соляная	л	0,02	300	6
8. Хлорсульфоновая кислота	кг	0,05	3000	150
9. Натрия хлористый	кг	0,02	250	5
10. Дихлорэтан	л	0,03	900	27
11. Азот газообразный технический	л	0,05	350	17,5
12. Лабораторная химическая посуда	мл	0,08	5000	400
Итого: 755,48 рублей				

Сумма амортизационных отчислений рассчитывается по следующей формуле:

$$C_a = \sum_i^n \frac{C_{бал} \cdot H_a \cdot g_i \cdot t}{\Phi_{эф}} \quad (5.1)$$

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

$H_a$  – норма годовых амортизационных отчислений;

$g_i$  – количество единиц  $i$ -го вида оборудования;

$t$  – время работы  $i$ -го вида оборудования;

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

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

$$\Phi_{эф} = (\Phi_{кал} - \Phi_{пр,вых}) \cdot K_{см} \cdot K_{нт} \quad (5.2)$$

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

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

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

$K_{нт}$  – коэффициент неучтённых потерь ( $K_{нт}=20 \div 30 \%$ ).

Эффективный фонд рабочего времени составляет 250 дней.

Таблица 7 – Расчёт затрат по статье "Спецоборудование"

Наименование оборудования	Стоимость оборудования, руб.	Норма Амортизации, %	Время использования, дней	Сумма амортизационных отчислений, руб.
1. Циклотрон Р-7М	10000000	15	1	6000
2. Вакуумный термошкаф АКТАН ВТШК24-250	64210	20	10	2568,4
3. ИК-спектрометр ФТ-801	4800000	14,2	1	2726,4
Итого:	11294,8 рубля			

Затраты на потребляемую электроэнергию рассчитываются по следующей формуле:

$$Z_{\text{ЭЭ}} = \sum_{i=1}^n (P_i \cdot T_{pi}) \cdot \tau, \quad (5.3)$$

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

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

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

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

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

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

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

Тогда

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

### 5.5.2 Основная заработная плата

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

$$C_{\text{ЗП}} = Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}, \quad (5.4)$$

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

Основная заработная плата ( $Z_{\text{осн}}$ ) руководителя рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{\text{осн}} = Z_{\text{дн}} \cdot T_{\text{раб}}, \quad (5.5)$$

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

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

$Z_{\text{дн}}$  – среднедневная заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_{\text{м}} \cdot M}{F_{\text{д}}}, \quad (5.6)$$

где  $Z_{\text{м}}$  – месячный должностной оклад работника, руб.;  $M$  – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

при отпуске в 24 раб. дня  $M = 11,2$  месяца, 5-дневная неделя;

при отпуске в 48 раб. дней  $M = 10,4$  месяца, 6-дневная неделя;

$F_{\text{д}}$  – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн. (таблица 5.8).

Таблица 5.8 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Дипломник
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней		
- выходные дни	52	104
- праздничные дни	14	14
Потери рабочего времени:		
- отпуск	48	24
- невыходы по болезни	–	–
Действительный годовой фонд рабочего времени	251	223

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_{\text{м}} = Z_{\text{б}} \cdot k_{\text{р}} = 30000 \cdot 1,3 = 39000 \text{ руб.},$$

где  $Z_{\text{б}}$  – базовый оклад, руб.;  $k_{\text{р}}$  – районный коэффициент, равный 1,3.

На примере расчета основной заработной платы руководителя, проводим расчеты для дипломника, затем сводим все результаты в таблицу 9.

Таблица 5.9 – Результаты расчета основной заработной платы

Исполнители	З <sub>тс</sub> , руб.	К <sub>р</sub>	З <sub>м</sub> , руб.	З <sub>дн</sub> , руб.	Т <sub>раб</sub> раб.дн.	З <sub>осн</sub> , руб.
Руководитель	30000	1,3	39000	1553	32	49696
Дипломник	1750	1,3	2275	102	100	10200
Итого, З <sub>осн</sub> , руб.						59896

### 5.5.3 Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала

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

$$Z_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot Z_{\text{осн}}, \quad (5.7)$$

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

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

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

Для руководителя:

$$Z_{\text{доп}} = 0,13 \cdot 49696 = 6460,48.$$

### 5.5.4 Отчисления во внебюджетные фонды

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

Величина отчислений во внебюджетные фонды определяется исходя из следующей формулы:

$$C_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}) \quad (5.8)$$

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

$$C_{\text{внеб}} = 0,3 \cdot (69296 + 6460,48) = 22726,94 \text{ руб.}$$

### **5.5.5 Научные и производственные командировки**

Затраты на научные и производственные командировки исполнителей определяются в соответствии с планом выполнения темы и с учетом действующих норм командировочных расходов научного и производственного персонала. Для данной работы, затраты по этой статье нулевые.

### **5.5.6 Оплата работ, выполняемых сторонними организациями и предприятиями**

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

### **5.5.7 Накладные расходы**

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

$$Z_{\text{накл}} = (\text{сумма статей } 1 \div 6) \cdot k_{\text{нр}} \quad (5.9)$$

где  $k_{\text{нр}}$  – коэффициент, учитывающий накладные расходы. Величину коэффициента накладных расходов можно взять в размере 16%.

## **5.6 Ресурсоэффективность**

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

воздействия на общественное развитие выделяется три основных эффекта; экономический, оборонный, социальный.

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

Социальный эффект можно рассматривать как совокупность его основных разновидностей:

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

Социально-научный эффект в росте числа открытий, изобретений, увеличение суммарного объема научно-технической информации, полученной в результате выполнения НИОКР. За последние годы появилось предложение не только определять по количественной характеристике социального эффекта, но и по системе количественных показателей его оценки.

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

$$H_r = \sum_{i=1}^4 r_i k_i \quad (5.10)$$

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

Количественная оценка уровня новизны определяется на основе значений баллов. Теоретический уровень полученных результатов проекта определяется на основе значений баллов, приведенных в таблице 5.10.

Таблица 5.10 - Весовые коэффициенты признаков научно-технического эффекта.

<b>Признаки научно-технического эффекта</b>	<b>Примерные значения <math>r_i</math></b>
Уровень новизны	0,4
Теоретический уровень	0,4
Возможность реализации	0,3
Масштабы реализации	0,3

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

Таблица 5.11 – Баллы уровней новизны.

<b>Уровень новизны</b>	<b>Характеристика уровня новизны</b>	<b>баллы</b>
Принципиальное	По новому или впервые улучшены известные факты, закономерности. Разработано существенное усовершенствование.	8-10
Новое	Разработано усовершенствование. Впервые проведены расчеты. Разработаны более простые способы для достижения прежних результатов.	5-7
Относительно новое	Результаты исследований систематизируются и обобщаются имеющиеся сведения. Определяют пути дальнейшего исследования. Проведена рациональная частичная модификация.	2-4
Традиционные	Работа выполнена по традиционной методике. Результат исследований носит информационный характер. Подтверждены или поставлены под сомнения известные представления, нуждающиеся в проверке.	1
Не обладающие новизной	Получен результат, который был ранее известен.	0

Таблица 5.12 – Вероятность реализации научных результатов (теоретических работ) по времени и масштабу реализации.

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

Таблица 5.13 – Масштабы реализации.

