

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

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

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Исследование влияния ионизирующего излучения высокоэнергетических ионов гелия на процессы формирования протон-проводящих свойств полимерных фторсодержащих функциональных трековых мембран

УДК 620.22:539.12

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0АМ4Б	Дюсембекова Акбота Алибековна		

Руководитель

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

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

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

По разделу «Социальная ответственность»

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

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

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

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ПО ООП

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

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

Институт Физико-технический
 Направление подготовки (специальность) 14.04.02. «Ядерная физика и технологии»
 Кафедра Техническая физика

УТВЕРЖДАЮ:
 Зав. кафедрой

 (Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

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

Студенту:

Группа	ФИО
0АМ4Б	Дюсембековой Акботе Алибековне

Тема работы:

Исследование влияния ионизирующего излучения высокоэнергетических ионов гелия на процессы формирования протон-проводящих свойств полимерных фторсодержащих функциональных трековых мембран

Утверждена приказом директора (дата, номер)	№ 791/с от 04.02.2016
---------------------------------------------	-----------------------

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

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	Исследование влияния ионизирующего излучения на процессы формирования протон-проводящих свойств у полимерных фторсодержащих мембран.
Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	При разработке магистерской диссертации должны быть рассмотрены следующие вопросы: 1. Роль протон-проводящей мембраны, ее получение и применение. 2. Выбор источника ионизирующего излучения для проведения радиационно-прививочной полимеризации ПВДФ сульфированным полистиролом. 3. Экспериментальное подтверждение

	<p>характеристик мембран, обменной емкости и проводимости синтезированных протон-проводящих мембран.</p> <p>4. Экономическое обоснование проведения НИР. Выводы по работе. Заключение.</p>
<p>Перечень графического материала</p> <p><i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	
<p>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</p>	
<p>Раздел</p>	<p>Консультант</p>
<p>«Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»</p>	<p>доцент каф. Мен. ИСГТ Верховская Марина Витальевна</p>
<p>«Социальная ответственность»</p>	<p>ассистент каф. ПФ ФТИ Гоголева Татьяна Сергеевна</p>
<p>По иностранному языку</p>	<p>старший преподаватель каф. ИЯ ФТИ Ермакова Янина Викторовна</p>
<p>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</p>	
<p>Литературный обзор, экспериментальная часть</p>	

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

Задание выдал руководитель:

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

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0АМ4Б	Дюсембекова Акбота Алибековна		

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

Студенту:

Группа	ФИО
0АМ4Б	Дюсембековой Акботе Алибековне

Институт	ФТИ	Кафедра	Технической физики
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	Ядерные физика и технологии/Изотопные технологии и материалы

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

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

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

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

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. <i>Оценка конкурентоспособности технических решений</i>	
2. <i>Матрица SWOT</i>	
3. <i>График проведения и бюджет НТИ</i>	
4. <i>Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НТИ</i>	

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	23.03.2016
------------------------------------------------------	------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент каф. Мен. ИСГТ	Верховская М.В.	к.э.н.		23.03.2016

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0АМ4Б	Дюсембекова Акбота Алибековна		23.03.2016

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»**

Студенту:

Группа 0AM4B	ФИО Дюсембековой Акботе Алибековне
------------------------	----------------------------------------------

Институт Уровень образования	ФТИ Магистратура	Кафедра Направление/специальность	Технической физики Ядерные физика и технологии/Изотопные технологии и материалы
----------------------------------------	----------------------------	---------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

<i>1. Описание рабочего места на предмет возникновения:</i>	<ul style="list-style-type: none"> – вредных проявлений факторов рабочей среды (вредные химические вещества, освещение, шумы и вибрации от вытяжной вентиляции и вакуумной установки, электромагнитное поле низкой частоты, ионизирующее излучение); – опасных проявлений факторов рабочей среды (вероятность поражения электрическим током, пожарная и взрывоопасность).
<i>2. Знакомство и отбор законодательных и нормативных документов по теме:</i>	<ul style="list-style-type: none"> – требования охраны труда при работе с ПЭВМ; – электробезопасность; – пожарная и взрывная безопасность; – химическая безопасность; – радиационная безопасность.

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

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

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	11.04.2016
-------------------------------------------------------------	------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент каф. ПФ ФТИ	Гоголева Т.С.	к.ф.-м.н.		11.04.2016

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0AM4B	Дюсембекова Акбота Алибековна		11.04.2016

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

Институт Физико-технический
 Направление подготовки (специальность) 14.04.02 «Ядерная физика и технологии»
 Уровень образования Магистратура
 Кафедра Технической физики
 Период выполнения (весенний семестр 2015/2016 учебного года)

Форма представления работы:

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

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

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

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
17.03.2016	Разработка ТЗ на ВКР	20
24.03.2016	Составление и утверждение технического задания	10
25.03.-31.03.2016	Выбор направления исследования и способов решения задач	10
1.04.-14.04.2016	Сбор и изучение научно-технической литературы	10
15.04.-18.04.2016	Выбор материала и метода модификации полимерной мембраны	5
19.04.-14.05.2016	Проведение радиационно-прививочной полимеризации и сульфирования мембраны	10
15.05.-20.05.2016	Определение характеристик модифицированных мембран, исследование поверхностных и физико-химических свойств модифицированных мембран	10
21.05.-23.05.2016	Анализ и обработка полученных результатов	5
24.05.2016	Обобщение и оценка эффективности полученных результатов	5
25.05.-02.06.2016	Оформление пояснительной записки	5

Составил преподаватель:

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

СОГЛАСОВАНО:

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

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа содержит 104 страниц, 29 рисунков, 23 таблиц, 47 источников, 2 приложений.

Ключевые слова: ионизирующее излучение, протон-проводящие свойства, импеданс, трековая мембрана, сенсibilизаторы, радиационно-прививочная полимеризация, прямой эффект, обменная емкость.

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

Цель работы – получение протон-проводящих мембран путем модифицирования пленок ПВДФ сульфированным полистиролом и установление влияния полимерных наполнителей на их транспортные и физико-химические свойства.

В процессе исследования проводились теоретические и экспериментальные работы по радиационно-химической полимеризации стирола в матрицу ПВДФ с последующим сульфированием полученного полимерного композита. А также выполнены эксперименты по определению обменной емкости мембран и влагосодержания, исследованию протонной проводимости.

В результате исследования получена протон-проводящая мембрана путем матричной полимеризации ПВДФ ионизирующимся мономером –сульфирующимся стиролом.

Полученные в работе результаты представляют интерес для понимания процессов матричной полимеризации ионизирующихся мономеров в гомогенных условиях и могут являться основой для создания полимерных систем, предназначенных для применения в различных сферах.

Мембраны данного типа широко используют, в первую очередь, как главную составляющую топливного элемента, также для очистки вод, изготовления газовых и жидкостных сенсоров, а также всевозможных электрохимических устройств.

В будущем планируется разработать топливную ячейку с мембраной площадью 4 см² и мощностью 1 Вт.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ПВДФ – поливинилиденфторид

ПОМ – протонпроводящая мембрана

ПС – полистирол

ИИ – ионизирующее излучение

ОЕ – обменная емкость

ТЭ – топливный элемент

МЭБ – мембранно-электродный блок

РПП – радиационно-прививочная полимеризация

СОДЕРЖАНИЕ

РЕФЕРАТ	8
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	9
ВВЕДЕНИЕ	13
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	15
1.1 Перспективы и проблемы развития топливных элементов	15
1.2 Основные принципы работы ТЭ	17
1.3 Мембранно-электродный блок топливного элемента	18
1.4 Роль полимерной мембраны, характеристики мембран	19
2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ МОДИФИКАЦИИ	21
2.1 Полимерные материалы для протон-проводящих мембран	21
2.2 Мономеры, применяемые для модификации мембран	23
2.3 Выбор метода модификации полимеров	24
2.4 Особенности радиационно-прививочной полимеризации	27
2.5 Источники ионизирующего излучения, применяемые для радиационно-химических технологий	28
2.5 Протон-проводящие допанты и механизм протонной проводимости в полимерной мембране	30
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	34
3.1 Модель, методы и оборудование исследования	34
3.3 Облучение образцов	36
3.4 Оценка значений пробега альфа-частиц в эксперименте	37
3.5 Расчет поглощенной в пленке дозы при облучении ионным пучком	42
3.6 Радиационно-прививочной полимеризации на матрицу ПВДФ	43
3.7 Сульфирование привитых образцов	44
3.7 Определение характеристик ППМ	45
3.7.1 Гравиметрический метод	45
3.7.2 Измерение краевого угла смачивания водой	45
3.7.3 Трибологические исследования	46
3.8 Определение физико-химических свойств мембран	47
3.8.1 Измерение обменной емкости ППМ	47

3.8.2 Измерение проводимости образцов	47
4 РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОВЕДЕННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ.....	50
4.1 Модификация ПВДФ мембраны и сульфирование привитых образцов.....	50
4.2 Инфракрасная и ультрафиолетовая спектроскопия образцов.....	52
4.3 АСМ и метод POP	54
4.4 Микроэлектронный анализ	56
4.5 Поверхностные свойства модифицированных мембран.....	58
4.6 Проводимость сульфированной ПВДФ.....	59
5 ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ.....	Ошибка! Закладка не определена.
5.1 Предпроектный анализ	Ошибка! Закладка не определена.
5.3 SWOT-анализ.....	Ошибка! Закладка не определена.
5.4 Оценка готовности проекта к коммерциализации.....	Ошибка! Закладка не определена.
5.5 Инициация проекта	Ошибка! Закладка не определена.
5.6 Организационная структура проекта	Ошибка! Закладка не определена.
5.7 Планирование управления научно-техническим проектом.....	Ошибка! Закладка не определена.
5.7.1 Иерархическая структура работ проекта.....	Ошибка! Закладка не определена.
5.8 Контрольные события проекта	Ошибка! Закладка не определена.
5.8.1 План проекта.....	Ошибка! Закладка не определена.
5.9 Бюджет научного исследования	Ошибка! Закладка не определена.
5.9.1 Основная заработная плата	Ошибка! Закладка не определена.
5.9.2 Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала	Ошибка! Закладка не определена.
5.9.3 Отчисления на социальные нужды	Ошибка! Закладка не определена.
5.9.4 Научные и производственные командировки.....	Ошибка! Закладка не определена.
5.9.5 Оплата работ, выполняемых сторонними организациями и предприятиями	Ошибка! Закладка не определена.
5.9.6 Накладные расходы.....	Ошибка! Закладка не определена.

5.9.7 Оценка сравнительной эффективности исследования... **Ошибка! Залкада не определена.**

6 СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ.....	62
6.1 Анализ вредных и опасных факторов, создаваемые объектом исследования	62
6.2 Обоснование мероприятий по защите исследователя от действия опасных и вредных факторов	64
6.2.1 Организационные мероприятия.....	64
6.2.2 Технические мероприятия.....	64
6.2.3 Условия безопасной работы.....	66
6.3 Химическая безопасность	68
6.4 Радиационная безопасность	70
6.5 Электробезопасность	73
6.6 Пожарная и взрывная безопасность	75
ВЫВОДЫ.....	78
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	79
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ	80
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	84
ПРИЛОЖЕНИЕ А	89
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	106

ВВЕДЕНИЕ

Современные химические исследования все больше базируются на решение проблем экологии. Вследствие антропогенной деятельности окружающая среда значительно загрязняется, поэтому на первый план рассматриваются такие проблемы, как экологическая безопасность производств, обезвреживание отходов, в том числе сточных вод. Другая основная задача – поиск и создание новых источников энергии. [1, 2]. Решение этих проблем во многом связано с применением мембранных материалов и твердых электролитов, которые обычно используют для очистки вод, изготовления газовых и жидкостных сенсоров, а также всевозможных электрохимических устройств [3].

Общей особенностью твердых электролитов является высокая ионная проводимость, благодаря которому их широко используют в электрохимии, в основном как тонкие пластины, применяемые при изготовлении топливных элементов. Часто эти пластины имеют низкую ионную проводимость, а также высокую газопроницаемость. Таких минусов лишены полимерные ионообменные мембраны. При их использовании в водородной энергетике проявляются сложности: необходимость увлажнения и регулирования температуры, происходит химическая разрушаемость мембраны и т.д. [4]. Исходя из этого определяется необходимость поиска новых твердых электролитов и мембран. Но круг соответствующих материалов не очень широк. В последние годы получено лишь небольшое число новых твердых протон-проводящих электролитов или мембран, причем все они имеют такие же недостатки и по своим свойствам уступают перфторированным мембранам типа Нафийон, разработанным для совершенно других целей (электрохимического производства хлора) [3,4]. Именно поэтому главное внимание исследователей привлекает синтез композиционных материалов, имеющих ряд преимуществ по сравнению с однофазными образцами [5, 6].

Следует учесть, что речь идет о получении нанокomпозитов. Изменение свойств композитов обусловлены в первую очередь явлениями, протекающими

на границе раздела фаз. Уменьшение среднего размера частиц способствует увеличению поверхности границы раздела, соответственно, и к изменению свойств материалов. Именно поэтому всевозможные исследования в области композиционных материалов с ионной проводимостью имеют прямое отношение к наноматериалам [7, 8].

Основная цель диссертационной работы заключается в получении полимерных протон-проводящих мембран путем радиационно-химической модификации стирола в матрицу ПВДФ с последующим сульфированием полученного полимерного композита.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- Выбор исходного материала и мономера для проведения полимеризации;
- Модификация полимера методом радиационно-прививочной полимеризации;
- Сульфирование привитых образцов;
- Исследование влияния дозы облучения ионов при прямом способе реакции на степень прививки;
- Исследование поверхностных, электрохимических свойств, а также микроструктуры модифицированных мембран;
- Создание модели технологического процесса получения ПОМ.

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Перспективы и проблемы развития топливных элементов

Как уже упоминалось, работы по водородной энергетике представляют высокий интерес и в данное время многих странах ведется много работ в этом направлении. Они являются приоритетным направлениям социально-экономического развития и находят все большее содействие как со стороны государства, так и частного бизнеса.

С учетом интенсивного прогресса и масштабов развития водородной энергетике, мировая культура в ближайшее время должна перейти к водородной экономике. В ее задачи входит – создание топливных элементов и использование водорода для получения электрической энергии.

Ведется поиск альтернативного перехода многих энергозатратных отраслей промышленности, включая электрохимические генераторы на основе применения топливных элементов (ТЭ) и транспорт на водородном топливе.

Работы проводимые на базе ТЭ и энергетических установок ежегодно инвестируются суммой свыше 500 млн. долл. США. Данного рода работы хорошо проводятся в США, Канаде и Японии, где ведутся продуктивные работы по коммерциализации водородной энергетике. Россия также имеет достижения в области разработки ТЭ (таблица 1).

Таблица 1 – Основные российские научно-исследовательские организации, участвующие в работах по водородной энергетике и топливным элементам

№	Организация	Тематика проводимых работ	Расположение организации
1	ОАО «Специальное конструкторское бюро котлостроения»	Энергетические устройства на базе ТЭ	г. Санкт-Петербург
2	Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН	Твердо-оксидные ТЭ, катализаторы, топливные процессы – устройства риформинга углеводородных топлив	г. Новосибирск
3	ОАО «Ракетно-космическая корпорация «Энергия» им.С.П. Королева»	Энергетические устройства на базе ТЭ для автотранспорта и бытовых нужд	г. Королев, Московской обл.
4	Институт высокотемпературной	Высокотемпературные твердо-оксидные топливные элементы и	г. Екатеринбург

Продолжение таблицы 1

	электрохимии Уральского отделения РАН	устройства на их основе	
5	Государственный научный центр РФ Физико-энергетический институт имени А.И. Лейпунского	Твердо-оксидные ТЭ и энергетические устройства на их основе	г. Обнинск
6	Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН	Производство и очистка водорода	г. Москва
7	Российский научный центр «Курчатовский институт»	Производство, аккумулирование, хранение и снабжение водородом. Твердо-полимерные ТЭ	г. Москва
8	Институт металлофизики и функциональных материалов имени Г.В. Курдюмова РАН	Технология хранения водорода на базе металлгидридных систем и наноструктур (фуллеренов)	г. Москва
9	Российский федеральный ядерный центр — Всероссийский НИИ технической физики имени Е.И. Забабахина (РФЯЦ – ВНИИТФ)	Энергетические установки на основе твердо-оксидных ТЭ	г. Снежинск, Челябинской обл
10	Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН	Технология получения многослойных пористых кремниевых мембран для ТЭ и кремниевых каталитических подложек для риформинга углеводородного топлива и получения водорода	г. Черноголовка, Московской обл.
11	Российский федеральный ядерный центр — Всероссийский НИИ экспериментальной физики (ФГУП РФЯЦ – ВНИИЭФ)	Энергетические установки на основе ТЭ с протон-обменными мембранами	г. Саров, Нижегородской обл.
12	Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН	Исследование и разработка опытно-промышленных образцов высокотемпературных ТЭ на основе конденсатных полимеров	г. Москва
13	ФГУП Уральский электрохимический комбинат	Электрохимические генераторы на базе щелочных и протон-обменных ТЭ	г. Новоуральск, Свердловской обл.
14	Институт машиноведения Уральского отделения РАН	Интегрированные системы получения, аккумулирования, хранения и снабжения водородом	г. Екатеринбург

1.2 Основные принципы работы ТЭ

ТЭ представляет собой электрохимический источник тока, отвечающий за прямое преобразование энергии топлива и окислителя, непрерывно подводимые к электродам, естественно в электрическую энергию, избегая малоэффективные, протекающие с большими потерями, процессы горения. Следует учесть, что отсутствует превращения химической энергии топлива в тепловую и механическую, как в установках не происходит, их энергетический КПД значительно выше, чем у обыкновенных энергоустановок и может достигать ~ 70-90% [9-11].