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

Настоящая дипломная работа оценивается следующим образом:

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

Коэффициент научно-технического эффекта дипломной работы составляет:

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

Максимальный возможный коэффициент:

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

Минимально возможный коэффициент:

$$H_{Tmin} = 1$$

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

В ходе выполнения данной дипломной работы был составлен календарный план по НИОКР, рассчитана смета затрат на проект, общая сумма затрат на проект равна 59896 руб. Произвели оценку научно-технического эффекта

НИОКР, которая получилась равной 5.2. При сравнении с максимальным коэффициентом  $H_{Tmax}=10,4$ , пришли к выводу, что работа выполнена на среднем уровне.

Результатом исследования является получение и исследование характеристик трековых мембран (ТМ) с ультрамалыми порами при облучении ионами гелия. Целевым рынком данного исследования будут являться государственные корпорации, связанные с ионообменными мембранами. В связи с обширным диапазоном практических приложений мембранные технологии быстро развиваются на целом ряде российских предприятий: ОАО «Пластполимер» (г. С.Петербург), ООО «Инновационное предприятие «Мембранная технология» (г. Краснодар).

## ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

<b>Группа</b> ОБМ11		<b>ФИО</b> Кизеевой Виктории Николаевне	
<b>Школа</b>	<b>ИЯТШ</b>	<b>Отделение (НОЦ)</b>	Отделение экспериментальной физики
<b>Уровень образования</b>	магистратура	<b>Направление/специальность</b>	03.04.02 «Физика»

Тема ВКР:

Радиационно-химический синтез протонно-обменных мембран на основе функциональных полимерных пленок

### Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

<p><b>Введение</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика) и области его применения.</li> <li>– Описание рабочей зоны (рабочего места) при разработке проектного решения/при эксплуатации</li> </ul>	<p><i>Объект исследования:</i> полимерная пленка ПВДФ  <i>Область применения:</i> энергетика  <i>Рабочая зона:</i> лаборатория  <i>Размеры помещения:</i> 20*20 м  <i>Количество и наименование оборудования рабочей зоны:</i> циклотрон Р7-М, роторный испаритель, ультразвуковая ванна, вакуумный насос  <i>Рабочие процессы, связанные с объектом исследования, осуществляющиеся в рабочей зоне:</i> размещение образцов в оборудование, контроль процессов.</p>
--	---

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<p><b>1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности при эксплуатации :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства;</li> <li>– организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.</li> </ul>	<p>СП 2.6.1-758-99. Нормы радиационной безопасности, НРБ-99.          ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.          ТК РФ Статья 351.6. Особенности регулирования труда работников в сфере электроэнергетики, сфере теплоснабжения, в области промышленной безопасности, области безопасности гидротехнических сооружений;</p>
<p><b>2. Производственная безопасность при эксплуатации :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– Анализ выявленных вредных и опасных производственных факторов</li> <li>– Расчет уровня опасного или вредного производственного фактора</li> </ul>	<p><b>Опасные факторы:</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Струи жидкости, воздействующие на организм работающего при соприкосновении с ним;</li> <li>2. Опасные и вредные производственные факторы, связанные с чрезмерно высокой или низкой температурой материальных объектов производственной среды, могущих вызвать ожоги (обморожения) тканей организма человека;</li> <li>3. Повышенный уровень ультразвуковых колебаний (воздушного и контактного ультразвука);</li> <li>4. Производственные факторы, связанные с повышенным уровнем ионизирующих излучений;</li> </ol> <p><b>Вредные факторы:</b></p>

	<p>1. Повышенный уровень шума;  2. Отсутствие или недостаток необходимого искусственного освещения;  3. Производственные факторы, связанные с аномальными микроклиматическими параметрами воздушной среды на местонахождении работающего;  <b>Требуемые средства коллективной и индивидуальной защиты от выявленных факторов:</b> перчатки, респиратор, наушники, химический халат  <b>Расчет:</b> расчет системы искусственного освещения</p>
<p><b>3. Экологическая безопасность при эксплуатации</b></p>	<p><b>Воздействие на селитебную зону:</b> воздействие короткоживущих изотопов  <b>Воздействие на литосферу:</b> токсичные химические соединения  <b>Воздействие на гидросферу:</b> утилизация органических химических соединений  <b>Воздействие на атмосферу:</b> выбросы из вентиляционных систем, содержащие низкие концентрации токсичных веществ</p>
<p><b>4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях при эксплуатации</b></p>	<p><b>Возможные ЧС:</b>  Природные катастрофы (наводнения, цунами, ураган и т.д.);  Геологические воздействия (землетрясения, оползни, обвалы, провалы территории и т.д.);  Техногенные аварии (нарушение работы вентиляционной системы)  <b>Наиболее типичная ЧС:</b> попадание органических химических соединений через трубопровод в окружающую среду</p>
<p>Дата выдачи задания для раздела по линейному графику</p>	

**Задание выдал консультант:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент ООД ШБИП	Сечин Андрей Александрович	к.т.н.		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ11	Кизеева Виктория Николаевна		

## ГЛАВА 6. СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ

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

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

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

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

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

Предложены мероприятия по снижению их воздействий и защиты от них.

### **6.1 Анализ вредных и опасных факторов, создаваемые объектом исследования**

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

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

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

Наименование видов и параметров производственного процесса	Факторы		Нормативные документы
	ГОСТ 12.0.003-74 ССБТ		
НИИ ТПУ, Научная лаборатория радиоактивных веществ и технологий, радиационно-прививочная полимеризация полимерных пленок	Вредные	Опасные	
		Электрический ток	ГОСТ 12.1.038-82 ССБТ. «Электробезопасность. Предельно допустимые уровни напряжений прикосновения и токов»
	Воздействие радиации (ВЧ, УВЧ, СВЧ и т.д.)		СанПиН 2.2.4/2.1.8.055-96. Электромагнитные излучения радиочастотного диапазона (ЭМИ РЧ). Санитарные правила и нормы
		Пожарная опасность	ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования.
	Химические вещества		ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.
	Воздействие ионизирующего излучения		СП 2.6.1-758-99. Нормы радиационной безопасности, НРБ-99.

## 6.2 Обоснование мероприятий по защите исследователя от действия опасных и вредных факторов

### 6.2.1 Организационные мероприятия

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

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

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

### 6.2.2 Технические мероприятия

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

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

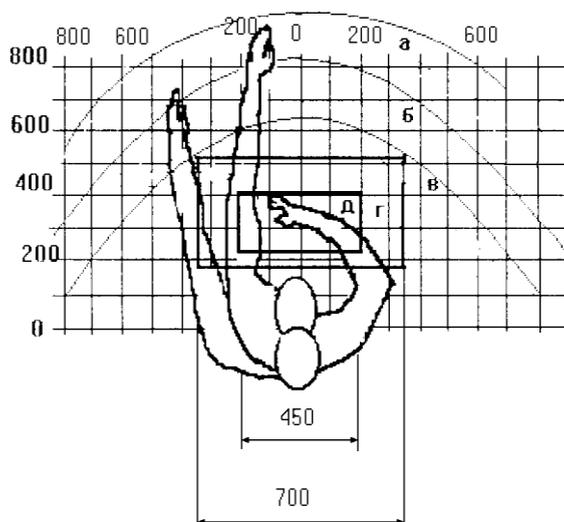


Рисунок 6.2.2 — Зоны досягаемости рук в горизонтальной плоскости: а – зона максимальной досягаемости рук; б – зона досягаемости пальцев при вытянутой руке; в – зона легкой досягаемости ладони; г – оптимальное пространство для грубой ручной работы; д – оптимальное пространство для тонкой ручной работы.

Оптимальное размещение предметов труда и документации в зонах досягаемости рук:

–дисплей размещается в зоне а (в центре);

–клавиатура – в зоне г/д;

–системный блок размещается в зоне б (слева);

–принтер находится в зоне а (справа);

–документация размещается в зоне легкой досягаемости ладони - в (слева)

–литература и документация, необходимая при работе; в выдвижных ящиках стола – литература, не используемая постоянно.

При проектировании письменного стола должны быть учтены следующие требования.

Высота рабочей поверхности стола рекомендуется в пределах 680 - 800 мм.

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

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

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

Должна предусматриваться возможность регулирования экрана:

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

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

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

### 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 нормативами и приведены в таблице 6.2.3.

Таблица 6.2.3 – Оптимальные и допустимые параметры микроклимата

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

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

Оптимальная освещенность производственных помещений и рабочей зоны обеспечивает гигиенические условия для работающего персонала. Правильно подобранные и расположенные источники света повышают эффективность труда, предотвращают заболевания персонала и минимизируют риски нарушения техники безопасности.

По способу размещения и распределению освещенности применяют общее и комбинированное освещение. Искусственное освещение в помещениях для эксплуатации ПК должно осуществляться системой общего равномерного освещения.

В случаях преимущественной работы с документами, следует применять системы комбинированного освещения, когда к общему освещению дополнительно устанавливаются светильники, предназначенные для освещения зоны расположения документов. Устройство только местного освещения недопустимо, так как оно создает большую разность освещенности рабочих поверхностей и окружающего пространства, что неблагоприятно сказывается на зрении, согласно СНиП 23-05-95\*.

Окна в помещениях, где эксплуатируется вычислительная техника, должны быть ориентированы на север и северо-восток. Нормируемые показатели естественного, искусственного и совмещенного освещения в соответствии с СанПиНом 2.2.1/2.1.1.1278-03 указаны в таблице 6.2.4.

Таблица 6.2.4 Нормируемые показатели естественного, искусственного и совмещенного освещения

Помещения	Рабочая Поверхность и плоскость нормирования КЕО и освещенности (Г-горизонтальная, В-вертикальная) и высота плоскости над полом, м	Естественное освещение		Совмещенное освещение	
		КЕО $e_n$ , %		КЕО $e_n$ , %	
		При верхнем или комбинированном освещении	При боковом освещении	При верхнем или комбинированном освещении	При боковом освещении
Кабинеты, рабочие комнаты, офисы, представительства	Г-0.8	3.0	1.0	1.8	0.6
Помещение	Искусственное освещение				
	Освещенность, Лк				
	При комбинированном освещении		При общем освещении	Показатель дискомфорта, М, не более	Коэффициент пульсации освещенности, Кп %, не более
Всего	От общего				
Кабинеты, рабочие комнаты, офисы, представительства	400	200	300	40	15

Расчет общего равномерного искусственного освещения горизонтальной рабочей поверхности выполняется методом коэффициента светового потока, учитывающим световой поток, отраженный от потолка и стен:

$$\Phi = \frac{E_n \cdot S \cdot K_a \cdot Z}{N \cdot \eta} = \frac{300 \cdot 35 \cdot 1.5 \cdot 1.1}{7 \cdot 0.49} = 5051 \text{ (лм)} \quad (6.1)$$

Нормируемая освещенность, согласно СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03  $E_n=300$  лм. В соответствии со значением рассчитанного светового потока  $\varphi=5051$  Лм, ближайшей световой люминесцентной лампой является лампа типа ЛХБ с электрической мощностью осветительной системы 80 Вт, световым потоком 5000 лм.

Допускается отклонение светового потока лампы не более чем на  $-10\%$  –  $+20\%$ . Для этого выполняется проверка по формуле

$$-10\% \leq \frac{\Phi_{\text{л.станд}} - \Phi_{\text{л.расч}}}{\Phi_{\text{л.станд}}} \cdot 100\% \leq +20\% = \frac{5000 - 5051}{5000} \cdot 100\% = -1.02\%$$

Таким образом, отклонение составило  $-1.02\%$ , что не превышает допустимые нормы.

Расчет освещения производится методом коэффициента использования светового потока, который показывает, какая часть светового потока ламп попадает на рабочую поверхность и зависит от:

- индекса помещения:

$$i = \frac{S}{h \cdot (A + B)} = \frac{35}{3.5 \cdot 12} = 0.83 \quad (6.2)$$

- коэффициента отражения стен (свежепобеленные, с окнами без штор):  $\rho_{ст}=50\%$ ;

- коэффициент отражения потолка (свежепобеленный):  $\rho_n=70\%$ .

Для общего освещения применяются газоразрядные лампы: дневной (ЛД), холодно-белой (ЛХБ), тепло-белой (ЛТБ) и белой цветности (ЛБ).

Помещения лаборатории имеет следующие параметры:

- высота помещения:  $H = 350$  см;
- расстояние светильников от перекрытия:  $h_c = 35$  см;

Рассчитаем высоту светильника над полом, высоту подвеса:

$$h_n = H - h_c = 350 - 35 = 315 \text{ см} \quad (6.3)$$

- высота рабочей поверхности над полом:  $h_{рп} = 75$  см;

- рассчитаем высоту светильника над рабочей поверхностью:

$$h = h_n - h_{pn} = 315 - 75 = 260 \text{ см} \quad (6.4)$$

При освещении рабочего помещения двухламповыми светильниками ОД при одиночной установке или при непрерывных рядах из одиночных светильников в соответствии с требованиями наименьшая допустимая высота подвеса над полом составляет 3.5 м. Рассчитанная величина  $h = 2.6$  м не соответствует требованиям.

- расстояние между соседними светильниками:  $L = 3.75$  м;
- расстояние от крайних светильников до стены:  $l = 0.9$  м.

Данное расстояние от крайних светильников до стены является подходящим, так как необходимая величина равна:

$$\frac{L}{3} = \frac{3.75}{3} = 1.25 \text{ (м)} \quad (6.5)$$

Отношение расстояния между светильниками  $L$  к высоте их подвеса  $h_n$  определяет величина, равная:

$$\lambda = L/h \quad (6.6)$$

Оптимальное значение для расположения люминесцентных светильников без защитной решетки типов ОД и ОДО составляет 1.4. Рассчитаем оптимальное расстояние между светильниками:

$$L = \lambda \cdot h = 1.4 \cdot 2.6 = 3.64 \text{ (м)} \quad (6.7)$$

Расположение светильников в лаборатории соответствует установленным требованиям. Количество рядов светильников с люминесцентными лампами определяется по формуле:

$$n_{\text{ряд}} = \frac{\left( B - \frac{2}{3} L \right)}{L} + 1 = \frac{\left( 5 - \frac{2}{3} \cdot 3.75 \right)}{3.75} + 1 = 1.66$$

Исходя из полученных результатов, оптимальным будет расположение светильников в два ряда. Количество светильников с люминесцентными лампами в ряду определяется по формуле:

$$n_{ce} = \frac{\left(A - \frac{2}{3}L\right)}{l_{ce} + 0.5} = \frac{\left(7 - \frac{2}{3} \cdot 3.75\right)}{1.23 + 0.5} = 2.59$$

Оптимальное количество светильников в ряду 3. Таким образом, для соблюдения требований освещения лаборатории необходимо 6 светильников с люминесцентными лампами ОД2-40.

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.