Химические реакции в ТЭ протекают на особых пористых электродах (аноде и катоде), инициируемых палладием (или другими металлами платиновой группы). В них химическая энергия, имеющаяся в водороде и кислороде, действительно организуется в электрическую энергию. На аноде происходит процесс окисления водорода, а на катоде восстановление кислорода или воздуха (рисунок 1).

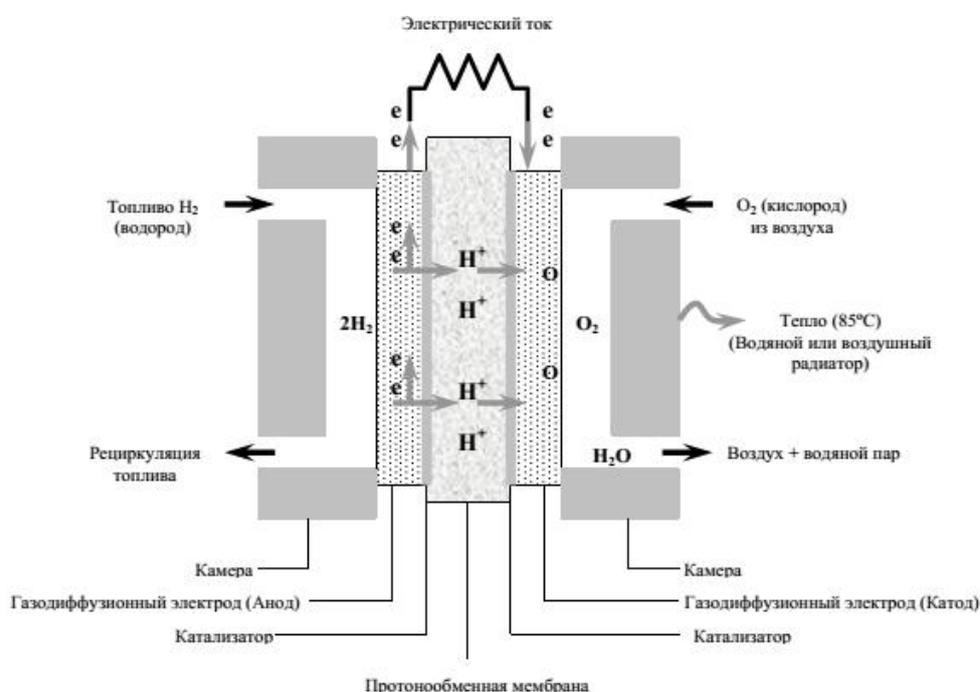


Рисунок 1 – Принцип действия топливного элемента

На аноде катализатор ускоряет окисление водородных молекул в электроны и водородные ионы (H^+). Далее через мембрану ионы

водорода(протоны) продвигаются к катоду, где катализатор катода способствует образованию воды из комбинации протонов, электронов и кислорода. Используемый различными потребителями электрический ток, вырабатывается за счет потока электронов через внешний контур. Таковым является экологический выигрыш: в воздух поступает водяной пар вместо большого количества углекислого газа, создаваемый при эксплуатации традиционных тепловых электростанций. Напряжение, образующееся на отдельном ТЭ, не превосходит 1,1 вольта.

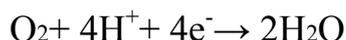
Чтобы получить нужную величину напряжения, ТЭ объединяются последовательно в батареи, а для получения потребной мощности батареи конструктивный блок, называемый электрохимическим генератором (ЭХГ) (рисунок 2) [12].



Рисунок 2 –Схема электрохимического генератора.

1.3 Мембранно-электродный блок топливного элемента

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



и анодное окисление водорода:



Мембранно-электродный блок (МЭБ) является важнейшей частью любого ТЭ. В полимерных ТЭ он обычно представляет собой протон-проводящую мембрану (ППМ). С одной стороны ППМ наносится анодный, а на

другую – катодный катализаторы. Токоъем со стороны катода и анода, подача исходных реагентов и отвод продуктов реакции осуществляется через газодиффузионные пористые слои, сделанные, как правило, из углеродных материалов. Катализаторы могут быть нанесены как на протон-проводящую мембрану, так и на газодиффузионные слои, также на то и другое одновременно [13]. Для увеличения удельной поверхности катализатора и снижения расхода металла используется высокодисперсный носитель (обычно сажа, углеродные нано-материалы).

1.4 Роль полимерной мембраны, характеристики мембран

Роль полимерной мембраны – основная в МЭБе и состоит в эффективном разделении электродов с целью предотвращения как прямой химической реакции молекулярных реагентов, так и прямого электрического контакта электродов, при обеспечении беспрепятственного протонного транспорта с анода на катод. Поэтому мембрана должна иметь максимальную проводимость. Для применения в ТЭ необходима удельная проводимость на уровне 10^{-1} – 10^{-3} См/см [14]. Учитывая, что у ТЭ работа должна осуществляться в условиях значимых колебаний влажности и температуры как топлива, так и окислителя, необходимо чтобы действенный перенос протона протекал именно при этих условиях. Электронная проводимость должна быть наименьшей для того, чтобы исключить электрические потери (по сравнению с ионной составляющей минимум ниже на 2-3 порядка).

Кроме того, ПОМ играет роль газоразделительной: она отсекает сторону анода МЭБ, который содержит водород, от катода, через которую продвигается воздух или кислород. Особенно важна низкая газопроницаемость при использовании водорода под повышенным давлением. Газопроницаемость мембран меньше, чем 10^{-2} мл/(мин·см²) считается достаточной для длительного функционирования ТЭ [14].

На ППМ налагается ряд требований. Для эффективного функционирования ТЭ необходимы минимальные омические потери и

максимальная протонная проводимость на мембране. В свою очередь мембрана должна иметь такие свойства, как механическая прочность, вполне пригодной для работы при повышенном давлении реагентов и напрессовывания электродов к мембране.

Учитывая, что на катоде, кроме воды, может образоваться химически активный пероксид водорода, мембрана должна иметь высокую химическую устойчивость к окислению и гидролизу. При эксплуатации ТЭ вода, образующаяся на катоде, отчасти впитывается мембраной, что способствует ее набуханию. Такой процесс можно заметить при применении увлажненного воздуха. Чрезвычайное набухание мембраны с ее дальнейшим высыханием при неоднократном включении/выключении ТЭ является весьма нежелательным процессом, так как это способствует разрушению и отслаиванию тонкого активного каталитического слоя и ухудшению свойств ТЭ. Необходимо, чтобы мембрана была газонепроницаемой, чтобы на одном из электродов не протекала прямая химическая (не электрохимическая) реакция реагентов. Миграция водорода на катодную сторону равносильно току утечки, и для увеличения КПД ТЭ должна быть минимизирована [15].

После сборки и запуска мембранно-электродного блока, либо после дополнительных ресурсных испытаний, становится, в целом, понятно, справляется ли мембрана с задачей эффективного разделения реагентов катода и анода, обеспечивая высокие значения напряжения разомкнутой цепи (в том числе, с течением времени), т.е. достаточно ли велика ее механическая стабильность и мала проницаемость по отношению к реагентам [14].

2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ МОДИФИКАЦИИ

2.1 Полимерные материалы для протон-проводящих мембран

Ранее в работе [16] в качестве исходного материала применялся поливинилхлорид (ПВХ) – прозрачная, бесцветная пластмасса, термопластичный полимер винилхлорида. Выделяется химической стойкостью к минеральным маслам, щелочам, многим растворителям и кислотам. На воздухе не горит и обладает малой морозостойкостью (-15°C). Нагревостойкость: $+66^{\circ}\text{C}$. Химическая формула: $[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]_n$. Длительное воздействие ультрафиолета, например, при попадании прямых солнечных лучей, на поверхность ПВХ может привести к фотодеструкции, вследствие чего полимер теряет эластичность и прочность. Для предотвращения данного явления в состав ПВХ приходится вводить светопоглощающие красители.

Как отмечено в [17] альтернативным и относительно дешевым способом получения ППМ является метод прививки к фторированной полимерной матрице ионогенных групп. В таком случае в качестве полимерного скелета следует использовать разнообразные фторзамещенные полимеры, например, поливинилиденфторид (ПВДФ), политетрафторэтилен (ПТФЭ).

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) – гибкоцепной, линейный полимер со строением звена макромолекулы: $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$. ПТФЭ является кристаллическим (степень кристалличности 90-95 %), неполярным, непрозрачным материалом с температурой плавления 327°C . Вследствие очень высокой вязкости – 10^{10} Па·с расплав ПТФЭ не течет даже при 380°C . Молекулярная масса для промышленных марок ПТФЭ варьируется в пределах от 200 до 500 тыс. ПТФЭ проявляет высокую химическую стойкость, значительные электроизоляционные свойства, имеет рекордно низкие коэффициенты трения, обладает высокой климатической стойкостью и не стареет, для него характерны биосовместимость и нетоксичность. ПТФЭ имеет недостатки, ограничивающие применение для ППМ. Низкая теплопроводность, хладотекучесть материала, низкая износостойкость и плохая адгезия являются техническими проблемами.

ПВДФ (он же поливинилиденфторид) – отчасти фторированный полимер, имеет самые высокие прочностные свойства и твердость, что отличает его от других фторопластов. Есть также зарубежные марки пленки ПВДФ - Solef™, Kynar™, KF-Polymer™, в России - фторопласт-2Э, фторопласт-2М.

ПВДФ является очень чистым полимером. В отличие от других пластиков, он не содержит остатков термо- и УФ-стабилизаторов, смазочных материалов, каталитической системы, антипиренов, пластификаторов. С учетом таких свойств в высокой степени проявляется применение изделий из ПВДФ в производстве особо чистых веществ, деионизированной воды (с электропроводностью $\sim 0,055 \mu\text{S}$), а также в фармацевтической и полупроводниковой промышленности.

ПВДФ стоек к ультрафиолету. В нем содержится большого количества фтора, к тому же связь между сильно электроотрицательными атомами фтора и атомами углерода крайне прочная (энергия диссоциации 480 кДж/моль). Вследствие этого ПВДФ отлично стоек к УФ радиации, подвергается стерилизации ультрафиолетом (обеззараживание воды), применяется для производства покрытий, трапов и нестареющих канатов и т.д.

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

Преимущества ПВДФ – большой интервал рабочих температур, высокая термическая устойчивость, химическая стойкость при высоких температурах, хорошая выносливость к УФ и гамма-радиациям, отсутствие технологических добавок и чистота материала, высокое качество поверхности, стойкость к абразивному износу, низкий коэффициент трения, неплохие физико-механические свойства, физиологическая инертность, пожаробезопасность, технологичность и удобство переработки.

2.2 Мономеры, применяемые для модификации мембран

Для повышения эффективности процесса модификации мембран используют сенсibilизаторы – добавки (в любом агрегатном состоянии), вводимые в систему, которая подвергается действию ИИ. В качестве сенсibilизаторов применяют минеральные оксиды, благородные газы, неорганические комплексообразователи и др. Как указано в [18] наиболее эффективными сенсibilизаторами являются жидкие органические вещества. Они легко радиолизуются с образованием радикалов, увеличивая дополнительные центры инициирования. Также они выступают в качестве мономера при полимеризации. Механизм их действия в первичном акте связан с процессами возбуждения в системе полимер-мономер. Существенно отметить, что осколки молекул сенсibilизаторов в радикальном процессе в итоге входят в структуру конечного полимера. Таким образом, они оказывают прямое действие на процесс.

При введении органических растворов система превращается в двухкомпонентную (полимер-растворитель). Выход радикалов, иницирующих полимеризацию, может быть гораздо большим вследствие перераспределения первоначально поглощенной энергии излучения между компонентами системы. Кроме того из таких наполнителей образуются свободные радикалы, иницирующую полимеризацию.

Помимо этого у органических растворов высокие температуры кипения, особенно у ароматических растворителей, и модифицируя их на поверхность полимерной подложки, можно получить мембрану с широким для полимера температурным интервалом.

Следует отметить, что модифицируя ароматические растворители можно получить прочную полимерную матрицу. К тому же после модификации можно провести повторный процесс поверхностной модификации с другими реагентами, так как бензольное кольцо в ароматических соединениях легко замещается. Орто-замещенные ароматических соединений более активны, чем мета- и пара-изомеры. Одним из представителей орто-замещенных

ароматических соединений является стирол, который очень легко полимеризуется под влиянием внешних воздействий (УФ-свет, высокая температура, воздействие ИИ). Как раз благодаря этому свойству его используют для поверхностной модификации фторзамещенных полимеров [19]. Под действием ИИ происходит разрыв двойной связи и легко протекает полимеризация, что способствует увеличению молекулярной массы и радиационно-химического выхода полимера. Таким образом, можно облегчить процесс полимеризации и получить стабильную полимерную матрицу.

2.3 Выбор метода модификации полимеров

Одним из вышеперечисленных требований к протон-проводящей мембране в ТЭ является химическая стойкость и механическая прочность. Модификация полимерных мембран позволяет улучшить их физико-химические или механические свойства, а также адаптацию к определенным условиям при эксплуатации.

Таким требованиям полностью соответствуют сетчатые (сшитые) полимеры. Они представляют собой сложную топологическую структуру, образующая пространственную единую сетку. Молекулярная масса (выше 10^9 г/моль) у сетчатых полимеров соизмерима с размерами системы. Таким образом, весь объем полимера выступает как одна молекула. Такие химические соединения можно получить только реакцией полимеризации.

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

Процесс цепной полимеризации включает в себя три основные стадии:

1. Инициирование или возбуждение молекул мономера:



2. Рост цепи:



.....

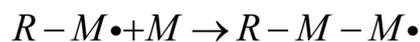
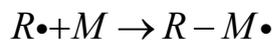


3. Обрыв цепи:



Активным центром в реакциях цепной полимеризации может выступать ион или свободный радикал, вследствие чего различают ионную и радикальную полимеризацию.

При радикальной полимеризации под влиянием физического или химического воздействия возникает свободный радикал: $M \rightarrow R$. Этот первичный свободный радикал реагирует с двойной связью невозбужденной молекулы мономера и, присоединяясь к ней, образует новый радикал, способный к дальнейшему взаимодействию с исходными мономерами (реакция роста цепи):

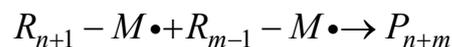


.....

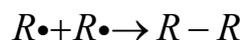


Образовавшийся макрорадикал может переходить в неактивную молекулу полимера (обрыв цепи) следующими путями:

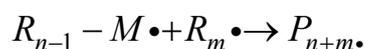
– рекомбинация макрорадикалов



– рекомбинация первичных радикалов



– рекомбинация макрорадикала с первичным радикалом



– реакция диспропорционирования.

Процесс превращения мономера в первичный радикал, т.е. его возбуждение требует затраты энергии. Такой процесс может протекать под влиянием ионизирующего излучения (ИИ), света, тепла, а также при введении в систему извне веществ или свободных радикалов, легко распадающихся на свободные радикалы (инициаторов). По способу образования свободных радикалов принято различать фотохимическую, термическую, радиационную полимеризацию и полимеризацию под влиянием химических инициаторов. Для получения сшитых полимеров используют первые три метода.

Термическая полимеризация – это вид полимеризации, при которой под влиянием тепла происходит возбуждение молекул мономера. Такая полимеризация имеет особое значение, так как на практике процесс протекает при нагревании. Все же термическая полимеризация в чистом виде мало осуществима. Обычно она сопровождается полимеризацией под влиянием иницирующих или катализирующих веществ. Следует учесть, что данный вид полимеризации требует больших энергетических затрат и к тому же и реакция, и свойства готового полимера плохо поддаются регулированию. При этом высокая температура приводит к неблагоприятным условиям для развития полимерных цепей вследствие протекающих при этом вторичных процессов, что приводит к нерегулярно построенным разветвленным полимерам.

Фотохимическая полимеризация – это полимеризация, при которой за счет поглощения молекулы световой энергии происходит ее возбуждение. Такой вид полимеризации может протекать при таких температурах, когда полимеризация, иницируемая другими методами, не проводится за счет прямого поглощения кванта света. Применение фотохимического инициирования в известной мере ограничено невысокой эффективностью и зависимостью от оптических свойств среды.

Радиационная полимеризация – это полимеризация, при которой под действием ИИ происходит возбуждение молекул, т.е. образование свободных радикалов. В работах [20-25] отмечено, что мировой опыт по использованию

радиационно-прививочной полимеризации для модифицирования поверхности полимерных материалов указывает на следующие преимущества:

- высокая универсальность метода, поскольку активные центры полимеризации под действием излучения возникают практически в полимерах любой химической природы;
- возможность модифицировать полимерные изделия любой конфигурации и формы (пленки, волокна, порошки и т.п.);
- высокие скорости иницирования, недостижимые при обычном химическом иницировании, что дает возможность проводить процессы модифицирования с достаточно большими скоростями;
- возможность проведения процессов в широком диапазоне температур; в ряде случаев, существенно, важным моментом является возможность проведения прививки при пониженных температурах;
- сравнительно простое регулирование скоростей процессов полимеризации путем изменения мощности дозы;
- такой вид полимеризации не требует использования инициаторов, что обеспечивает чистоту продукта.

Таким образом, создаются благоприятные условия для роста полимерных цепей и образования минимально разветвленных макромолекул и, следовательно, улучшения свойств полимерных материалов.

2.4 Особенности радиационно-прививочной полимеризации

Образование в полимерах свободных радикалов, с длительным временем сохранности, способствуют получению новых полимеров с различными свойствами. Если полимер, включающий свободные радикалы, ввести во взаимодействие с каким-либо мономером, то радикалы дадут начало росту новых полимерных цепей. Одним словом, на молекулах исходного полимера вырастут молекулы другого полимера. Следовательно, можно получить так называемые привитые сополимеры, посредством прививки одних полимеров к другим путем облучения полимеров. В полимерах, которые «сшиваются» под

действием ИИ получают, такие радикалы, у которых неспаренный электрон располагается на одном из внутренних атомов углерода полимерной цепи (считается, что это наиболее вероятно, так как даже самая большая молекула имеет только два конечных атома). Таким образом, получается сополимер разветвленного типа (графт-сополимер).