Основная его часть происходит от системного блока и видеокабеля. Согласно нормативам напряженность электромагнитного поля на расстоянии 50 см вокруг экрана по электрической составляющей должна быть не более:

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

Плотность магнитного потока должна быть не более:

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

Существуют следующие способы защиты от ЭМП:

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

При работе с компьютером источником ионизирующего излучения является дисплей. Под влиянием ионизирующего излучения в организме может происходить нарушение нормальной свертываемости крови, увеличение

хрупкости кровеносных сосудов, снижение иммунитета и др. Доза облучения при расстоянии до дисплея 20 см составляет 50 мкР/час. По нормам конструкция ЭВМ должна обеспечивать мощность экспозиционной дозы рентгеновского излучения в любой точке на расстоянии 0,05 м от экрана не более 100 мкР/час.

### 6.3 Химическая безопасность

Лаборатория, в которой проводились эксперименты, характеризуются наличием значительного количества вредных для человеческого организма паров, газов и пыли различных химических веществ.

При работе в химической лаборатории необходимо соблюдать требования техники безопасности, обеспечивать нормальные условия работы.

Ниже в таблице 6.3 приведены предельно допустимые концентрации (ПДК) некоторых химических веществ в воздухе помещения в:

Таблица 6.3 – ПДК химических веществ

Наименование веществ	ПДК р.з., мг/м <sup>3</sup>
Щелочи	0,5
Серная кислота, хлор	1
Толуол	0,6
Стирол	30

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

Используемый раствор серной кислоты и щелочи представляют собой едкие вещества, с особыми токсичными действиями. Вдыхание паров серной кислоты вызывает затруднение дыхания, кашель, поражая дыхательные пути и слизистые оболочки. Раствор щелочи, при попадании на кожу быстро проникает вглубь тканей, вызывает покраснение, образование пузырей.

При работе с серной кислотой и щелочью следует соблюдать следующие правила техники безопасности:

–Хранить концентрированную кислоту (КК) и щелочи следует в вытяжном шкафу в прочной посуде на поддоне.

–Все работы с КК и щелочами нужно проводить в вытяжном шкафу.

–Разбавление кислот следует проводить в тонкостенной стеклянной или фарфоровой посуде, при этом кислоту следует приливать к воде небольшими порциями. Нельзя приливать воду к КК, так как в этом случае выделяется большое количество теплоты. Вода, как менее плотное вещество, вскипает на поверхности кислоты, и жидкость может быть выброшена из сосуда. Разливать кислоты следует обязательно через воронку, предохраняя глаза с помощью защитных очков.

–Нельзя добавлять концентрированную серную кислоту в толстостенные стеклянные приборы.

–Разбивание кусков гидроксида натрия следует производить в специально отведенном месте, предохраняя глаза с помощью защитных очков.

При растворении куски щелочи можно брать только пинцетом или шпателем, но не руками. Растворение гидроксида натрия следует проводить небольшими порциями.

–Остатки кислот и щелочей сливают в специальную хорошо закрывающуюся и небьющуюся пластмассовую емкость.

Применяемые органические растворители должны быть чистыми с квалификацией ч. д. а. (чистые для анализа) или х. ч. (химически чистые). Толуол и стирол представляют собой бесцветную, легковоспламеняющуюся жидкость с характерным запахом. Оба раствора главным образом поступает в организм при вдыхании паров, но способен проникать и через неповрежденную кожу. Действует как яд. Наиболее ярко выражены изменения в кроветворной системе. Благодаря их меньшей летучести работа с ними может протекать менее опасно. При использовании данных растворов необходимо соблюдать особые меры предосторожности – работать только при хорошей вентиляции, не допускать попадания паров в атмосферу.

Таким образом, лабораторное помещение, помимо общей приточно-вытяжной вентиляции, должны быть оборудованы вентиляционными устройствами для отсоса воздуха из установки для модифицирования пленок. Рабочие столы и вытяжные шкафы, предназначенные для работы с органическими растворами – должны быть покрыты антикоррозионным материалом.

#### **6.4 Радиационная безопасность**

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

Основными факторами радиационной опасности на циклотроне являются:

- пучки выведенных ускоренных частиц и сопутствующие им нейтроны, тормозное излучение, бета-частицы и рентгеновское излучение;
- в процессе работы ускорителя ускоренные частицы наводят на деталях ускорителя остаточную активность и детали продолжают испускать лучи и при выключенной машине;
- на взвешенных частицах пыли в воздухе образуются активные аэрозоли, которые могут попасть внутрь организма при вдыхании;
- выхлопные газы от форвакуумных насосов, которые могут быть радиоактивными;
- косвенные факторы: озон и оксиды азота, которые образуются в результате ионизации воздуха.

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

Экспериментальные работы на циклотроне включают в себя работу, связанную с подготовкой мишени к облучению, работу во втором канале по ее

установке и снятию, а также работу, связанную с дальнейшим измерением наведенной активности.

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

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

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

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

По отношению к облучению население делится на 3 категории.

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

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

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

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

Устанавливается три группы критических органов:

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

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

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

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

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

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

Организационные мероприятия, проводимые перед началом работы:

- к работе на циклотронной установке допускаются лица не моложе 18 лет;
- вводный инструктаж, проводимый научным руководителем при поступлении на циклотрон Р-7М;

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

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

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

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

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

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

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

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

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

–место хранения источников должно быть обозначено знаком радиационной опасности;

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

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

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

### **6.5 Электробезопасность**

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

Для проведения опытов использовали различные электрооборудования и электроприборы. Процесс модификации пленок проводили под разрядом и с дальнейшим нагреванием при помощи вакуумной установки КВО и вакуумного термошкафа АКТАН ВТШ-К24-250. Для придания протон-проводящих свойств модифицированные образцы подвергали реакции сульфирования при 80 °С на ультразвуковой ванне ODA-MH130. Просульфированные образцы в дальнейшем подвергали измерению проводимости на системе тестирования топливного элемента.

Правила работы с электрическими приборами в лаборатории:

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

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

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

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

Основными техническими средствами защиты являются защитное заземление и защитное отключение.

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

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

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

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

Помещение, в котором проводится работа, относится к группе помещений без повышенной опасности: сухое (влажность воздуха не превышает 75%), не жаркое (температура не превышает 28 °С), токонепроводящими полами, без токопроводящей пыли. Все провода, подводящие напряжение к электрооборудованию, электроизолированы и находятся в заземленной металлической оплетке. Рубильник распределительного щитка имеет пластмассовый кожух. Также имеются отключающие автоматы. Выполнен контур защитного заземления из стальной полосы сечением 30 мм<sup>2</sup> по периметру помещения. Все электрические приборы в лаборатории заземлены.

### **6.6. Пожарная и взрывная безопасность**

Согласно НПБ 105-95 (нормам пожарной безопасности), 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. Помещение по степени пожаровзрывоопасности относится к категории В, так как содержит твердые сгорающие вещества.

Возможные причины загорания:

- работа с открытой электроаппаратурой;
- короткие замыкания в блоке питания;
- несоблюдение правил пожарной безопасности;
- наличие горючих компонентов: документы, двери, столы, изоляция кабелей и т.п.

Используемый для модифицирования растворы стирол и толуол являются легковоспламеняющимися жидкостями, способные легко воспламеняться от кратковременного источника зажигания с низкой энергией, например, пламени спички, искры или накаливаемого электропровода.

Для избежания таких ситуаций необходимо соблюдать ряд правил:

- Хранить вышеуказанные растворы (ВР) следует в металлических шкафах в минимально требуемых количествах.