Под действием ИИ прививочная полимеризация осуществляется за счет активных центров (радикалов), возникающих в полимерной подложке. Данный вид полимеризации может осуществляться прямым методом или по методу пост-эффекта (предоблучения) из жидкой фазы мономера [20-24]. Прямая прививка проводится путем непосредственного облучения полимера, помещенного в мономер. Такая прививка характеризуется высокими радиационно-химическими выходами.

Метод предоблучения состоит в предварительном облучении полимерной подложки в инертной атмосфере при низких температурах, после чего ее вводят в контакт с мономером.

При проведении данного процесса с ростом толщины пленок увеличивается степень прививки, что возможно обусловлено диффузией мономера вглубь полимерного материала [6-7]. Благодаря гибкости цепей полимера молекулы мономера легче диффундируют внутрь материала и степень прививки повышается [20].

2.5 Источники ионизирующего излучения, применяемые для радиационно-химических технологий

Проникая в вещество, ядерное излучение любого вида рано или поздно "гаснет", прерывает свое существование или, как говорят, поглощается веществом. При этом энергия излучения передается веществу, вызывая в нем целый каскад сложных и интересных явлений, сопровождающихся вспышками света, повышением температуры облучаемого вещества, возникновением свободных электрических зарядов, разрушением исходных молекул и возникновением новых.

Важным фактором при выборе источника излучения является глубина проникновения излучения в облучаемый объект, определяющая возможность обеспечения требуемой равномерности поглощенной дозы излучения. При прохождении частицы через пленку из полимерного материала в ней образуется след (трек) в виде разрушенного полимера (рисунок 3).

Установлено [26, 27], что основным недостатком радиационной прививочной полимеризации, как метода модификации материалов, является необходимость использования в качестве источников ИИ, изотопов ^{60}Co и электронных ускорителей, характеризующихся рядом особенностей. Гамма-излучение, источником которого обычно является изотопы ^{60}Co , благодаря высокой проникающей способности применяется для обработки конденсированных систем, достаточно объемных образцов, а также веществ помещенных в контейнеры. Недостатком гамма-установок является падение мощности излучения во времени из-за распада радиоактивных изотопов.

Преимуществом электронных ускорителей является их большая экологическая безопасность, поскольку ускоритель излучает только в рабочем состоянии. Мощность такого излучения постоянна, может легко варьироваться при изменении параметров работы ускорителя и, как правило, в десятки-сотни раз превышает соответствующую величину, характерную для γ -излучения. Ускоренные электроны имеют высокую проникающую способность, но низкий потенциал ионизации.

Задача сводится к тому, чтобы подобрать источник излучения, который мог бы обеспечить высокую ионизационную способность.

Таким условиям отвечает действующий ускоритель – циклотрон типа Р-7М Физико-технического института ТПУ. В таблице 2 приведены основные характеристики ионов, ускоряемых на циклотроне:

Таблица 2 – Виды ускоряемых частиц на циклотроне Р-7М

Ускоряемые частицы	Е, МэВ	Ток, мкА
H-1	4,5÷11	50
H-2	9÷14	50
He-3	14÷30	20

Продолжение таблицы 2

He-4	18÷28	50
C-12, C-13	8÷21	10
N-14, N-15	7÷18	10
O-16 (O-17, O-18)	8÷28	10
Ne-20 (Ne-21, Ne-22)	8–28	10
Ar-40	41	0,2

Число каналов для работы с выведенным пучком – 5.

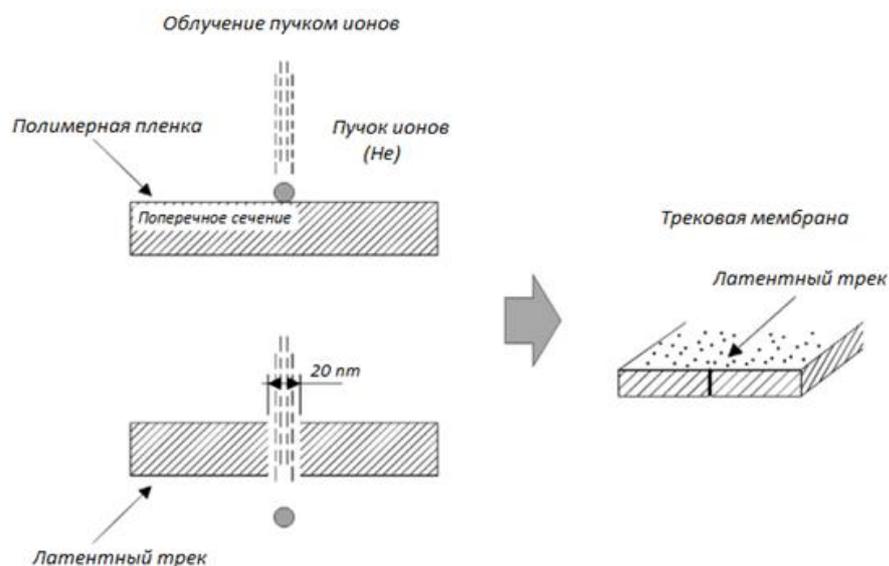


Рисунок 3 – Процесс облучения и образования пор в полимерной пленке

Ускорители этого типа являются наиболее выгодными с экономической, технологической точки зрения. Главным достоинством является регулирование энергии, а значит и глубины проникновения ионов, тока ускоренных ионов, а также регулирование дозы и флюенса ионов.

2.5 Протон-проводящие допанты и механизм протонной проводимости в полимерной мембране

В низкотемпературных протонных проводниках протонный транспорт происходит не по основной («постоянной») части кристаллической структуры, а по так или иначе связанной воде, в том числе часто по межкристаллитной воде и по воде в микро- и мезопорах полимера. В результате структура проводящей подсистемы низкотемпературных протонных проводников по самой её природе является макроскопически неоднородной. Такими материалами могут быть гидратированные кристаллические кислоты и их

кислые соли, содержащие структурную и/или межкристаллитную воду и полимеры, содержащие гидрофильные кислотные группы. Особенностью низкотемпературных суперпротонных проводников является то, что проводимость осуществляется обычно по гроттгусовскому механизму [28], т.е. вдоль системы водородных связей структурной воды (кристаллизационная вода, вода в микропорах, вода на поверхности наночастиц). С другой стороны, для этих проводников практически всегда наблюдается сильнейшая (сильнее экспоненциальной) зависимость их протонной проводимости от содержания связанной воды и, в конечном счёте, от влажности окружающей среды.

Существует предположение о случайной структуре водных кластеров, разделённых «сухими» областями в сетке каналов, образованных связанной водой, т.е. вода собирается в кластеры в гидрофильных областях структуры, где находится в сильном электростатическом поле ионизованного кислотного остатка (обычно сульфогруппы $-\text{SO}_3\text{H}^-$) [29, 30]. Случайные вариации количества молекул воды в таких кластерах (рисунок 1 [31]) приводят к возникновению

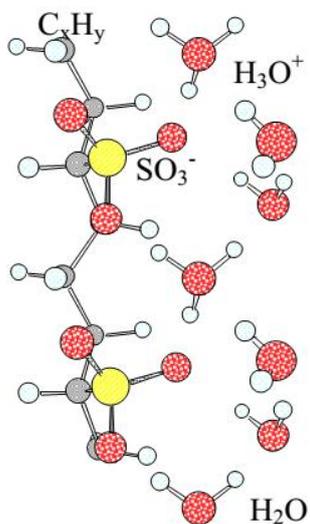


Рисунок4 –
Расположение
молекул воды вокруг
связанных с
органической цепью
сульфогрупп

сетки водных каналов. Имеется система водных кластеров (высокопроводящая фаза), транспорт протонов между которыми происходит в виде миграции ионов оксония (H_3O^+), т.е. по плохо проводящим связям. При этом предполагается, что существует более или менее регулярная система протонгенерирующих центров с небольшими расстояниями между ними. Тогда *все* кислотные группы содержат хотя бы одну молекулу воды и ионизованы (минимальная конфигурация $\text{SO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$), что и обеспечивает подвижность ионов оксония. Такая ситуация характерна для кристаллогидратов, а с учётом концепции структури-

рованной воды, предложенной в [30] – для протонпроводящих полимеров.

Таким образом углеводородные цепочки образуют основу мембраны, а функциональные группировки объединяются в небольшие кластеры, размер которых зависит от гибкости цепей и концентрации ионогенных групп[27].

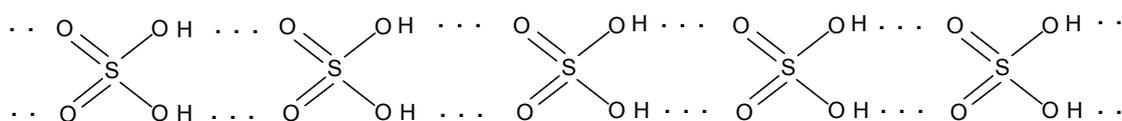
Как указано в [15] в присутствии водяных паров действеннее работают именно сульфированные полимеры, тогда как фосфорилированные полимеры более термостойки и их проводимость незначительнее зависит от влажности.

Сульфированием называется процесс введения сульфогруппы-SO₃H в молекулу органического соединения. Обычно под сульфированием рассматривают процесс замещения атома водорода в органическом соединении сульфогруппой.

Исходным веществом (субстратом) при сульфировании выступают, главным образом, гетероароматические, ароматические соединения и их производные.

В качестве сульфорирующих агентов применяют хлорсульфоновую кислоту, концентрированную серную кислоту, олеум, серный ангидрид, его комплексные соединения и другие вещества.

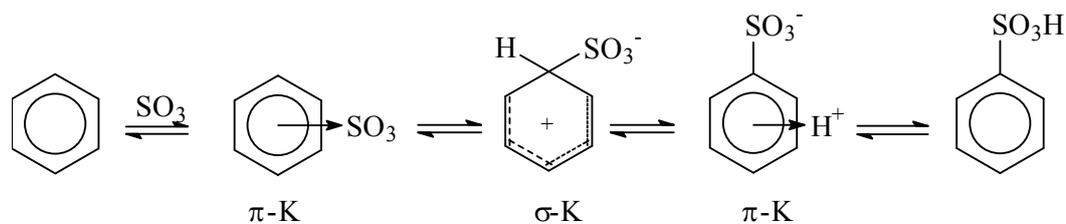
Безводная серная кислота кипит при + 296°C, плавится при +10,4°C с разложением до образования азеотропной смеси, имеющей состав 1,7% H₂O и 98,3% H₂SO₄.



Концентрированная серная кислота является достаточно сильным окислителем, особенно при нагревании.

Введение сульфогруппы в молекулу соединения необходима для придания ему новых свойств.

Если при прививочной полимеризации полимер модифицировали органическим раствором, то сульфирование представляет собой реакцию электрофильного замещения (S_E) и обычно протекает по схеме:



Обратимость этой реакции является отличительной стороной от других реакций S_E , и доказывает, что энергия превращения σ -К в исходные и конечные вещества примерно одинаковая.

Необходимое минимальное количество серной кислоты для моносульфирования 1 моль соединения вычисляется по формуле (1):

$$G = \frac{80(100 - \pi_c)}{C - \pi_c}, \quad (1)$$

где C – начальная концентрация сульфорирующего агента в % SO_3 .

Если концентрация исходной кислоты высокая, то, соответственно, для проведения процесса понадобится небольшое количество.

Скорость и направление реакции определяет температура процесса. В зависимости от желательного направления и активности исходного вещества реакции она колеблется от -10°C до $+180^\circ\text{C}$. С учетом этого процесс может протекать в одних случаях с нагревом, а в других – с охлаждением реакционной массы.

Энергия активации реакции сульфирования серной кислотой также колеблется в довольно широких пределах. Для бензола и его гомологов она обычно 30-50 кДж/моль. Это значит, что увеличить скорость реакции в 1,5-2 раза можно достигнув повышением температуры на каждые 10°C [32].

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Модель, методы и оборудование исследования

Для четкого представления технологического процесса получения радиационно-химических привитых ППМ, была разработана поэтапная модель научно-исследовательской работы, представленная на рисунке 5.

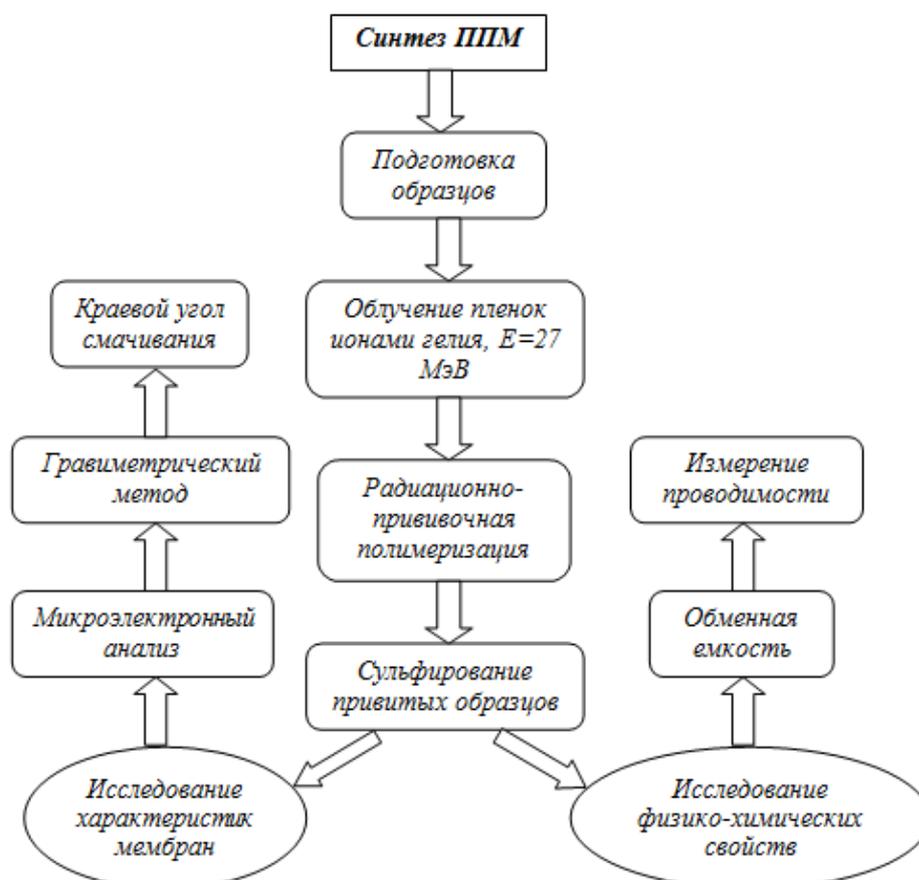


Рисунок 5 – Поэтапная модель формирования протон-проводящих свойств при РПП ПВДФ

Для проведения всех технологических циклов нашего исследования, применялись следующие методы:

- Радиационно-прививочная полимеризация;
- ИК-спектроскопия;
- УФ-спектроскопия;
- Резерфордское обратное рассеяние;
- Микроэлектронный анализ морфологии образцов;
- Импедансометрия двухэлектродным методом;

- Титриметрический метод определения ионообменной емкости.
- В качестве оборудования для исследований применялись:
 - Циклотрон Р-7М;
 - Программа расчета потерь и пробега «SRIM» (Зиглер);
 - ИК-Фурье спектрометр Nicolet 5700;
 - Спектрофотометр ССП-310;
 - Сканирующий электронный микроскоп Hitachi 3400
 - Система тестирования SMART2 и электрохимическая рабочая станция «ZIVESP2»;
 - Автоматический титратор Т50.

3.2 Подготовка образцов

В экспериментах использовали полимерную пленку ПВДФ ФТОРОПЛАСТ-2М (Санкт-Петербург) с номинальной толщиной 20 мкм.

Образцы диаметром 80 мм вырезали из пленок ПВДФ. Перед прививкой образцы промывали в органических растворителях для удаления поверхностных загрязнений, затем тщательно высушивали до исходного веса и помещали в специально разработанные держатели – контейнер для облучения ионами гелия, ускоренными на циклотроне (рисунок 6).



Рисунок 6 – Контейнеры для облучения образцов полимерной пленки ионами гелия

Контейнер представлял собой диск с углублением и фланец с отверстием в центре, который прижимает пленку ПЭТФ – толщиной 10 мкм.

Образец полимерной пленки помещали в углубление корпуса контейнера, поверх которого размещалась пленка ПЭТФ (лавсан) толщиной 10мкм. Затем к диску крепилось кольцо и из герметичного контейнера откачивался воздух через отверстия, расположенные на торцевой части диска. После создания вакуума через второе отверстие напускали раствор прививаемого мономера. Радиационно-прививочную полимеризацию проводили в присутствии смеси мономерного раствора стирола и толуола в соотношении 2:1. Раствор мономера перед заполнением контейнеров очищали от растворенного кислорода путем пропускания азота при помощи перистальтического насоса.

3.3 Облучение образцов

Для получения мембраны ПВДФ-пленку облучали ускоренными на циклотроне Р-7М ионами гелия-4 (с энергией ~ 1 МэВ/нуклон). Флюенс ионов составлял 10^{13} - 10^{16} см⁻².

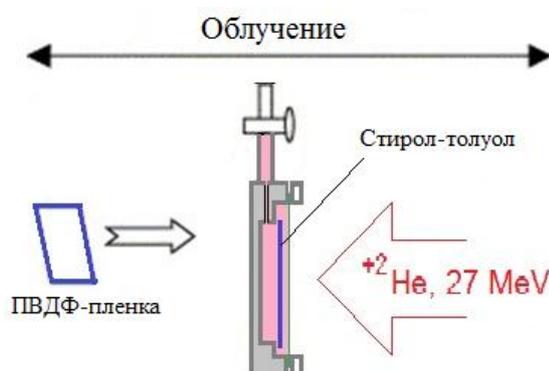


Рисунок 7 – Схематичное представление облучения образцов

Число падающих на образец ионов определялось по образцу “свидетелю” из ПЭТФ, который при облучении размещался за исследуемым образцом ПВДФ. Образец из ПЭТФ, после облучения ионами, протравливался в горячей щелочи NaOH. Число ионов, прошедших через образец, приблизительно подсчитывалось по трекам ионов гелия в пленке на микрофотографиях (рисунок 8).

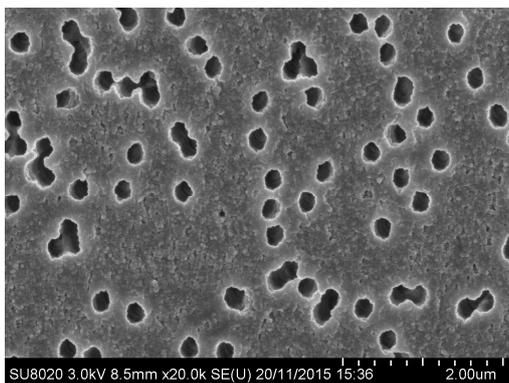


Рисунок 8 – Электронная микрофотография поверхности ПВДФ трековой мембраны

Контейнер, с загруженной в нее пленкой ПВДФ, крепился на специальный держатель, который при облучении передвигался практически вплотную к ионопроводу. При такой энергии пробег ионов гелия заведомо больше толщины пленки и достаточен для того, чтобы ион прошел через входное полимерное окно (ПЭТФ) контейнера и насквозь через ПВДФ. Равномерное облучение полимеров достигали за счет вращения контейнера. В процессе облучения полимер находится в контакте с раствором мономера. Образцы облучали током $0,1 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ при разных временах облучения для набора разных доз вплоть до 5 МГр. Для ускорения диффузии мономера по толщине пленки и ускорения процесса прививки контейнеры с образцами после облучения помещали в ультразвуковую ванну при температуре 60°C на 2 часа.

3.4 Оценка значений пробега альфа-частиц в эксперименте

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

РПП проводилась путем облучения контейнера с загруженной в ней полимерной пленочной матрицей, размещенном на специальном держателе перпендикулярно к пучку альфа-частиц. Пучок альфа-частиц с энергией 27 МэВ проходил через титановое окно толщиной 40 мкм, далее через воздух (30 мм), далее через пленку ПЭТФ толщиной 10 мкм, далее через слой раствора стирола-толуола, и только затем через полимер ПВДФ (рисунок 9). Исходя из

этого, необходимо оценить пробег и энергию альфа-частиц на выходе из исследуемого полимерного образца.

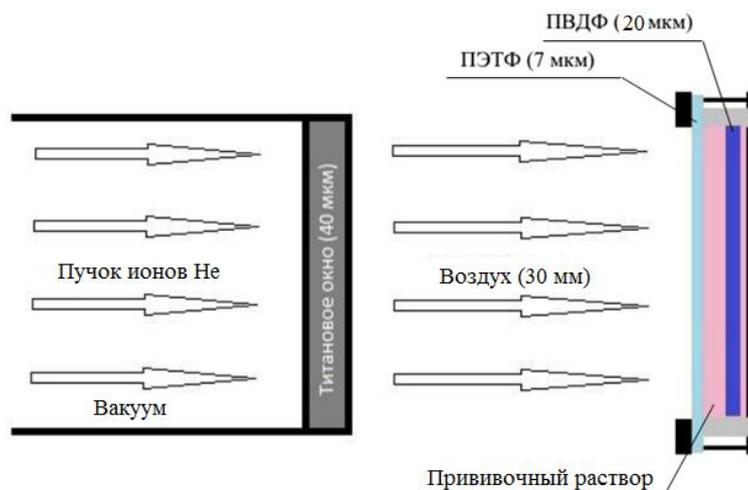


Рисунок 9 – Схема проведения радиационно-химической прививки

Заряженные частицы взаимодействуют в основном с электронами атомных оболочек, вызывая ионизацию атомов (${}^4\text{He}$ – легкий ион). Заряженная частица, при прохождении через вещество, производит десятки тысяч соударений, понемногу теряя энергию. Величина удельных потерь энергии dE/dx характеризует тормозную способность вещества, где dE – энергия, теряемая частицей в слое вещества толщиной dx . Если заряженная частица теряет энергию на ионизацию среды, то говорят об удельных ионизационных потерях.

Оценка значений пробегов ионов гелия была сделана по методике, описанной в [33]. Приведено соотношение, с помощью которого можно вычислить с точностью до нескольких процентов пробеги протонов, дейтронов и альфа-частиц с энергией от 0,1 до 100 МэВ, движущихся в любом элементарном поглотителе, если известны их пробеги в воздухе.

$$\frac{R_z}{R_{\text{возд}}} = (0,90 + 0,0275 \cdot Z) + (0,06 - 0,0086 \cdot Z) \cdot \lg \frac{E}{A}, \quad (2)$$

где R_z – пробег в элементе с атомным номером Z , мг/см²;

$R_{\text{возд}}$ – пробег тех же частиц в воздухе, мг/см²;

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

E – энергия частицы, МэВ.

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

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

$$\frac{1}{R} = \frac{\omega_1}{R_1} + \frac{\omega_2}{R_2} + \frac{\omega_3}{R_3} + \dots, \quad (3)$$

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

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

R – пробег в сложном веществе.

Каждая среда представляет собой поглотитель с определенной толщиной тормозящего слоя ρx , мг/см².

Оценим полный пробег альфа-частиц в титане, используя формулу (1), $Z_{Ti} = 22, E = 27$ МэВ, по кривой пробега альфа-частиц в воздухе (Приложение Б) находим, что пробег этих частиц при $E = 27$ МэВ равен 75 мг/см².

$$R_{Ti} = 75 \cdot \left((0,90 + 0,0275 \cdot 22) + (0,06 - 0,0086 \cdot 22) \cdot \lg \left(\frac{27}{4} \right) \right) = 85,643 \text{ мг/см}^2.$$

Толщина титана в мг/см² будет:

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

Остаточный пробег в титане после 18,16 мг/см² будет равен:

$$\Delta R = 85,643 - 18,16 = 67,483 \text{ мг/см}^2.$$

Подставив это значение в формулу (1), находим пробег альфа-частиц в воздухе, вышедших из поглотителя (Ti).

$$R_{возд} = \frac{\Delta R}{(0,90 + 0,0275 \cdot Z_{Ti}) + (0,06 - 0,0086 \cdot Z_{Ti}) \cdot \lg \frac{E}{A}}, \quad (4)$$

В первом приближении, пренебрегая малым изменением энергии:

$$R_{\text{возд}} = \frac{67,483}{(0,90 + 0,0275 \cdot 22) + (0,06 - 0,0086 \cdot 22) \cdot \lg\left(\frac{25,3}{4}\right)} = 61,236 \text{ мг/см}^2.$$

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

Далее идет слой воздуха с толщиной тормозящего слоя:

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

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

$$\Delta R = 61,236 - 3,675 = 57,561 \text{ мг/см}^2.$$

Этому пробегу соответствует энергия $E = 24$ МэВ.

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

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

Вычислим пробеги в водороде, углероде и в кислороде, согласно формуле (1):

$$R_H = 57,561 \cdot \left(0,3 + (0,06 - 0,0086 \cdot 1) \cdot \lg\left(\frac{24}{4}\right) \right) = 15,736 \text{ мг/см}^2,$$

$$R_C = 57,561 \cdot \left(1 + (0,06 - 0,0086 \cdot 6) \cdot \lg\left(\frac{24}{4}\right) \right) = 57,937 \text{ мг/см}^2,$$

$$R_O = 57,561 \cdot \left((0,9 + 0,0275 \cdot 16) + (0,06 - 0,0086) \cdot \lg\left(\frac{24}{4}\right) \right) = 62,31 \text{ мг/см}^2.$$

Так как ПЭТФ состоит из 62,51 вес. % углерода, 33,33 вес. % кислорода и 4,16 вес. % водорода, то согласно (2)

$$\frac{1}{R_{C_{10}H_8O_4}} = \frac{0,6251}{57,937} + \frac{0,0416}{15,736} + \frac{0,3333}{62,31},$$

$$R_{C_{10}H_8O_4} = 53,476.$$

Остаточный пробег в ПЭТФ после $1,4 \text{ мг/см}^2$ будет равен:

$$\Delta R = 53,476 - 1,4 = 52,076 \text{ мг/см}^2.$$

Подставляя формулу (1) в (2) и подставляя в них численные значения, получим выражение:

$$\frac{1}{52,076} = \frac{0,6251}{R'_{\text{возд}} \cdot \left(1 + (0,06 - 0,0086 \cdot 6) \cdot \lg \left(\frac{E'}{4} \right) \right)} + \frac{0,0416}{R'_{\text{возд}} \cdot \left(0,3 + (0,06 - 0,0086 \cdot 1) \cdot \lg \left(\frac{E'}{4} \right) \right)} + \frac{0,3333}{R'_{\text{возд}} \cdot \left(1 + (0,06 - 0,0086 \cdot 6) \cdot \lg \left(\frac{E'}{4} \right) \right)}, \quad (5)$$

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

E' – энергия на выходе ПЭТФ.

В первом приближении, пренебрегая малыми логарифмическими членами, находим $R'_{\text{возд}} = 27,79 \text{ мг/см}^2$ и по кривой (Приложение Б) находим $E' = 15,2 \text{ МэВ}$. Подставив эту величину в логарифмические члены, получаем во втором приближении $R'_{\text{возд}} = 27,10 \text{ мг/см}^2$, этому пробегу соответствует энергия $E' = 15,2 \text{ МэВ}$.

Также в эксперименте использовался раствор стирола с толуолом, потери энергии в этом растворе практически такие же, как и в растворе стирола, спирта и воды, так как это органический раствор. Имеем, что до пленки ПВДФ доходит пучок альфа-частиц с энергией 15,2 МэВ.

Расчет пробега от энергии в пленке ПВДФ рассчитывался с помощью программы SRIM [34], результаты соответствуют приведенным выше. При энергии пучка в 15,2 МэВ, альфа-частицы проходят до остановки в полимере 14 мкм (рисунок 10).

На основании проведенных вычислений делаем вывод, что изначальной энергии в 27 МэВ достаточно, чтобы пройти через систему сред и пробить насквозь образцы толщиной 50 мкм.

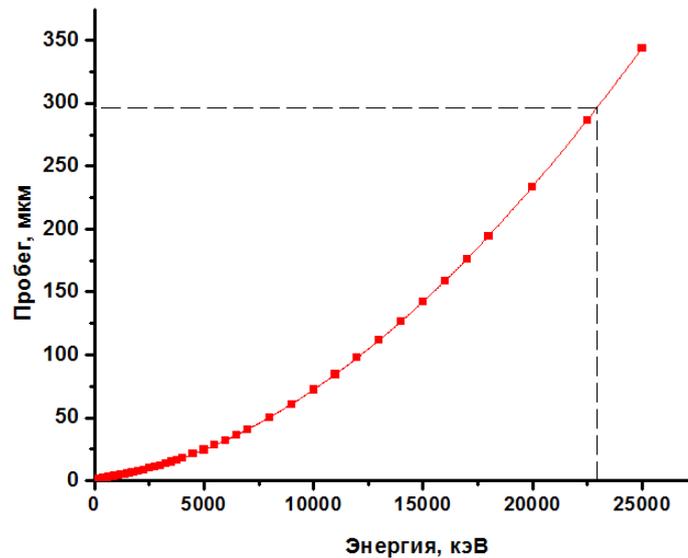


Рисунок 10 – Зависимость пробега альфа-частиц в системе от энергии.

3.5 Расчет поглощенной в пленке дозы при облучении ионным пучком

Расчет поглощенной дозы для исследуемых образцов был проведен следующим образом:

Для 1-го образца общий заряд ионов при времени облучения 30 сек:

$$q_{\text{общ}} = \rho \cdot \tau, \quad (6)$$

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

Заряд иона ${}^4\text{He}$:

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

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

$$N = \frac{q_{\text{общ}}}{q_{\text{He}}}, \quad (7)$$

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

Пробеги ионов в ПВДФ, рассчитаны с использованием программы SRIM.

Если ион входит в пленку 20 мкм ПВДФ с $E=15$ МэВ и выходит с энергией 11 МэВ, то dE/dx для ПВДФ на входе будет $0,3436$ (МэВ·см²)/мг, на выходе $0,4322$ (МэВ·см²)/мг, среднее $dE/dx=0,388$ (МэВ·см²)/мг.

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

$$D = N \cdot \frac{dE}{dx} \cdot 1,6 \cdot 10^{-13} \frac{\text{Дж}}{\text{МэВ}} \cdot 10^6 \text{ кг}, \quad (8)$$

$$D = 0,94 \cdot 10^{13} \cdot 0,388 \cdot 1,6 \cdot 10^{-13} \cdot 10^6 = 0,583 \cdot 10^6 \text{ Гр} = 0,583 \text{ МГр}.$$

В таблице 3 приведены расчеты поглощенной дозы и параметры облучения для остальных образцов.

Таблица 3 – Поглощенная доза ПВДФ пленок

№ образца	Число упавших частиц на 1 см ² , ион/см ²	dE/dx , МэВ·см ² /мг	Время облучения, сек	Поглощенная доза, МГр
1	$0,94 \cdot 10^{13}$	0,388	30	0,583
2	$1,875 \cdot 10^{13}$		60	1,164
3	$5,625 \cdot 10^{13}$		180	3,492
4	$9,375 \cdot 10^{13}$		300	5,82

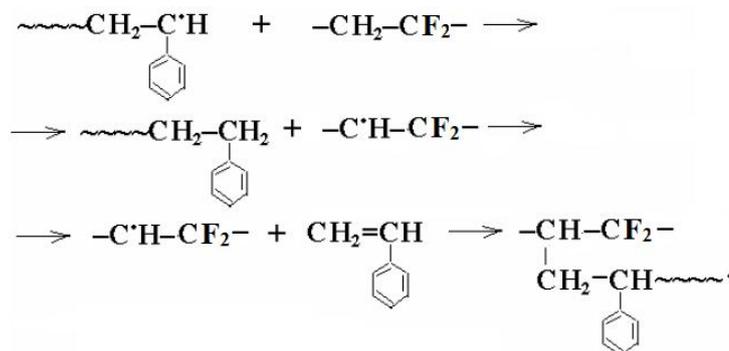
3.6 Радиационно-прививочной полимеризации на матрицу ПВДФ

Процесс радиационно-прививочной полимеризации проводили методом на прямом эффекте. В эксперименте модификацию образцов проводили по прямому методу, согласно которому облучение ионами гелия образцов проходило в присутствии смеси мономерного раствора стирола и толуола.

При облучении ПВДФ преобладающим процессом является сшивание. При радикальных реакциях передачи цепи появляется разнообразная реакционная способность связей С-Н в ПВДФ. «Прививка» по радикальному механизму протекает с образованием макрорадикалов ПВДФ, к которым при последующей полимеризации присоединяются боковые цепи другого полимера.

Под влиянием воздействия ИИ на ПВДФ возникает свободный радикал. Этот первичный свободный радикал реагирует с двойной связью невозбужденной молекулы стирола и присоединяется к ней. Далее образуется

новый радикал, способный к дальнейшему взаимодействию с исходными мономерами (реакция роста цепи):



Полученный привитой сополимер называется поливинилиденфторид-*пр*-стирол, где первым в названии указывается мономер, образующий основную полимерную цепь, а вторым – прививаемый мономер.

3.7 Сульфирование привитых образцов

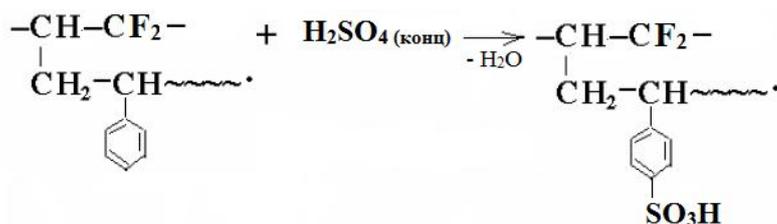


Рисунок 11 – Схематичное представление процесса сульфирования

После проведения процесса прививочной полимеризации пленки извлекали из контейнера, промывали от остатков стирола на поверхности и помещали в термостойкие колбы, заполненные концентрированной H_2SO_4 (78%) для сульфирования. Колбы погружали в водяную баню на 13 часов при температуре 90°C для проведения

при температуре 90°C для проведения процесса сульфирования.

В результате радиационно-привитые мембраны должны содержать полистиролсульфоновую кислоту в боковых цепях:



Сульфирование привитого полистирола придает поверхности пленок ПВДФ способность набухать в воде и гидрофильность.

3.7 Определение характеристик ППМ

3.7.1 Гравиметрический метод

По результатам гравиметрического анализа – по увеличению массы после реакции рассчитывали степень прививочной сополимеризации (Q_{np}) двух мономеров:

$$Q_{np} = \frac{m_n - m_0}{m_0} \cdot 100\%, \quad (9)$$

где m_0 и m_n – масса образца до и после “прививки” соответственно.

Влагоемкость синтезированной мембраной Q_s рассчитывали по увеличению массы после выдерживания образца в деионизированной воде в течение 24 ч при комнатной температуре удаления избытка жидкости с поверхности бумажным фильтром:

$$Q_s = \frac{m_s - m_c}{m_c} \cdot 100\%, \quad (10)$$

где m_c и m_s – масса сухого образца и после водопоглощения соответственно.