–Работы с ВР необходимо проводить только в вытяжном шкафу подальше от огня.

– Запрещается нагревать ВР на открытом огне. Нагревают ВР на водяной бане или электрической плитке с закрытой спиралью, пользуясь обратным холодильником.

– Нельзя наклоняться над сосудом, в котором нагреваются ВР, а также над сосудом, в который наливается жидкость, во избежание попадания брызг в глаза.

–При переливании больших количеств ВР следует учитывать вероятность их самовоспламенения от электризации струи жидкости. При переливании следует пользоваться воронкой, с плотно закрытой углубленной в нее сеткой и вставленным проводником до самого дна сосуда.

–При случайном разливе ВР следует немедленно погасить в лаборатории все горелки, выключить электроприборы и прекратить подачу электрического тока. Необходимо закрыть двери, открыть форточки и окна. Пролитую жидкость следует собрать тряпкой или полотенцем, выжимая их над широким сосудом, затем из сосуда перелить жидкость в склянку с пробкой.

Проветривание помещения прекратить после полного исчезновения запаха пролитой жидкости.

–Запрещается выливать ВР в раковину.

–В случае воспламенения ВР следует немедленно погасить в лаборатории все горелки, выключить электроприборы, прекратить подачу электрического тока. Тушить пламя водой нельзя. Необходимо воспользоваться огнетушителем.

– При возгорании одежды нельзя бежать, так как это усиливает пламя.

Следует гасить пламя обертыванием противопожарным одеялом.

Согласно требованиям пожарной безопасности на этаже находится два огнетушителя ОП-3, лестничные пролеты оборудованы гидрантами, имеется кнопка пожарной сигнализации.

План эвакуации изображен на рисунке 6.6 .

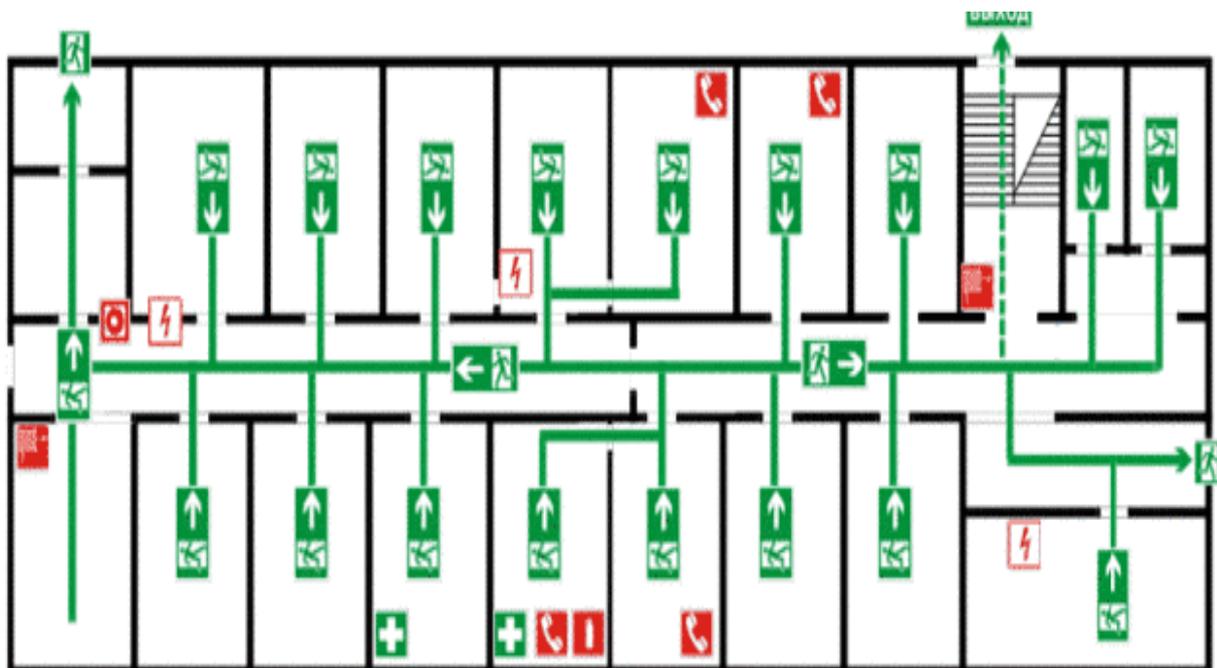


Рисунок 6.6 – План эвакуации

В целях предупреждения возникновения пожара в лабораториях проводятся следующие мероприятия:

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

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе работы над магистерской диссертацией были получены 5 образцов радиационно-модифицированной протонно-обменной мембраны на основе полимерных пленок ПВДФ и проведено их исследование:

- Было исследовано влияние дозы облучения на образование и время жизни свободных радикалов при облучении пленочных матриц ПВДФ на постэффекте на высокоэнергетических ионах гелия.
- Было исследовано влияние растворителей и природы облученной матрицы ПВДФ на степень прививки мономера стирола.
- Были исследованы температурные зависимости привитых матриц ПВДФ при различных концентрациях сульфорирующих агентов.
- Показано что основные характеристики сформированных мембран близки к характеристикам материала фирмы Nafion, что открывает перспективу их дальнейшей разработки.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Боброва В.В., Борисюк Н.К., Кирхмеер Л.В. Водородная экономика – возможности и перспективы // Вестник Самарского университета. Экономика и управление. – 2022. Т. 13, – № 1. С. 7–16.
2. Ляшик Ю.А., Ермоленко Б.В. Водородная энергетика: проблемы и решения // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. Т. 35, – №12. – С. 247-250.
3. Рогалев Н. Д. К вопросу инвестиционной привлекательности проектов внедрения водородных технологий в изолированные энергосистемы на традиционных и возобновляемых источниках энергии / Н. Д. Рогалев, А. Н. Брусницын // Инновации. – 2007. – № 10. – С. 57–60.
4. Славецкая Н. С., Тумарова Т. Г. Место России в парадигме водородной энергетики // Известия СПбГЭУ. – 2021. Т. 41. – №6. – С. 216-219.
5. Клямкин С. Н. Водородная энергетика: достижения и проблемы / С. Н. Клямкин, Б. П. Тарасов // Возобновляемые источники энергии. Вып. 5 : 6 Всерос. науч.-молодежная школа, Москва, 26–27 нояб. 2008 г. – М., 2008. – С. 147–157.
6. Борзенко В. И. Водородная энергетика – состояние и перспективы // Окружающая среда и энерговедение. – 2020. – №3. – С. 13-21.
7. Филиппов С. П., Голодницкий А. Э., Кашин А. М. Топливные элементы и водородная энергетика // ЭП. – 2020. – №11. – С. 153-156.
8. Кусамин А.А., Осмоловский С.А., Черкашин В.А., Феськова Е.В., Никифоров А.Г. Топливные элементы. Устройство, виды, принцип действия топливных элементов // Экономика и социум. – 2022. – №5-1. С. 96-98.
9. Гафуров Н.М., Багаутдинов И.З. Общие сведения о топливных элементах // Инновационная наука. – 2016. – №4-3. С. 16-21.
10. Мовсумзаде Э. М., Каримов Э. Х., Новак Л., Локшина Е. А., Лаврова О. М., Тептерева Г. А., Тивас Н. С., Колчин А. В., Рольник Л. З. Ионнообменные мембраны. Перспективы применения полимерных материалов // Производство и использование эластомеров. – 2020. – №3-4.