Степень сульфирования мономера определяли методом взвешивания по формуле:

$$Q_c = \frac{m_c - m_n}{m_n} \cdot 100\%, \quad (11)$$

где m_c и m_n – вес образца после и до сульфирования соответственно.

3.7.2 Измерение краевого угла смачивания водой

Характеристикой гидрофильности (гидрофобности) поверхности мембран является краевой угол смачивания (θ).

Краевой угол находили гониометрическим методом [35], который заключается в проектировании капли воды на экран, нанесенной на

исследуемую поверхность и измерении ее высоты и радиуса по проекции капли. Для измерений использовали свежеперегнанную дистиллированную воду. Для расчета величины краевого угла в случае $\theta < 90^\circ$ применяли формулу 12, в случае $\theta > 90^\circ$ использовали формулу 13:

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{2 \cdot r \cdot h}{r^2 - h^2}, \quad (12)$$

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{\sqrt{2 \cdot h \cdot r - h^2}}{r - h}, \quad (13)$$

где r – радиус капли;

h – высота капли.

Погрешность измерений краевого угла смачивания данным методом не превышает 5%.

3.7.3 Трибологические исследования

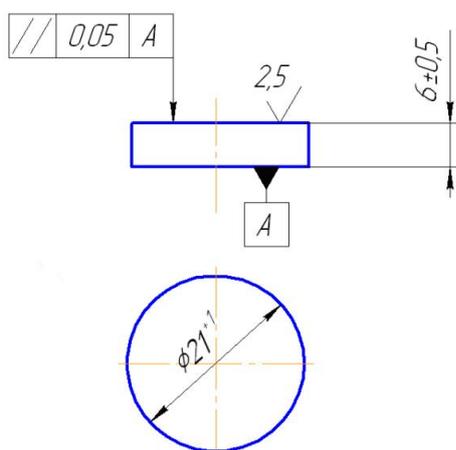


Рисунок 12 – Образцы-цилиндры для проведения трибологических испытаний

Для полимерных материалов характерны износостойкость, интенсивность износа и коэффициент трения в различных температурных условиях.

Измерения по определению таких данных проводили на высокотемпературном трибометре (PC-Operated High Temperature Tribometer ТНТ-S-АХ0000) по методике «Шар на диске». Методика тестирования соответствует ASTM G99 and DIN 50324.

Исследуемый образец закрепляли на вращающемся диске. Зафиксированный нагревающий элемент позволяет вращающемуся диску нагреваться до температуры 800°C .

Коэффициент трения определяли во время теста путем измерения прогиба эластичного рычага. Для определения трибологических характеристик использовались цилиндрические образцы, параметры которых приведены на рисунке 12.

Трибологические испытания проводились в режиме сухого трения при комнатной температуре со скоростью скольжения 2,5 см/с, нормальная нагрузка в контакте составила 1 Н. При проведении испытаний реализована следующая схема нагружения: вращающийся диск из исследуемого материала + контртело в виде неподвижного цилиндра, изготовленного из стали марки ШХ15.

3.8 Определение физико-химических свойств мембран

3.8.1 Измерение обменной емкости ППМ

Обменная емкость мембраны определяется числом миллиграмм-эквивалентов противоиона, отнесенным к единице массы отмытой от адсорбированных веществ и высушенной мембраны в Н- или ОН-форме.

Расчет обменной емкости результата OE (мг-экв/г) показывает число обменных протонов на единицу массы сухой мембраны в Н⁺-форме. Расчет проводили учитывая результаты обратного титрования в насыщенном растворе NaCl с использованием автоматического титратора «Mettler Toledo».

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

OE находили по формуле:

$$OE = \frac{(0,1 \cdot V_{NaOH})}{m_{сух}} \quad (14)$$

где V_{NaOH} – объем оттитрованного 0,1 М раствора NaOH;

$m_{сух}$ – масса сухой мембраны в Н⁺-форме.

3.8.2 Измерение проводимости образцов

Для исследования проводимости синтезированной матрицы ПВДФ проводили методом импедансометрии с помощью электрохимической рабочей станции ZIVE SP2. Для измерения общего сопротивления (импеданса), образец мембраны размерами 20x20x1 мм перед измерением помещали на 24 часа в

деионизованную воду при комнатной температуре. Затем воду с поверхности удаляли. Затем исследуемый материал размещали в измерительную ячейку, при наложении на электроды ячейки переменного синусоидального напряжения.

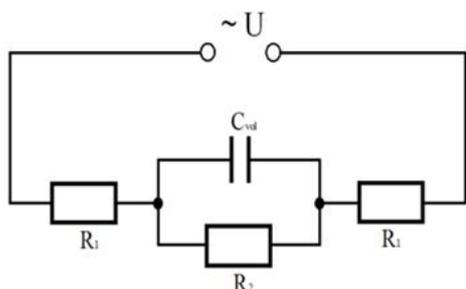


Рисунок 12 – Эквивалентная электрическая схема измерительной ячейки

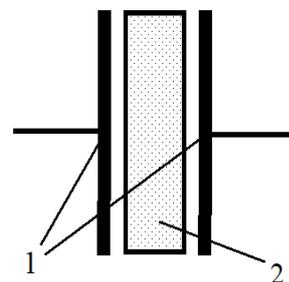


Рисунок 13 – Схема плоского конденсатора: 1 – электроды, 2 – электролит

При наложении переменного напряжения ток, возникающий в ячейке, также имеет переменный характер. Увеличение его частоты (скорости изменения направления тока) сопровождается тем, что скорость электродных реакций перехода ионов в атомы и наоборот приближается к нулю. В результате ток, который протекает через ячейку, расходуется только на перезарядку двойного электрического слоя, который образуется на границе электрод/электролит. В системе таким образом, возникает емкостная составляющая. Эквивалентная электрическая схема измерительной ячейки при использовании тока высокой частоты приведена на рисунке 12. Электрохимическая ячейка представляет собой простой плоский конденсатор (рисунок 13), в котором проводимость исследуемого электролита определяется величиной его активного сопротивления R , зашунтированного объемной емкостью, образованной двойными электрическими слоями. Поскольку импеданс электролита представляет собой параллельное соединение емкости и активного сопротивления, его значения можно рассчитать по формуле (15). Найденная из уравнения (15) величина адмиттанса Y характеризует проводимость исследуемого материала.

Y находили по формуле

$$Y = \frac{1}{R} + j \cdot C \cdot \omega \quad (15)$$

где Y – адмиттанс;

R – активное сопротивление электролита;

C – емкость;

ω – переменный ток;

j – комплексное число с учетом сдвига фаз между переменным напряжением и током ($j = \sqrt{-1}$).

Полное сопротивление определяет проходящий ток через мембрану, а величина проводимости будет обратно пропорциональна сопротивлению.

4 РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОВЕДЕННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

4.1 Модификация ПВДФ мембраны и сульфирование привитых образцов

Важными характеристиками ПППМ являются обменная емкость и влагоемкость. В работе решалась задача определения влияния на эти параметры экспериментальных условий. При проведении РПП стирола из общего с толуолом раствора на полимерную подложку, смогли осуществить “прививку” стирола из раствора этого мономера. Решающее значение на степень прививочной сополимеризации мономера имеет соотношение мономеров в растворе. Раньше было установлено в [36], что соотношение мономеров стирола и толуола в прививающем растворе (1:1) является подходящим для получения композитов с большими степенями “прививки” стирола на основе ПВДФ. Проводя сополимеризацию при таком соотношении мономеров в растворе на ПВДФ, степень “прививки” реакции после облучения (поглощенная доза 2 МГр) достигала 7%. Более высокое значение Q_{np} (19-20,6 %) получено при увеличении содержания стирола в растворе (стирол:толуол = 2:1). Поэтому все последующие эксперименты проводились при таком соотношении мономеров.

Воздействиена степень прививочной сополимеризации мономера на ПВДФ поглощенной дозы (0,583-5,82МГр) иллюстрирует рисунок 13. Рассматривая прививочные кривые на рисунке, обозначим, что начальная скорость прививочного процесса ($\Delta Q_{np}/t$) и значения Q_{np} выхода на плато увеличиваются с ростом поглощенной дозы. К примеру, значения Q_{np} выхода на плато пленок достигают 19% при поглощенной дозе 0,583 МГр; эти значения в 2,5 раза выше для пленок с поглощенной дозой 3,492 МГр; Q_{np} пленок с поглощенной дозой 5,82 МГр при выбранных экспериментальных условиях не достигают плато.

Такое влияние поглощенной дозы на прививочный процесс показывает, что с увеличением поглощенной дозы возрастает число активных центров, способных инициировать прививочную полимеризацию.

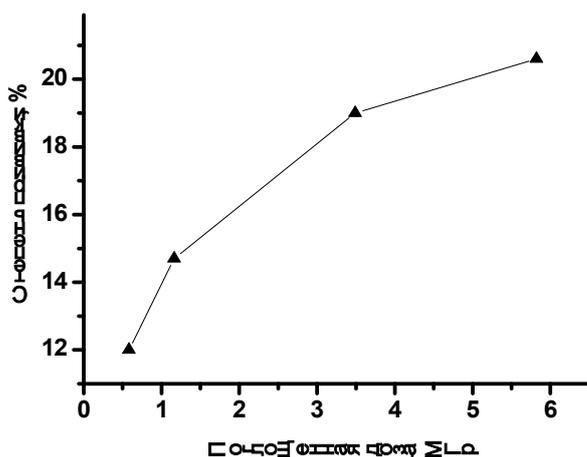


Рисунок 13 – Зависимость степени прививки от поглощенной дозы

Это в свою очередь приводит как к увеличению скорости “прививки”, так и к повышению значений Q_{np} выхода на плато.

Однако, увеличение поглощенной дозы наряду с возрастанием центров прививочной сополимеризации приводит к увеличению центров, инициирующих побочные реакции гомополимеризации и сополимери-

зации мономеров в растворе. Результатом этих реакций является повышение вязкости реакционного раствора и понижение концентрации мономеров в растворе, особенно в приповерхностных участках, что способствует к снижению степени прививочной сополимеризации.

В данной работе реакция прививочной сополимеризации мономера стирола на ПВДФ с поглощенной дозой 5,82 МГр сопровождалась быстрым увеличением вязкости реакционного раствора. Повышение вязкости также отмечалось и при поглощенной дозе 3,492 МГр, но на более поздних этапах процесса. Отметим также, что огромным преимуществом РПП на прямом эффекте является одностадийный процесс облучения и «прививки» образцов.

Следует также отметить, что главными характеристиками ПОМ являются водопоглощение и обменная емкость. Вода нужна для диссоциации сульфокислотных групп и транспорта протонов. Результаты проведенных исследований показаны на рисунке и указывают на то, что влагоемкость действительно линейно возрастает с увеличением степени сульфирования из-за увеличения гидрофильности мембраны.

Число обменных протонов, относящихся сульфокислотным группам, было найдено методом обратного титрования в насыщенном растворе NaCl. ОЕ (плотность сульфонатных групп) синтезированных мембран со средними значениями плотности “прививки” (19–20,6 %) составляют 1,173 и 1,137

мг-экв/г (таблица 4). Если сравнить *ОЕ* промышленной мембраны Nafion 115 (0,9–1,0 мг-экв/г) [37-39], то у синтезированных мембран это значение выше.

Таким образом, в результате РПП двух мономерного (стирол-толуольного) раствора на полимерную пленку ПВДФ были синтезированы мембраны, содержащие сульфокислотные группы.

Таблица 4 – Характеристика образцов

№	Привес стирола, %	Степень сульфирования, %	Краевой угол смачивания, град	Обменная емкость, мг-экв/г	Время облучения, сек	Доза облучения, МГр
1	12	19	92	0,7	30	0,583
2	14,7	28	92	0,72	60	1,164
3	19	50,5	87	1,173	180	3,492
4	20,6	48,4	85	1,137	300	5,82

4.2 Инфракрасная и ультрафиолетовая спектроскопия образцов

Промежуточным этапом перед сульфированием было исследовать образцы на инфракрасную и ультрафиолетовую спектроскопию. Анализ ИК-спектров образцов дают качественную оценку проведенной РПП.

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

Прививочная сополимеризация стирол-толуольного раствора на подложку ПВДФ была подтверждена данными ИК спектроскопии (Nicolet 5700). На рисунке 14 представлены ИК-спектры немодифицированной ПВДФ, а также ПВДФ с привитыми цепями стирола, $Q_{пр} = 19\%$, сульфированного привитого ПВДФ.

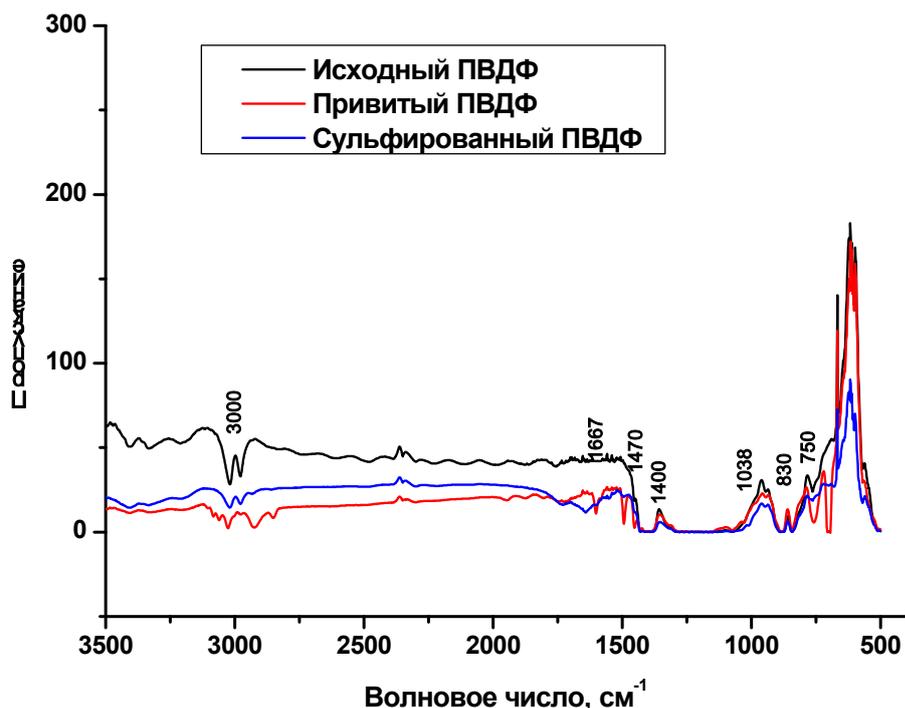


Рисунок 14 – Фурье-ИК спектры образцов

В спектре исходного ПВДФ наблюдается небольшая полоса поглощения при $1400\text{-}1000\text{ см}^{-1}$, которая отражает колебания группы C-F.

ИК-спектр полистирола имеет интенсивные и широкие полосы при 750 и 700 см^{-1} , несколько полос средней и малой интенсивности в области 1667 и 1470 см^{-1} , а также 1250 и 830 см^{-1} . Полосы поглощения в области $3100\text{...}3000\text{ см}^{-1}$ характеризуют полосы валентных колебаний HC-связей, находящихся во фрагментах ароматических колец.

Спектры очень напоминают спектры поли(стиролсульфоната) натрия, показанные в статье [40], где указываются волновые числа характеристичных полос поглощения CCH. Согласно результатам, представленные в [40], пик 1038 см^{-1} соответствует к колебаниям SO_3 -группы, полоса поглощения при 798 см^{-1} может быть отнесена к водородной связи OH...O [41]; пик 1010 см^{-1} показывает плоскостные скелетные колебания бензольного кольца; пик 840 см^{-1} отражает внеплоскостные деформационные колебания дизамещенного бензольного кольца в параположении.

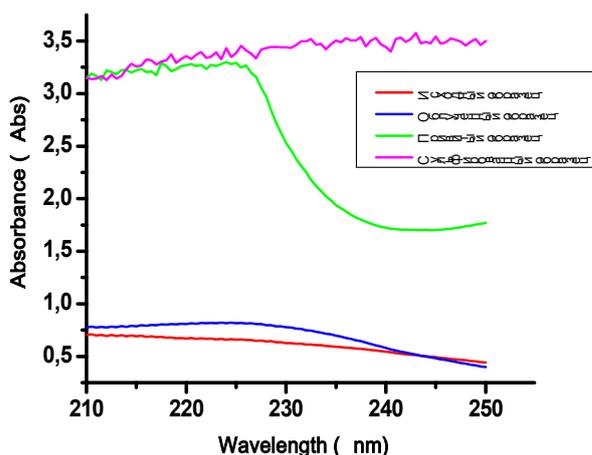


Рисунок 15 – Кривые светопоглощения в УФ-области спектра пленками

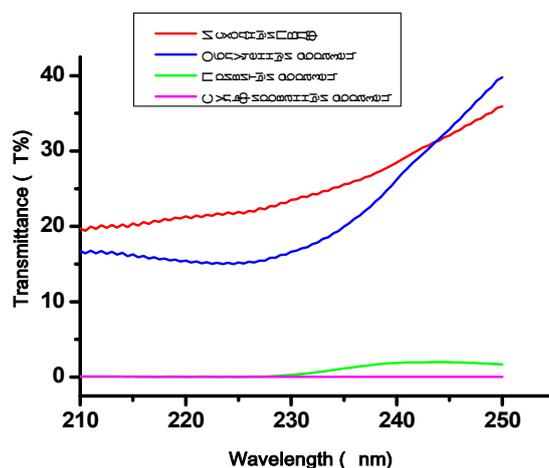


Рисунок 16– Кривые светопропуска в УФ-области спектра пленками

4.3 АСМ и метод POP

Для получения трехмерного рельефа поверхности исходной и модифицированной пленки использовался атомно-силовой микроскоп NTEGRA Spectra (НТ-МДТ, Россия). Работу с АСМ проводилось при полуконтактном режиме. Колебание кантилевера с помощью пьезокристалла составляла ~ 2 нм, превышающей расстояние между зондом и поверхностью. Наглядное трёхмерное изображение поверхности исходной и модифицированных образцов приведены на рисунке 17.

Методом резерфордовского обратного рассеяния (POP) были исследованы образцы исходной полимерной матрицы ПВДФ и сульфированной. На рисунке 18 представлены энергетические спектры ионов гелия-4, обратно рассеянных от поверхности исследуемых образцов.

Из рисунка 18 видно, что спектр под номером 1- исходный, в нем нет серы. Напротив же, в энергетическом спектре под номером 2 появился спектр от серы. Метод POP позволяет определять элементный состав вещества и примесей, а также профили распределения элементов по глубине. В методе каждый элемент имеет свое место на энергетической шкале, согласно кинематическому фактору и как следует из графика элемент сера – равномерно

распределяется при сульфировании радиационно-привитого полимера ПВДФ, облученного гелием.

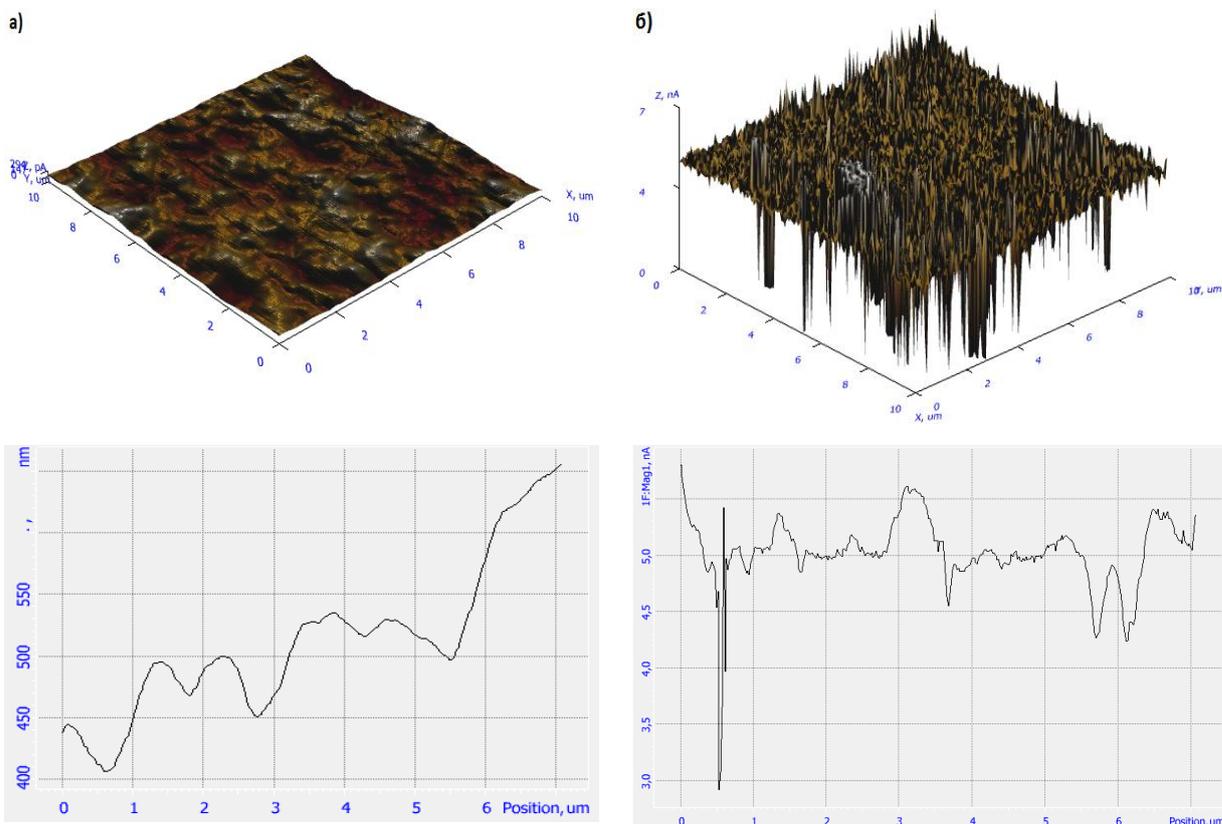


Рисунок 17 – Рельеф поверхности а) исходного образца; б) образца № 1

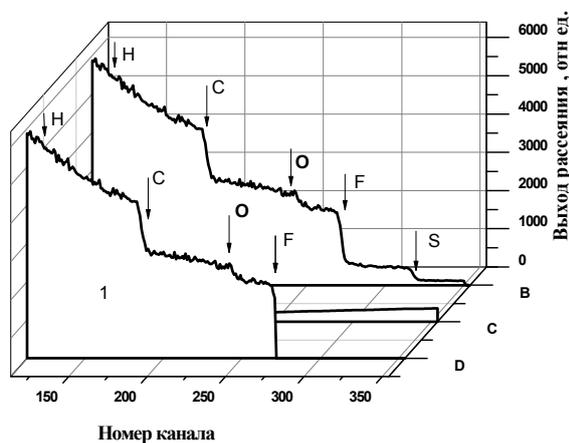


Рисунок 18 – Энергетические спектры РОР: 1- исходный полимер ПВДФ, 2- сульфированный полимер ПВДФ

Профиль распределения серы в образце пленки приведенный на рисунке, показывает, что по крайней мере в пределах исследованной глубины (1,8 мкм) распределение серы равномерное.

4.4 Микроэлектронный анализ

Исследования распределения привитого ПС и сульфогруппы по сечению образца проводили методом сканирующей микроскопии на Hitachi S-3400N (“Hitachi”, Япония). Электронно-микроскопические исследования выполняли на поперечных срезах и внешней поверхности привитого полимера. Методика приготовления срезов не отличалась от описанной ранее [42].

На рисунке 19 представлена микрофотография поперечного среза исходной ПВДФ пленки и привитого полимера ПС–ПВДФ. Видно, что привитая пленка отличается от исходной пленки. Исходный образец демонстрирует достаточную однородность образца, однако видны и выпуклости, при большем увеличении это заметнее. Видно что, полученная полимерная матрица в сравнении с исходным образцом заметно изменила морфологию, обрела зернистость поверхности после РПП, а также можно наблюдать разницу в толщине пленок.

Изменение концентрации элементов на различных стадиях модифицирования приведено в таблице 5.

Таблица 5 –Содержание элементов в различных частях профиля ($\Delta p = 73\%$ измерения в “точках”)

Элемент	Содержание элементов, ат./мас. %
Исходный ПВДФ	
C	66,39/55,57
O	2,3/2,56
F	31,03/41,09
Привитый ПВДФ	
C	81,50/73,95
O	5,27/6,37
F	12,76/18,32
Сульфированный ПВДФ	
C	62,47/49,76
O	9,86/10,46
F	22,86/28,8
S	11,15/17,53

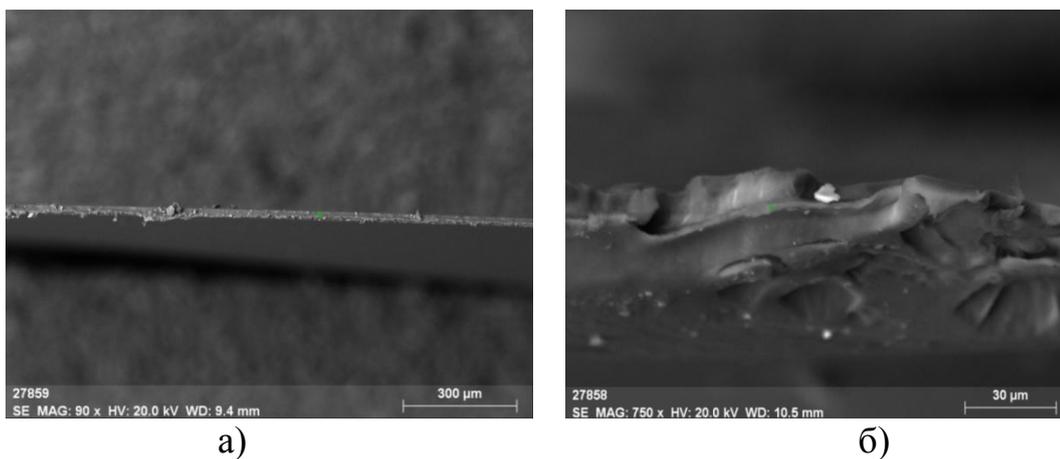


Рисунок 19 – Электронные микрофотографии поперечного скола (а) исходного и (б) привитого ПВДФ

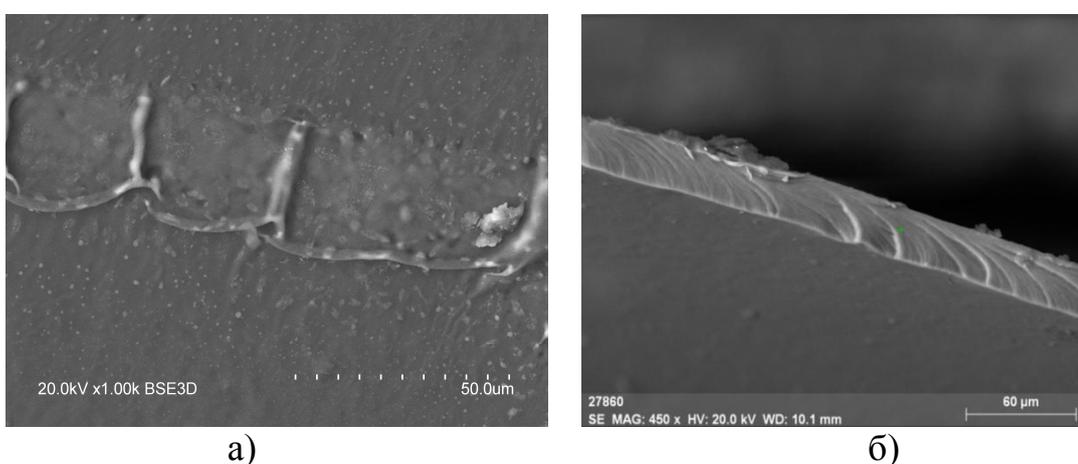


Рисунок 20 – Электронные микрофотографии поверхности (а) и поперечного скола (б) сульфированного ПВДФ-ПС

Известно [43], что концентрированная серная кислота является эффективным сульфорирующим агентом ароматических соединений. Тот факт [44], что в принятых условиях происходит сульфирование только фенильных групп ПС с образованием сульфокислотных групп и в незначительном количестве сульфоновых мостиков между фенильными группами, а сульфирования ПВДФ практически не наблюдается. Предварительными исследованиями было показано, что серная кислота проникает внутрь ПВДФ и привитого ПС в течение длительного промежутка времени. Эксперименты по десорбции кислоты показали, что серная кислота в матрице привитого полимера находится в связанной и свободной форме. Из этого следует, что для проведения количественного анализа распределения привитого ПС по сечению

материала обязательной стадией является отмывка образца после сульфирования от растворенной в нем серной кислоты.

4.5 Поверхностные свойства модифицированных мембран

Повышение смачиваемости сульфированных мембран происходит в результате увеличения шероховатости их поверхности и образования полярных функциональных групп. Исходная пленка обладает ярко выраженными гидрофобными свойствами – величина θ составляет 120°C . Поверхностный слой содержит углеводородные сегменты, которые и обуславливают низкую смачиваемость. Повышение смачиваемости поверхности способствует переносу молекул воды. В ходе проведения эксперимента выяснили, что трековая ПВДФ мембрана не проницаема для воды. Подобное поведение объясняется характерным для гидрофобных материалов отсутствием взаимодействий мембрана-вода, что приводит к более сильному межфазному поверхностному натяжению. Молекулы воды в этом случае образуют кластеры друг с другом [45], а не смачивают поверхность мембраны. Повышение гидрофильности введением в мембрану сульфогруппы, противодействуя к связыванию воды, способствует переносу воды через мембрану. Экспериментальные данные показывают, что сульфированные мембраны становятся водопроницаемыми (таблица 4).

Временные зависимости коэффициента трения для образцов на основе ПВДФ приведены на рисунке 21. Для исходного ПВДФ (рисунок 21, а) на начальном участке наблюдается существенное снижение коэффициента трения. Этот участок отвечает этапу приработки контактирующих поверхностей, на нем происходит сглаживание механических неоднородностей поверхности экспериментального образца, залечивание существующих на его поверхности дефектов. На последующем этапе значение коэффициента трения стабилизируется, наблюдается его незначительный рост. Характер кривой указывает на стабильный характер работы трибосопряжения. Для модифицированных образцов зависимости носят иной характер. На этапе

приработки, в отличие от исходного ПВДФ, здесь наблюдается рост коэффициента трения, что связано с особенностями формирования контактной поверхности. На последующем этапе коэффициент трения стабилизируется, работа сопряжения носит достаточно стабильный характер (рисунок 21 б, в). Следует отметить, что в отличие от исходного ПВДФ, коэффициент трения при длительной продолжительности работы остается неизменным, возможно, это связано с тем, что для модифицированных образцов адгезионная составляющая работы трибосопряжения не так сильно проявляет себя, как для чистого полимера.

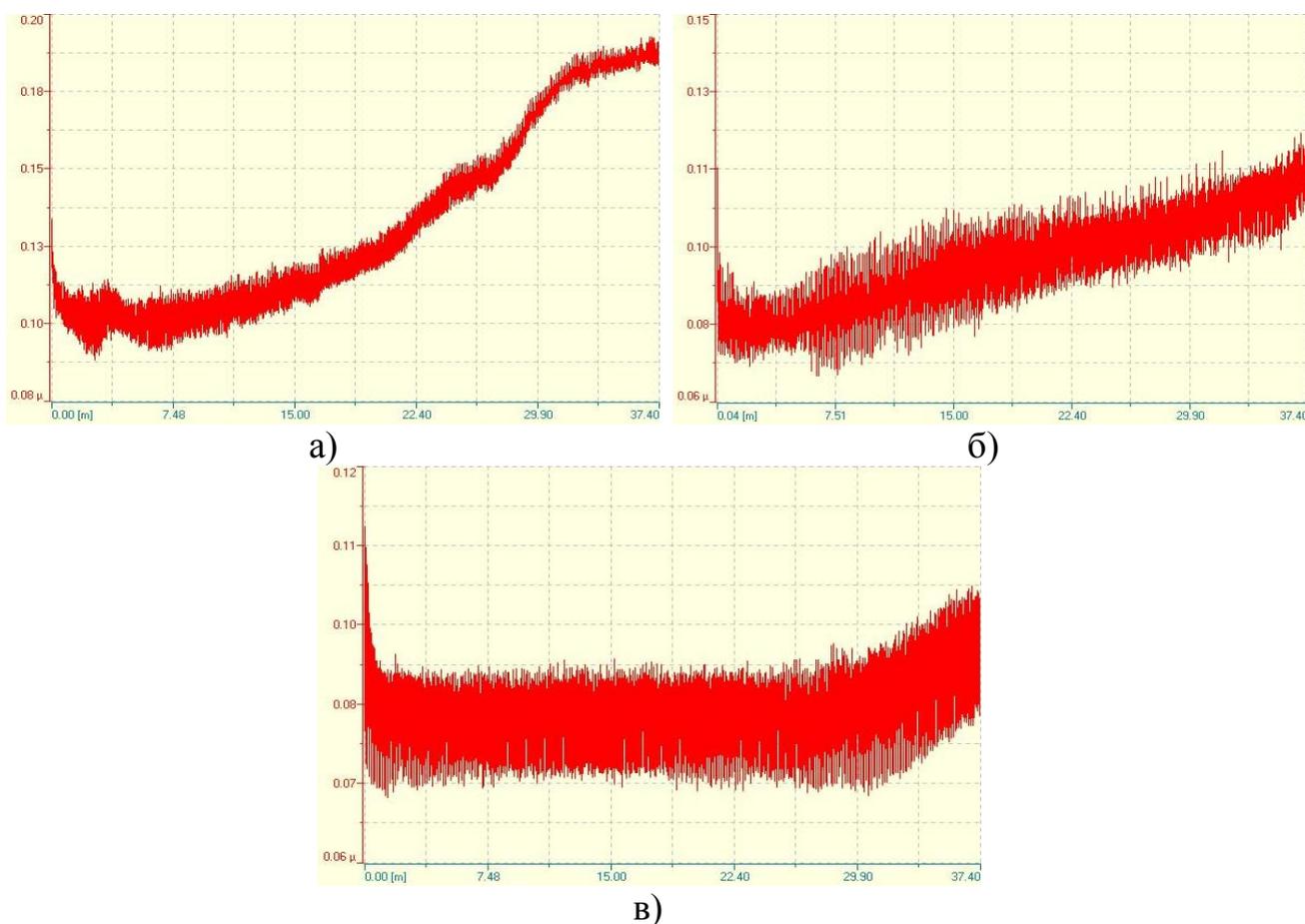


Рисунок 21 – Временные зависимости коэффициента трения для а) исходного ПВДФ, б) привитого ПВДФ, в) сульфированного ПВДФ

4.6 Проводимость сульфированной ПВДФ

Исследование процесса электропроводности в мембранах, было проведено методом электрохимической импедансной спектроскопии.

Экспериментальные данные измерения частотных спектров для исследуемых мембран, полученные с помощью данного метода, представлены в виде зависимостей действительной и мнимой части адмиттанса от частоты (рисунок 24). Можно видеть, что для мембраны Нафион и сульфированных мембран, наблюдается значительное возрастание сопротивления. Значение сопротивления сульфированной ПВДФ мембраны сравнимо с Нафионом, и это обстоятельство говорит о хорошей результативности радиационно-химической обработки полимера ПВДФ.