11. Урумов А.С., Шаглаева Н.С., Подгорбунская Т.А., Баяндин В.В. Сульфонатсодержащие сополимеры на основе винилиденхлорида и стирола // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2020. – №1. – С.32-40.
12. Добровольский Ю.А., Чикин А.И., Сангинов Е.А., Чуб А.В. Протонообменные мембраны на основе гетерополисоединений для низкотемпературных топливных элементов //Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE). – 2015; – С. 22-45.
13. Лебедева М. В., Антропов А. П., Рагуткин А. В., Яштулов Н. А. Разработка прототипов мембранно-электродных блоков на основе нанокompозитов с платиной для источников энергии // Computational nanotechnology. – 2019. – №4.
14. Сангинов Е. А. Получение и физико-химические свойства протонообменных мембран на основе фторированных полимеров: дис. канд. хим. наук: 22.12.2010. – Москва, 2010. – 142 с.
15. Wong, C.Y.; Wong, W.Y.; Loh, K.S. et all. Development of Poly (Vinyl Alcohol)-Based Polymers as Proton Exchange Membranes and Challenges in Fuel Cell // Application: A Review. Polym. Rev.2020. Vol. 60. P. 171–202.
16. Saravana Kumar, Jaganathan Arunpandian Balaji, Muthu Vignesh Vellayappan, Aruna Priyadarshni Subramanian, Agnes Aruna, John Manjees, Kumar Asokan Eko Supriyanto Radiation-induced surface modification of polymers for biomaterial application //J Mater Sci .2015. Vol. 50.P. 2007.2018.
17. Shen L., Feng S., Li J., Chen J., Li F., Lin H., Yu G. Surface modification of polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane via radiation grafting: Novel mechanisms underlying the interesting enhanced membrane performance.// Sci. Re.. 2017. Vol.7. p.2721.
18. M. Nasef, H. Saidi and K. M. Dahlan “Radiation grafted poly(vinylidene fluoride)-graft-polystyrene sulfonic acid membranes for fuel cells: Structure-property relationships //Chinese Journal of Polymer Science.2010. Vol. 28.No. 5. P.761-770.

19. Ajaya Kumar Singh Rameshwer Adhikari, and Md Abi Bin Hasan Susan Modification of polymers with gamma radiation for various high-performance application // Front Chem. 2022. Vol.10.p. 1042.
20. Урумов А.С., Шаглаева Н.С., Подгорбунская Т.А., Баяндин В.В. Сульфонатсодержащие сополимеры на основе винилиденхлорида и стирола // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2020. – №1.
21. Кравец Л. И., Гильман А. Б. Модифицирование трековых мембран с использованием низкотемпературной плазмы // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2018. – №4-5.
22. Головина Е.А., Маркин В.Б. Основы радиационного материаловедения: учебное пособие / – Барнаул: Издательство АлтГТУ, – 2008. – 145 с.
23. Сулейманов А. М. Исследование фотостарения поливинилхлоридных материалов. Часть 1. Изменение физико-механических свойств // Известия КазГАСУ. – 2011. – №2. С. 16-25.
24. Изменение свойств полимеров при воздействии на них излучения [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://ftemk.mpei.ac.ru/ctlw/pubs/etm\\_re/radiationf/06.04.htm](http://ftemk.mpei.ac.ru/ctlw/pubs/etm_re/radiationf/06.04.htm).
25. Взаимодействие электронов с веществом [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://lib.sinp.msu.ru/static/tutorials/41\\_EIM01.pdf](http://lib.sinp.msu.ru/static/tutorials/41_EIM01.pdf).
26. А. Е. Виноградов, А. Е. Чалых Размеры зон генерации вторичных электронов в полимерных материалах // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2005. – №1.
27. Фельдман В.И. Молекулярные механизмы селективных эффектов в радиационной химии органических и полимерных систем // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. – 2001. – №3.
28. Аловиддинов А., Осава Е., Туйчиев Ш., Гинзбург Б. М., Саломов Дж А., Нуралиев Д. Исследование микродеформационных свойств облученных полимеров // ДАН РТ. – 2008. – №4.

29. Journal of Physics G, Nuclear and Particles Physics, v.33, July 2006 (Review of Particle Physics).
30. Рифатович К.Р. Физико-химические свойства перфторированной сульфокатионообменной мембраны Нафион в  $H^+$ ,  $Mz^+$  -формах с апротонными пластификаторами : кандидат наук/К.Р. Рифатович. – ФГБУН Институт проблем химической физики Российской академии наук, 2020.
31. Атомная и ядерная физика : учеб. пособие / А.Н. Кислов. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2017.— 271, [1] с. ядерная физика : учебное пособие.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

### **Radiation-chemical synthesis of proton exchange membranes based on functional polymer films**

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ11	Кизеева Виктория Николаевна		

Консультант школы отделения (НОЦ): ОЭФ ИЯТШ

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОЭФ	Кудияров Виктор Николаевич	к.т.н.		

Консультант-лингвист отделения (НОЦ) школы: ШБИП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Квашнина Ольга Сергеевна			



## Chapter 1. Literary review

This section discusses the radiation modifications of polymers, the physical processes that occur in the structure of the polymer when it is irradiated with various particles.

### 1.1 Hydrogen use

In the modern world, great attention is paid to the development of "green" energy, thanks to which the negative impact on climatic conditions and in general on nature is reduced. One of the branches is hydrogen energy, the work of which is based on the conversion of hydrogen into other types of energy.

A number of advantages can be distinguished from hydrogen:

- no harmful emissions into the atmosphere (during the operation of the fuel cell on hydrogen, only water is released, which is used again in the production of hydrogen)
- hydrogen production is made from various materials such as water, hydrocarbons and organic materials.

Since hydrogen is obtained from various sources, it can be classified into several types:

- "green" - hydrogen is obtained by electrolysis of water
- "blue" - hydrogen is obtained by gas separation from natural gas
- "red" - hydrogen is derived from nuclear power plant energy
- "gray" - considered the dirtiest method, obtained by methane conversion, while harmful waste is released, which is emitted into the atmosphere.

Each production method differs in the degree of purity of hydrogen and harmful emissions into the atmosphere. The highest cost is "green" hydrogen due to the high cost of electrolysis (a large amount of energy is needed). Also, the cost of hydrogen is determined by transportation and storage.

The most promising method of obtaining clean energy may be the use of hydrogen in fuel cells as fuel.

## 1.2 Fuel cell device

The fuel cell is an electromechanical device in which the process of converting energy into electrical energy, which is formed as a result of an electrochemical reaction, takes place. At present, there is an increasing need to develop fuel cells with high technical characteristics and properties that provide high energy efficiency and have good reliability with which environmental problems such as depletion of natural energy sources can be solved. Hydrogen-air fuel cells with a solid polymer electrolyte can be considered as such FCs. Polymer proton exchange membranes are used as a solid polymer electrolyte.

The principle of operation of the fuel element is shown in Figure 1.1.