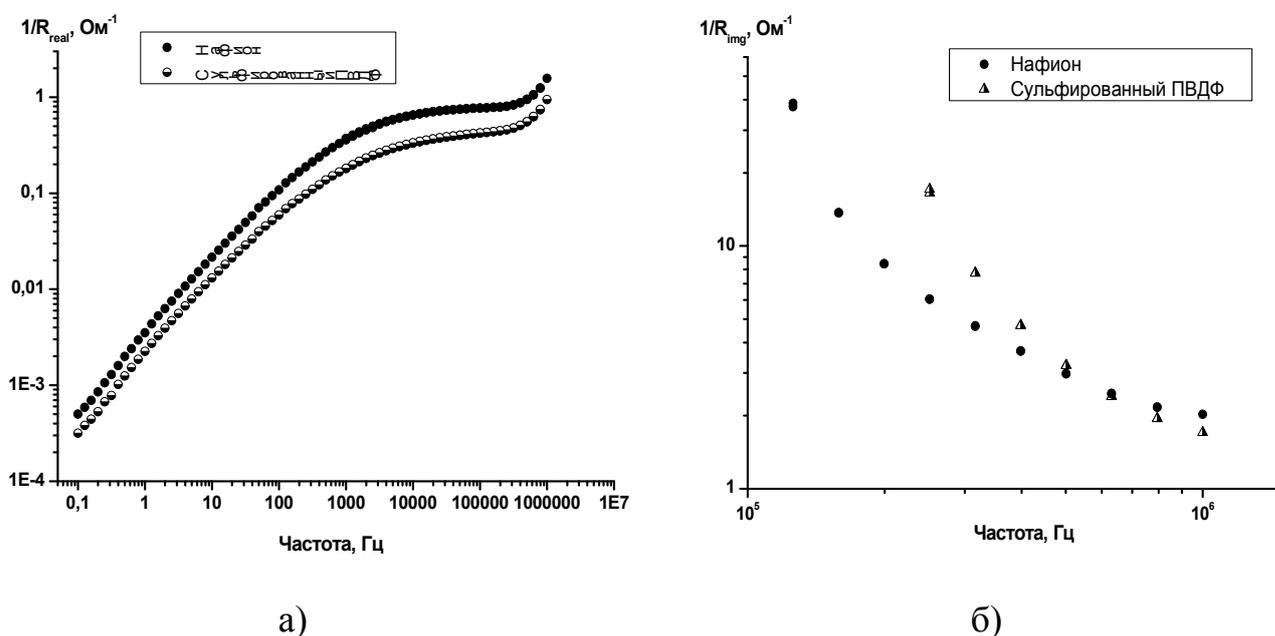


Рисунок 24 – Зависимости действительной (а) и мнимой (б) части адмиттанса от частоты для Нафиона и сульфированных мембран

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

Таблица 21 – Основные элементы производственного процесса, формирующие опасные и вредные факторы

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

6.2 Обоснование 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 28.

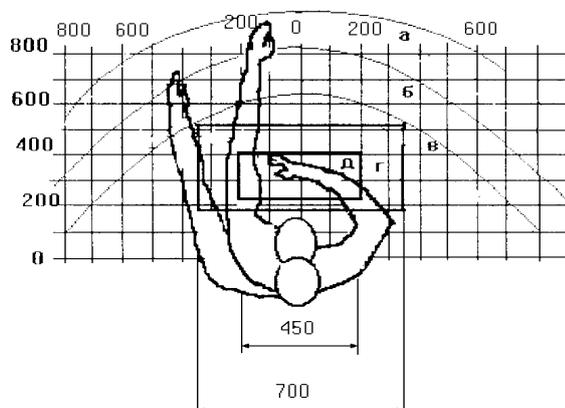


Рисунок 28 – Зоны досягаемости рук в горизонтальной плоскости: а – зона максимальной досягаемости рук; б – зона досягаемости пальцев при вытянутой

руке; в – зона легкой досягаемости ладони; г – оптимальное пространство для грубой ручной работы; д – оптимальное пространство для тонкой ручной работы.

Оптимальное размещение предметов труда и документации в зонах досягаемости рук:

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

При проектировании письменного стола должны быть учтены следующие требования.

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

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

Монитор должен быть расположен на уровне глаз оператора на расстоянии 500-600 мм. Согласно нормам угол наблюдения в горизонтальной плоскости должен быть не более 45° к нормали экрана. Лучше если угол обзора

будет составлять 30°. Кроме того должна быть возможность выбирать уровень контрастности и яркости изображения на экране.

Должна предусматриваться возможность регулирования экрана:

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

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

При однообразной умственной работе, требующей значительного нервного напряжения и большого сосредоточения, рекомендуется выбирать неяркие, малоконтрастные цветочные оттенки, которые не рассеивают внимание (малонасыщенные оттенки холодного зеленого или голубого цветов). При работе, требующей интенсивной умственной или физической напряженности, рекомендуются оттенки тёплых тонов, которые возбуждают активность человека.

6.2.3 Условия безопасной работы

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

Воздух рабочей зоны (микроклимат) производственных помещений определяют следующие параметры: температура, относительная влажность, скорость движения воздуха. Оптимальные и допустимые значения характеристик микроклимата устанавливаются в соответствии с [46] и приведены в таблице 22.

Таблица 22 – Оптимальные и допустимые параметры микроклимата

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

К мероприятиям по оздоровлению воздушной среды в производственном помещении относятся: правильная организация вентиляции и кондиционирования воздуха, отопление помещений. Вентиляция может осуществляться естественным и механическим путём. В помещение должны подаваться следующие объёмы наружного воздуха: при объёме помещения до 20 м³ на человека – не менее 30 м³ в час на человека; при объёме помещения более 40 м³ на человека и отсутствии выделения вредных веществ допускается естественная вентиляция.

Система отопления должна обеспечивать достаточное, постоянное и равномерное нагревание воздуха. В помещениях с повышенными требованиями к чистоте воздуха должно использоваться водяное отопление. Параметры микроклимата в используемой лаборатории регулируются системой центрального отопления, и имеют следующие значения: влажность – 40%, скорость движения воздуха – 0,1 м/с, температура летом – 20-25 С, зимой – 13-15°С.

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

Экран и системные блоки производят электромагнитное излучение. Основная его часть происходит от системного блока и видеокабеля. Согласно [46] 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 мкбэр/час. По нормам [46] конструкция ЭВМ должна обеспечивать мощность экспозиционной дозы рентгеновского излучения в любой точке на расстоянии 0,05 м от экрана не более 100 мкР/час.

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

6.3 Химическая безопасность

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 по [47].

Приведем предельно допустимые концентрации (ПДК) некоторых химических веществ в воздухе помещения в таблице 23:

Таблица 23 – ПДК химических веществ

Наименование веществ	ПДК р.з., мг/м ³
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. Наклонять большую бутылку с КК следует приподняв ее с пола вдвоем;

- 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 небыющую 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.

К работе на циклотронной установке допускаются лица:

- не моложе 18 лет;
- прошедшие инструктаж по охране труда на конкретном рабочем месте по данной инструкции;
- прошедшие мед освидетельствование;
- прошедшие курс обучения по принципам работы с вычислительной техникой, специальное обучение по работе на персональном компьютере с использованием необходимого для работы программного обеспечения.

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.

Организационные мероприятия, проводимые перед началом работы:

- 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;
- проведение первичного инструктажа на рабочем месте научным руководителем.

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;
- после окончания работы рабочее место должно быть прибрано и дезактивировано до допустимых величин;
- 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 разряжением и с дальнейшим нагреванием при помощи вакуумной установки КВО и вакуумного термошкафа АКТАН ВТШ-К24-250. Для придания протон-проводящих свойств модифицированные образцы подвергали реакции сульфирования при 90⁰С на циркуляционном термостате LOIP LT-100. Просульфированные образцы в дальнейшем подвергали измерению проводимости на системе тестирования топливного элемента.

Правила работы с электрическими приборами в лаборатории:

- Нельзя переносить с места на место включенные в электросеть приборы, а также ремонтировать электрооборудование, находящиеся под током.
- В случае перерыва в подаче тока все электроприборы следует немедленно выключить.
- При работе с легковоспламеняющимися жидкостями (стирол, толуол) допускается применять электронагревательные приборы только с закрытой спиралью с асбестовым покрытием.
- Все электронагревательные приборы должны быть размещены на термоизоляционном материале – асбестовом покрытии, керамических плитках и т.д.

Основными техническими средствами защиты являются защитное заземление и защитное отключение.

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

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

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

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

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

6.6 Пожарная и взрывная безопасность

Согласно 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 эл. 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 29.

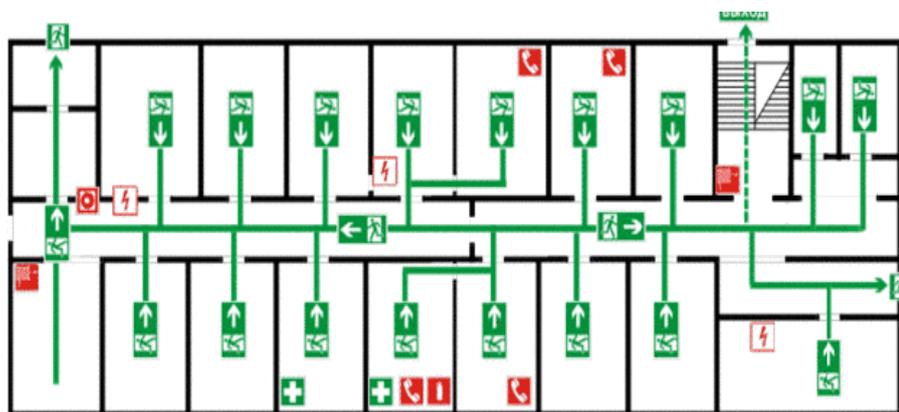


Рисунок 29 – План эвакуации

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;

- запрещается в лаборатории оставлять без присмотра включенные приборы и оборудование.

ВЫВОДЫ

- Получены экспериментальные образцы протон-проводящих мембран путем радиационно-прививочной полимеризации пленок ПВДФ сульфированным полистиролом;
- Установлено влияние полимерных наполнителей на транспортные и физико-химические свойства модифицированных мембран;
- Исследовано влияние дозы облучения ионов при прямом способе реакции на степень прививки;
- Исследованы поверхностные, электрохимические свойства, а также микроструктуры модифицированных мембран;
- Проведены сравнительные измерения проводимости модифицированных образцов;
- Создана модель технологического процесса получения протон-проводящих мембран.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении следует отметить, что результаты представленные в работе позволяют рассматривать радиационно-прививочную полимеризацию при облучении ионами гелия, как принципиальную возможность получения предельной прививки мономера стирола в образцах фторполимера ПВДФ с толщинами от 10 до 180 мкм. Закрепленный таким образом мономер стирола в полимере, являющийся допантом, при последующем сульфировании придает полимерной матрице протонпроводящие свойства. Следует также отметить, что изменяя энергию ионов при облучении, можно создать регулируемый по глубине и толщине слой со свободными радикалами.

Это позволяет рассматривать протон-проводящие мембраны в качестве материалов будущего, создание которых особенно актуально для развития наукоемких направлений, связанных с разработкой новых источников энергии, высокочувствительных сенсоров и т.д. А это напрямую связано с решением сложнейшей задачи, приобретающей в последние годы все большее значение, – защиты окружающей среды.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

1. «Радиационно-химическая модификация фторсодержащего полимера «ФТОРОПЛАСТ-2М» для придания протонопроводящих свойств» // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник трудов XII Международной конференция студентов и молодых ученых (Томск, 21–24 апреля 2015 г.) / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2015. – С. 962.

2. «Радиационно–химическая и термическая прививка тонких пленок ПВДФ для функциональной мембраны» // Ресурсоэффективным технологиям – энергию и энтузиазм молодых: сборник научных трудов VI Всероссийской конференции; Национальный исследовательский Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 22-24 апреля 2015 – С. 179.

3. «Radio-chemical of fluorine-containing polymer “TEFLON-2M” for giving proton conducting properties» // Ресурсоэффективным технологиям – энергию и энтузиазм молодых: сборник научных трудов VI Всероссийской конференции; Национальный исследовательский Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 22-24 апреля 2015 – С.540.

4. «Влияние облучения на формирование свободных радикалов на фторсодержащие полимерные пленки ПВДФ» // Функциональные материалы: разработка, исследование, применение: сборник тезисов докладов III Всероссийского конкурса научных докладов студентов, 26–27 мая 2015 г. / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2015. – С. 55.

5. «Creating of a proton-conducting membrane of radio-chemical modification of PVDF film» // International conference Ion transport in organic and inorganic membranes: Conference Proceedings, Sochi, 25-30 May 2015. –P. 280.

6. «Формирование ассиметричных трековых пор в полимерной матрице, облученных ионом аргона» // Функциональные материалы: разработка,

исследование, применение: сборник тезисов докладов III Всероссийского конкурса научных докладов студентов, 26–27 мая 2015 г. / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2015. – С. 48.

7. «Создание протонопроводящей мембраны радиационно-химической модификацией пленки ПВДФ» // Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине: сборник тезисов докладов VII Международной научно-практической конференции. – Томск, 3-6 июня 2015. – 220 с.

8. «Влияние облучения на формирование свободных радикалов нафторсодержащие полимерные пленки ПВДФ» // Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине: сборник тезисов докладов VII Международной научно-практической конференции. – Томск, 3-6 июня 2015. – С. 221.

9. «Ассиметричные трековые мембраны с контролируемыми параметрами» // Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине: сборник тезисов докладов VII Международной научно-практической конференции. – Томск, 3-6 июня 2015. – С. 216.

10. «Радиационно-химическая и термическая прививка тонких пленок ПВДФ для функциональной мембраны» // Изотопы: технологии, материалы и применение: материалы II Международной научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов, г. Томск, 19-23 октября 2015 г./Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ). – Томск: Изд-во ТПУ, 2015. – С. 62.

11. «Исследование свойств полипропиленовых трековых мембран с тонким слоем полимера, полученных методом электронно-лучевого диспергирования политетрафторэтилена в вакууме» // Изотопы: технологии, материалы и применение: материалы II Международной научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов, г. Томск, 19-23 октября 2015 г. / Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ). – Томск: Изд-во ТПУ, 2015. – С. 64.

12. «Свойства полипропиленовых трековых мембран с тонким полимером, полученным методом электронно-лучевого диспергирования политетрафторэтилена в вакууме слоем» // Альтернативная энергетика и экология: международный научный журнал. – 2015. – № 23. – С. 116-125.

13. «Radiation-Chemical Modification of PVDF Films as a Method of Creating Proton-Conducting Membranes» // Key Engineering Materials: Scientific Journal. – 2016. – Vol. 683: Multifunctional Materials: Development and Application. – P. 193-198

14. «Осаждение наноразмерных пленок полимера методом электронно-лучевого диспергирования политетрафторэтилена в вакууме на поверхность трековой мембраны» // Вакуумная техника, материалы и технология: материалы XI Международной научно-технической конференции (Москва, КВЦ «Сокольники», 2016, 12-14 апреля), – С. 179

15. «Формирование проводимости в фторсодержащих полимерах методом радиационно-прививочной полимеризации» // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник трудов XIII Международной конференция студентов и молодых ученых (Томск, 26–29 апреля 2016 г.) / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2016. – С.151 с.

16. «Радиационно-прививочная полимеризация «ФТОРОПЛАСТ-2М» для формирования проводимости» // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVII Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва, г. Томск, 17-26 мая 2016 г./Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ). – Томск: Изд-во ТПУ, 2016. – С. 540.

17. «Осаждение наноразмерных пленок полимера методом электронно-лучевого диспергирования политетрафторэтилена в вакууме на поверхность трековой мембраны» // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVII Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва, г. Томск, 17-26 мая 2016 г. / Национальный исследовательский

Томский политехнический университет (ТПУ). – Томск: Изд-во ТПУ, 2016. – С. 541.

18. «Влияние ионизирующего излучения высокоэнергетических ионов гелия на процессы формирования протон-проводящих свойств полимерных фторсодержащих функциональных мембран» // Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине: сборник научных трудов VIII Международной научно-практической конференции. – Томск: Изд-во ТПУ, 2016. – С. 262.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. European Commission, EUR 20719 EN, Hydrogen Energy and Fuel Cells. A vision of our future. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 36 pp., ISBN 92-894-5589-6 (2003).
2. Кузык Б.Н. Россия и мир в XXI веке. Ин-т эконом.стратегий / Б.Н. Кузык. – М.: изд-во, 2005. – с 258.
3. Мембраны и нанотехнологии / В.В.Волков, Б.В. Мчедлишвили, В.И. Ролдугин, С.С. Иванчев, А.Б.Ярославцев // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т.3, №11-12. – С.67-99.
4. Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes (PEMs) / M.A. Hickner, H. Ghassemi, Y.S. Kim, B.R. Einsla, J.E. McGrath // Chem. Rev. – 2004. . – Vol. 104. – P. 4587-4612.
5. Ion transport in heterogeneous solid systems / A.V. Yaroslavtsev // Russ. J. Inorganic Chem. – 2000. – Vol. 45. № 3. P. S249-S267.
6. Уваров Н.Ф. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем / Н.Ф. Уваров, В.В. Болдырев// Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 4. – С. 307-329
7. Роко М.К. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / М.К. Роко, Р.С. Уильямс, П. Аливисатос. – М.: Мир, 2002. – 292 с.
8. Пул Ч. Нанотехнологии. Техносфера / Ч. Пул, Ф. Оуэнс. – М.: изд-во, 2004. – 327 с.
9. Шинкаренко В.В. Водородная энергетика будущего и металлы платиновой группы в странах СНГ /. В.В. Шинкаренко, А.А. Евдокимов, В.О. Квитковский. – М.: МИРЭА, 2004. – 273 с.
10. Платиновые металлы и водородная энергетика в странах СНГ / А.С. Сигов [и др.] // – М.:МИРЭА, 2004. – 273 с.
11. Энергия будущего: бестселлер для избранных, или учебное пособие по водородной энергетике для подшефных школ МИРЭА / Московский гос. ин-т радиотехники, электроники и автоматики (технический ун-т), Фак.