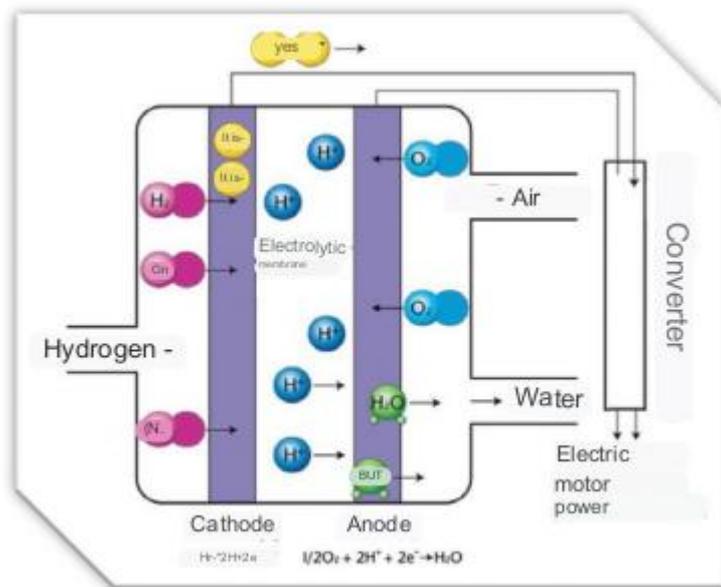


Figure 1.1 - Principle of operation of the fuel cell

Fuel cell consists of membrane, catalytic layers arranged on both sides of membrane. Hydrogen is supplied to the anode, which in the catalytic layer dissociates into protons and electrons. Chemical reactions are carried out between

the cathode of the anode, which occur in the presence of platinum (or platinum group metals).

The reactions proceeding in the fuel cell are described as follows. When hydrogen is supplied at the anode, its atoms dissociate into electrons and protons:



The electric current is created by electrons that enter the external circuit. Protons pass through the proton exchange membrane, entering the other part of the element, where they connect to oxygen and the electron from the outer chain:



The proton exchange polymer membrane works by moving protons from the cathode to the anode.

An important fact is the continuous supply of reaction products, due to which FC can work for a long time.

The main advantages are reliability, ease of operation, durability, stability. An environmental factor is a very important parameter, since the by-products are water, which does not cause a negative impact on the environment.

The disadvantages of fuel cells include high cost due to the cost of the membrane and for the precious metals of the catalyst. As a rule, the proton exchange membrane "Nafion" of DuPont USA and its analogues are used as a membrane in fuel cells.

Currently, due to sanctions, the use of this membrane is almost impossible. In Russia, the membrane MF-4 SK was developed, but this membrane has a number of disadvantages, namely low temperature stability, high permeability to gases. Therefore, the development of a commercially available membrane having temperature stability, mechanical strength and low gas permeability is an urgent task.

### **1.3 Varieties of FCs**

Fuel cells have the following classification depending on electrolyte and operating temperature:

- carbonate fuel cells operating at high temperature from 500 to 700 ° C;

- phosphate fuel cells operating at 200 ° C;
- alkaline fuel cells and polymer fuel cells operating from 25 to 100 ° C.

High temperature carbonate fuel cells allow the use of hydrogen without the use of a fuel processor. Production technology is constantly improving to improve performance. The principle of operation of FC with molten carbonate electrolyte is shown in Figure 1.2.

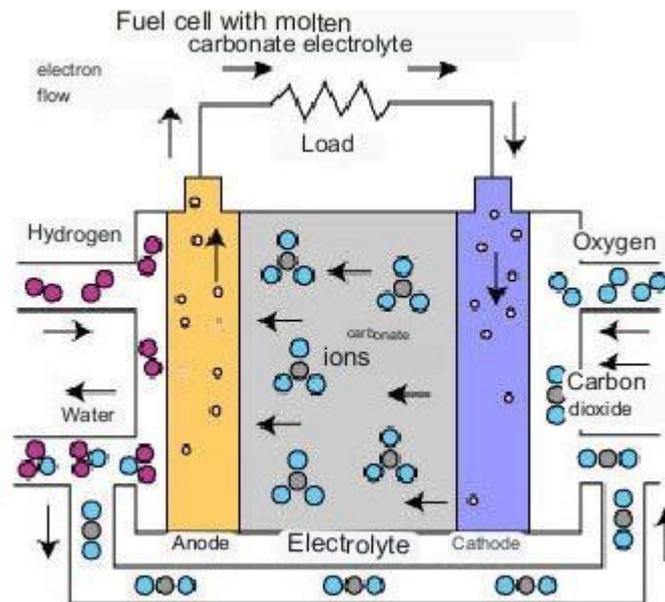
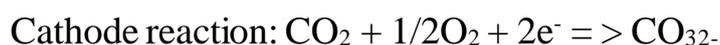


Figure 1.2 - Processes in the fuel cell on the carbonate melt

Electrolyte is produced by melting carbonate salts. The result is two types of mixtures: potassium carbonate and lithium, sodium carbonate and lithium. High temperature is necessary for a high degree of mobility, due to which ion transfer is carried out. When melting salts, the average process temperature is 650 ° C. The efficiency of this type of FC is in the range of 60-80%.

When the electrolyte is heated to the required temperature, the ions pass from the cathode to the anode, then the ions interact with hydrogen. The reaction produces several by-products: water and carbon dioxide. In addition, free electrons are formed that move back to the cathode, as a result of which an electric current occurs.

Reactions occurring in FC of this type are:



The overall reaction of the element:  $\text{H}_2 (\text{g}) + 1/2\text{O}_2 (\text{g}) + \text{CO}_2 (\text{cathode}) = > \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + \text{CO}_2 (\text{anode})$

The positive sides are the initial materials for the melt. Stainless steel, nickel catalyst on electrodes are usually used. Materials are highly available. Also advantageous is the high temperature, which allows the entire system to react more slowly to changes in energy consumption. In addition, such a temperature reduces the degradation of the element by carbon dioxide.

Carbonate fuel cells are used in large setups, the output power is 2.8 MW. Developments are underway to obtain a capacity of 100 MW.

Alkaline fuel cells (AFC) are widely used in power supply systems for manned spacecraft.

The advantages of AFC are higher efficiency than other low-temperature FCs at the same current density. Usually this value does not exceed 60%. Due to this, the operating time is increased compared to the operation of FC with solid polymer FC.

The use of ethanol as a fuel is another advantage. Ethanol is very efficiently oxidized at the anode, which acts as a potential for reducing cost and allows the use of mass production. This advantage puts AFC in a high position compared to other competitors.

The disadvantages of AFC include low specific characteristics, the presence of carbon dioxide impurities in air and hydrogen, which negatively affect the operation of FC.

Proton exchange membrane (PEM) fuel cells are used to generate power for vehicles, namely quadcopters, cars and trucks, can also be used for weather stations, for generating energy in remote areas where there are no stationary electric networks. Solid polymer membrane acts as electrolyte. The following chapter provides the most detailed functional properties of the PEM.

## **1.4 FC polymer membrane**

PEMs are an electrolyte for fuel cells and are used in low-temperature FCs that can operate in the temperature range from 50-90 ° C. The membrane thickness is in the order of 50-200 μm. A catalytic layer is applied on the proton-conducting polymer film, the main material of which is platinum. On the catalytic layer, hydrogen is separated into a proton and an electron. Hydrogen itself is supplied to the side of the anode, passing through the membrane there is a separation. Protons interact with oxygen, which is supplied from the other side of the device to the cathode, and as a result, a molecule of water is formed, and the remaining electron goes to the power source, where they accumulate, generating electrical energy.

Both anode and cathode reactions can be catalyzed by platinum. Although the oxidation reaction of hydrogen in the catalyst is very rapid, the oxidation reduction reaction is very slow. The reaction also produces heat that can be used at the power plant to combine these types of energy generation. The proton exchange membrane can also be used for gas separation.

A number of requirements are imposed on the proton exchange membrane:

1. mechanical strength
2. chemical resistance
3. high proton conductivity
4. low permeability of gases
5. temperature stability.

PEMs have several significant problems. One of them is that the released water negatively affects the operation of the FC. The membrane has such a property as swelling. If swelling is high, degradation processes occur in the membrane, its properties deteriorate, and the catalyst layer is delaminated. These causes cause the membrane to fail.

Another problem is the presence of hydrogen peroxide as a result of the reaction. Therefore, the membrane must have chemical resistance to hydrolysis. This property will increase the effectiveness of FC.

The development of new homogeneous membranes that meet these requirements for PEM is not feasible due to the very high costs of organizing a

new polymer production. It is therefore of interest to use methods for modifying commercially available polymers to form proton conducting properties therein. One of the promising methods is the method of radiation-chemical modification.

### **1.5 Radiation-chemical modification of membranes**

Radiation-chemical modification of polymers is a mechanism as a result of which the properties of the polymer material, as well as its chemical structure, are transformed after exposure to high-energy particles.

When polymers are exposed to radiation, their structure changes, a transition from a semi-crystalline to an amorphous state occurs. After exposure of the material to radiation, two reactions occur: initiation of the polymer base and growth of the polymer chain from the polymer base.

There are various types of radiation used to modify membranes. Exposure to UV radiation, electrons, ions, as well as gamma radiation are used.

When the polymer material is exposed to UV radiation, the individual chain monomers are crosslinked or destroyed. As a result of the reaction, the weak carbon bond  $C = C$  of the individual monomer breaks down. In this destruction, the formed single bonds are cross-linked between the chains of the molecules of the structure. This process is called UV drying. Photoinitiators may be added to the reaction to accelerate the reaction.

Work [18] shows that when gamma-irradiation polymers are exposed, there are no significant changes in the structure. Gamma-quantum irradiation leads to an increase in the boundary layer due to the breaking of the bonds of the macromolecules and the formation of free radicals.

Polymer materials irradiated with high-energy ion particles experience degradation of the linear molecular structure of the substance, various reactions occur, for example grafting or oxidation, the formation of various chemical reactions, which is an important factor in the study of the properties of polymers. When ions interact with polymers, ionization occurs, which leads to secondary electron emission. Secondary electrons perform polymer degradation by breaking  $C = H$  double bonds throughout the particle path.

As an optimal method for radiation exposure, it is best to use ion irradiation, since UV and gamma radiation do not cause a significant change in structure.

To obtain radiation-chemical grafted membranes, grafting with styrene or a similar monomer to a polymer film is carried out, followed by a sulfonation process.

The vaccination modification is carried out by two methods: direct, in which the irradiation and vaccination processes occur simultaneously, and affected, in which the vaccination can be carried out some time after irradiation.

The sulfonation process involves attaching a polymer of sulfonic groups with aromatic benzene rings to the grafted matrix. The result is a structure with sulfonated styrene that binds to the polymer backbone. The main properties of the obtained membrane are moisture content, proton conductivity, and exchange capacity. All of these properties depend on the number of broken polymer bonds that will be involved in the graft polymerization process and the subsequent sulfonation process. In this regard, it is necessary to consider in more detail the effect of radiation exposure on the structure of the polymer.

### **1.6 Effect of radiation on polymers**

During radiation irradiation with the flow of particles, large changes in their physical and chemical properties occur on some substances. In dielectric materials, there is a tendency to vary the electrical conductivity of the substance; radiation dose has a great influence. Absorption coefficient, optical properties, dielectric constant are modified. Many dielectric materials have the following tendency: there is an increase in the tangent of the dielectric loss angle, a drop in electrical strength. The presence of linear chains in polymer materials, the properties of which change after radiation exposure with high-energy particles.

When high-energy particles are irradiated to polymeric substances, changes in their characteristic features occur that can be explained by the following factors:

1. there is an increase in molecules due to the fact that chemical bonds are formed in the same plane between linear units, which are commonly called "crosslinking";

2. there is a destruction of molecules, as a result of which decay products and macromolecules of a different length appear; it is possible to transform the initial structure to a state of viscosity;

3. modification of covalent bonds takes place;

4. an oxidation process occurs in the presence of oxygen;

5. other transformations arising after exposure are considered.

After all transformations, electrical and mechanical properties change. These transformations significantly depend on the structure of the substance, on the chemical composition and the amount of irradiated particles.

Table 1.1 discusses the change in the basic properties of polymers during crosslinking and breaking of bonds.

Table 1.1 - Change in properties of polymer materials

Properties of polymers after irradiation	Crosslinking polymers	Collapsing polymers
Mass of the molecule	changes	no
Solubility	no	changes
Gas emission intensity	changes	changes
Coefficient of thermal expansion	no	no data
Gas permeability and hygroscopicity	no	changes
Density	changes	no data
Relative elongation	no	no
Modulus of elasticity	changes	no
Tensile strength	no	no
Hardness	changes	no
Chemical resistance	changes	no

Electrical strength	changes	no
---------------------	---------	----

There are polymeric materials in which both crosslinking and destruction processes are characteristic. Thanks to the experiments carried out and with further processing of the results, the following conclusions were made: if there is a direct bond between carbon and hydrogen in the polymer structure, then this polymer is crosslinkable. If there is no direct carbon-hydrogen bond, then the linear structure after irradiation is destroyed.

As a result of radiation exposure to polymers, track forms are formed in their structure. Detailed description is given in section 1.7.

### **1.7 Track forms formed by secondary electrons**

At high speeds, the acts of energy loss are separated from each other. It follows that subsequent processes will take place in isolated micro-regions of the medium. These processes are commonly called track structures or tracks, depending on size and shape. The formation of electron-excited molecular states, electron-ion pairs or plasmon states in the medium occurs as a result of the transfer of  $\hbar\omega \leq 2I$  energy (where  $I$  is the ionization energy of the medium). When electron-ion pairs are formed, the transferred energy is placed on a separate molecule (a section of the polymer chain). When the plasmon state is excited, the energy absorbed by the medium is delocalized according to the ensemble of molecules. The size of the region of such localization relative to the distance from the trace of the primary particle is defined by the formula  $b_{p1} = \pi \mathcal{G} / \omega_{p1}$ . Formed at small energy transfers, electron-excited states are limited from each other, electron-ion pairs are actually the simplest track forms.

The electron-ion pair is separated by a distance of  $r_{th}$ , which is equal to the length of thermalization of the electron with  $E_e \leq \hbar\omega$  energy. The length of the thermalization depends on the structure of the medium. The range of changes in  $r_{th}$  values has a large diapozone - from several units to several hundred nanometers.

Spatial placement of tracks from secondary electrons has a difficult physical explanation. The decrease in the energy of secondary electrons in the

medium occurs as a result of a stream of collisions involving electrons, the beginning of which is formed directly by the primary particle, as well as by the electron of subsequent collisions. You can trace such a flow using mathematical modeling methods. The distribution of track forms from secondary electrons can be qualitatively evaluated as follows.

Low-energy electrons reduce their energy near the trajectory of the primary particle. Therefore, the simplest track shapes formed by them are located near the trace of the primary particle. High-energy electrons, on the contrary, are able to form complex track forms at a considerable distance from the trajectory of the primary particle. This nature of the distribution of track forms from secondary electrons smooths out the disparity in the spatial distribution of primary active particles (and track forms) of different nature created by the secondary particle.