кибернетики, Ред. журн. "Драгоценные металлы. Драгоценные камни"; [А.И. Агеев и др.]

12. On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum / W.R. Grove // London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science. – 1839. – Vol. 14. № 3.– P. 127-130-420.

13. Цивадзе А.Ю., Тарасевич М.Р., Андреев В.Н., Богдановская В.А. Перспективы создания низкотемпературных топливных элементов, не содержащих платину. / Рос.хим. ж. об-ва им. Д.И.Менделеева. – 2006. – Т. L, № 6, – С.109–114.

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

15. Добровольский Ю.А. Протонообменные мембраны для водородно-воздушных топливных элементов / Ю.А. Добровольский, Е.В. Волков, А.В. Писарева, Ю.А. Федотов, Д.Ю. Лихачев, А.Л. Русанов // Российский химический журнал. – 2006. – Т 50, № 6 . – С. 95-104.

16. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.dissercat.com/content/poluchenie-i-fiziko-khimicheskie-svoistva-protonoobmennyykh-membran-na-osnove-ftorirovannykh->

17. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=537

18. Иванов В.С. Радиационная химия полимеров: учебное пособие для вузов / В.С. Иванов. – Л.: Химия, 1988. – 320 с.

19. Дюсембекова А.А. Формирование проводимости в фторсодержащих полимерах методом радиационно-прививочной полимеризации / А.А. Дюсембекова, А. Каримов, А.П. Иль // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник трудов XIII Международной конференция студентов и молодых ученых / Том.политехн. ун-т. – Томск, 2016. – 151 с.

20. Пикаев А.К. Радиационная химия и технология на рубеже веков. Современное состояние и перспективы развития. / Химия высоких энергий. – 2001. – Е. 35, № 6. – С.403–426.
21. Кабанов В.Я., Кудрявцев В.Н. Модифицирование полимеров путем радиационной прививочной полимеризации (современное состояние, тенденции развития). / Химия высоких энергий. – 2003. – Т. 37, № 1. – С.3–7.
22. Compagnon P., J.Le Bras. Bull. Soc. Chim France, 11, 553 (1944).
23. The Polymerization of p-Chlorostyrene in the Presence of Polymethylacrylate / R.V. Carlin, N.E. Shakespeare // J. Am. Chem. Soc. – 1946. – Vol. 68, № 5. –P. 876-878.
24. Кабанов В.Я., Фельдман В.И., Ершов Б.Г. и др. Радиационная химия полимеров. / Химия высоких энергий, – 2009, – Т. 43, № 1. – С.5–21.
25. Кузина С.И., Ким И.П., Кирюхин Д.П. и др. Пострадиационная полимеризация тетрафтоэтилена на минеральных подложках при низких температурах. / Химия высоких энергий, – 2008, – Т. 42, № 6. – С.476–484.
26. Милинчук В.К. Радиационная химия // Соросовский образовательный журнал. – 2000. –№ 4. – С. 24.
27. State of Understanding of Nafion / К.А. Mauritz, R.V. Moore // Chem. Rev. – 2004. Vol. 104, №10. – P.4535.
28. Device and Materials Modeling in PEM Fuel Cells / D. Galperin, P.G. Khalatur, A.R. Khokhlov // Topics in Applied Physics. – 2009. – Vol. 113. – P. 453–483.
29. Paddison St.J. Theoretically computed proton diffusion coefficients in hydrated PEEKK membranes / St.J. Paddison, R. Paul, K.D. Kreuer // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2013. – Vol.4. – P. 1151–1157.
30. Proton conduction mechanisms at low degrees of hydration in sulfonic acid-based polymer electrolyte membranes / S.J. Paddison // Annu. Rev. Mater. Res. – 2003. –Vol. 33, –P. 289–319.
31. Зюбина Т.С., Шмыглёва Л.В., Писарев Р.В., Зюбин А.С., Писарев А.В., Добровольский Ю.А. Квантово-химическое моделирование

формирования структуры и протонного переноса в 2-гидроксибензолсульфокислоте, 4-гидрокси-1,3-бензолсульфокилите и 1,3-бензолсульфокислоте. / Изв.АН. Сер.хим., – 2012, – № 8. – С. 1505–1513.

32. Общие сведения о процессе сульфирования [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.ftpl.ru/files/ophs_bav/Sulfirovanie%20\(1-3\).doc](http://www.ftpl.ru/files/ophs_bav/Sulfirovanie%20(1-3).doc)

33. Немец О.Ф. Справочник по ядерной физике / О.Ф. Немец, Ю.В. Гофман. – Киев: Наукова думка, 1975 – с. 250.

34. SRIM [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.srim.org/#SRIM>

35. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. / Пер. с англ. под ред. Ямпольского Ю.П., Дубяги В.П. – М.: Мир, 1999. – 513 с.

36. Дюсембекова А.А. Радиационно-химическая модификация фторсодержащего полимера “ФТОРОПЛАСТ-2М” для придания протонпроводящих свойств / А.А. Дюсембекова, Т.К. Ахметшарипова, А.П. Иль // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник трудов XII Международной конференция студентов и молодых ученых / Том.политехн. ун-т. – Томск, 2015. – 962 с.

37. Preparation and applications of ion exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of polar monomers onto non-polar films / M.M. Nasef, E. S. A. Hegazy // Prog. Polym.Sci . – 2004. –Vol.29, № 6. –P. 499–561.

38. Synthesis and characterisation of sulfonic acid-containing ion exchange membranes based on hydrocarbon and fluorocarbon polymers / J.A. Horsfall, K.V. Lovell // Europ. Polym.J. – 2002. –Vol.38, № 8. – P. 1671–1682.

39. Radiation Grafted Membranes / S.A. Gursel, L. Gubler, B. Gupta, G.G. Scherer // Adv. Polym. Sci. – 2008. – Vol.215. – P. 157–217.

40. NMR and FT-IR studies of sulfonated styrene-based homopolymers and copolymers / J.C. Yang, V.J. Jablonsky, J.W. Mays // Polymer. – 2002. – Vol.43, № 19. – P. 5125–5132.

41. Thermal degradation of poly(acrylic acid) containing copper nitrate / S. Dubibsky, G.S. Grader, G.E. Shter, M.S. Silverstein // Polym. Degrad. Stab. – 2004. – Vol.86, № 1. – P. 171–178.

42. Чалых А.Е. Электронно-зондовый микроанализ в исследовании полимеров / А.Е. Чалых, А.Д. Алиев, А.Е. Рубцов. – М.: Наука, 1990. – 432 с.

43. Васильев А.А. Синтез полимерных нерастворимых сульфокислот (сульфокислотных ионитов) / А.А. Васильев. – Л.: Наука, 1971. – 300 с.

44. Исследование структуры сульфокислотных мембран из полиэтилена с привитым полистиролом / В.И. Семенов, Н.В. Шевлякова, Р.Р. Шифрина, Л.Б. Александрова, В.А. Тверской, А.Н. Праведников // Высокомолек. соедин. Б. – 1983. – Т. 25, № 8. – С. 590.

45. Вода в полимерах / Под ред. С.М. Роуланда. М.: Мир, 1984. – 555 с.

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

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

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Radiation grafting polymerization of fluoropolymer TEFLON-2M for giving a proton conducting properties

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0AM4Б	Дюсембекова Акбота Алибековна		

Консультант кафедры Технической физики:

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

Консультант – лингвист кафедры ИЯ ФТИ:

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

Abstract

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

Introduction

Modern chemical research is increasingly oriented to the solution of environmental problems. Due to anthropogenic activities, the environment is polluted intensively, so there are problems such as ecological safety of production, disposal of waste, including wastewater. Another crucial task is the search and development of new energy sources [1, 2]. The solution to these problems is largely due to the use of membrane materials and solid electrolytes, which are traditionally used for water purification, the manufacture of gas and liquid sensors, as well as various electrochemical devices [3].

A common feature of solid electrolytes is their high ionic conductivity, so they are widely used in electrochemistry, primarily as a thin plate, used in the manufacture of fuel cells. Often these plates have not only low ion conductivity and high gas permeability. These shortcomings deprived of a polymer ion-exchange membrane. Their use in hydrogen energy: the need for humidification and temperature control, causes a chemical degradation of the membrane, etc. [4]. This determines the need for new solid electrolytes and membranes. But the range of suitable materials is not very wide. In recent years, received only a small number of new proton conducting solid electrolyte or membranes, and all of them have the same disadvantages and its properties are inferior to the perfluorinated membranes of type Nafion, designed for completely different purposes (the electrochemical production of chlorine) [3, 4]. That is why more and more attention of researchers is attracted by the synthesis of composite materials with a number of advantages compared to single-phase samples [5, 6].

It should be noted that we are talking about the obtaining of nanocomposites. Change the properties of the composites is caused primarily by phenomena occurring at the phase boundary. The reduction in the average particle size leads to increases the interface surface, and hence to change in properties of materials. That is why work in the field of composite materials with ionic conductivity are directly related to nanomaterials [7, 8].

Purpose – the study of conducting properties of composites based on high-molecular membranes obtained by radiation-grafting polymerization.

Chapter 1 Fuel cells

1.1 Prospects and problems of development of fuel cells

In recent years, many countries conducted a lot of work on hydrogen energy. They belong to priority directions of socio-economic development and they are gaining support from both the state and private business.

Taking into account intensive progress and scale development of hydrogen energy, world civilization in the near future will move to a hydrogen economy. Its tasks include the creation of fuel cells and using hydrogen to produce electrical energy.

We are searching for alternative translation of the most energy-intensive industries, including transportation, hydrogen fuel and electrochemical generators on the basis of fuel cells (FC).

In work on fuel cells and energy installations on their basis annually invested more than 500 million \$ USA. This kind of work is well underway in the USA, Canada and Japan, where work is actively underway on the commercialization of hydrogen energy. Russia has unique achievements in the development of FC. (table 1).

Table 1 – The Main Russian research organisations involved in work on hydrogen energy and fuel cells

1	The Institute of catalysis named after G.K. Boreskov of the Siberian branch of the RAS	Solid-oxide fuel cells, catalysts, fuel processes - device reforming of hydrocarbon fuels	Novosibirsk
2	Institute of high temperature	High-temperature solid-oxide fuel	Ekaterinburg

	electrochemistry, Ural branch of the RAS	cells and devices based on them	
3	Institute of petrochemical synthesis named after A. V. Topchieva of the RAS	Production and purification of hydrogen	Moscow
4	Institute for metal physics and functional materials named after G. V. Kurdyumov of the RAS	The technology of hydrogen storage based on metal hydride systems and nanostructures (fullerenes)	Moscow
5	Institute of microelectronics technology and high purity materials of the RAS	Technology for producing multi-layer porous silicon membranes for fuel cells and silicon catalytic substrate for reforming of hydrocarbon fuels and hydrogen production	Chernogolovka, Moscow region
6	Institute of Organoelement compounds named after A. N. Nesmeyanov of the RAS	Research and development of pilot samples of industrial high temperature FC on the basis of condensation polymers	Moscow
7	Institute of engineering science Ural branch of the RAS	The integrated system of obtain, accumulation, storage and supply of hydrogen	Ekaterinburg
8	The Federal state unitary enterprise Ural electrochemical plant	Electrochemical generators based on alkaline and proton-exchange fuel cells	Novouralsk, Sverdlovsk region
9	Russian Federal nuclear center — all-Russian research Institute of experimental physics (RFNC – ARIEF)	Power plants based on fuel cells with proton-exchange membranes	Sarov, Nizhny Novgorod region
10	Russian Federal nuclear center —all-Russian research Institute of technical physics named after E. I. Zababakhin (RFNC – ARITF)	Power plants based on solid oxide fuel cells	Snezhinsk, Chelyabinsk region
11	Russian research center "Kurchatov Institute"	The obtain, accumulation, storage and supply of hydrogen. Solid-polymer fuel cells	Moscow
12	State scientific center of RF Physics and energy Institute named after A.I. Iepunskii	Solid-oxide fuel cells and energy devices on their basis	Obninsk
13	JSC "Rocket and space Corporation "Energia" S. P. Korolev"	Energy devices based on fuel cells for vehicles and domestic use	Korolev, Moscow region
14	JSC "Special design Bureau of boiler building"	Energy devices based on FC	St. Petersburg

1.2 Basic principles of fuel cells

FC is an electrochemical power source in which is direct conversion of the energy of fuel and oxidant continuously supplied to the electrodes directly into electrical energy, bypassing the inefficient, running with large losses, combustion

processes. Note that there is no conversion of chemical energy of fuel into thermal and mechanical, as in installations is missing, their power efficiency significantly higher than traditional installations and can be up to 90% [9-11].

Chemical reactions in FC take place on special porous electrodes (anode and cathode) activated by palladium (or other platinum group metals). The chemical energy stored in hydrogen and oxygen, effectively converted into electrical energy. Hydrogen is oxidized at the anode and oxygen (or air) is reduced at the cathode (figure 1).

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

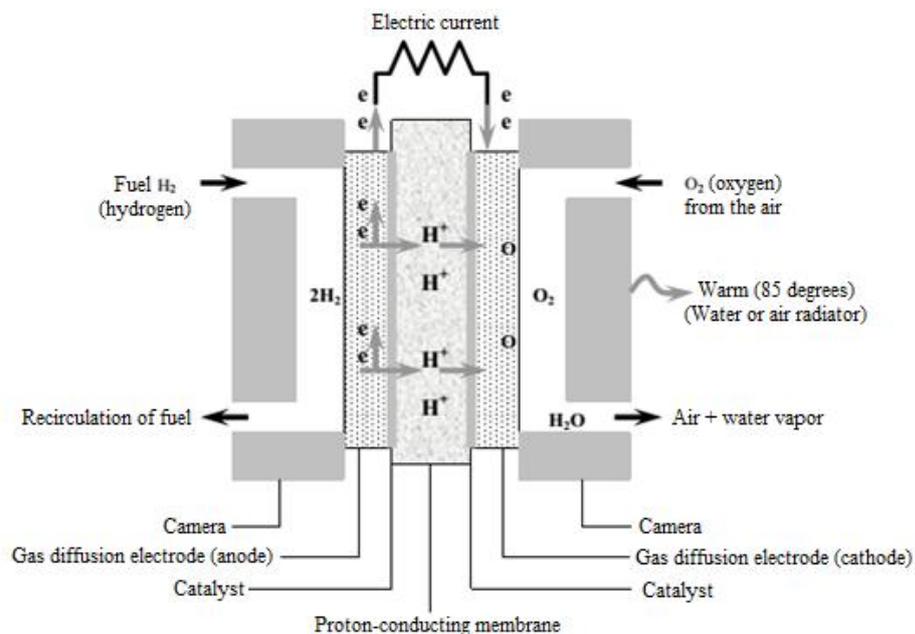


Figure 1 – Principle of operation of a fuel cell

The flow of electrons through an external circuit produces electric current, which is used by various consumers. This is an environmental win: emits water vapor instead of a huge quantity of carbon dioxide generated during operation of traditional thermal power plants. The voltage appearing on a separate FC does not exceed 1,1 volt.

To obtain the required voltage value, fuel cells are connected in series in the battery power, and to obtain the necessary capacity of the battery building block, called an electrochemical generator (ECG) (figure 2) [12].

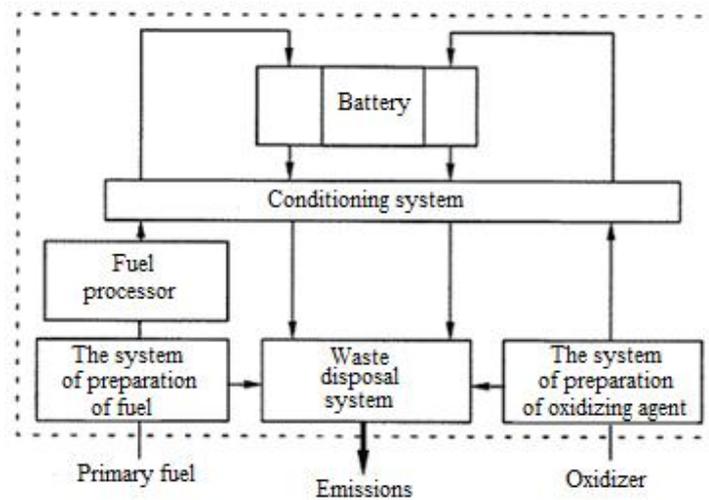


Figure 2 – Scheme of the electrochemical generator.

1.3 Membrane-electrode unit of the fuel cell

The main reactions that form the current in the low-temperature fuel cells are the cathodic reduction of oxygen:



and anodic oxidation of hydrogen:



The main part of any fuel cell is the membrane electrode unit (MEU). In the polymer fuel cells, he is usually represents a proton-conducting membrane, on one side of which is coated with the cathode and the other anode catalysts. The current collector the from the cathodic and anode parties, supply of initial reagents and withdrawal of products of reaction is carried out through the porous gas-diffusive layers made, as a rule, of carbon materials. Catalysts can be applied both on a proton conducting membrane, and on gas-diffusive layers, or on that and another at the same time [13]. To increase the specific surface of the catalyst reducing the consumption of metal is used highly dispersed media (usually carbon black, carbon nano-materials).

1.4 The role of polymer membrane, the membrane characteristics

The role of a polymeric membrane consists in effective division of electrodes for the purpose of prevention of both direct chemical reaction of molecular reagents, and direct electric contact of electrodes, when unhindered transfer proton from the anode on the cathode. Therefore, the membrane should have a maximum conductivity. For use in fuel cells the necessary conductivity at the level of 10^{-1} - 10^{-3} Cm/cm. Considering that work of a fuel cell has to happen in the conditions of considerable fluctuations of temperature both fuel and oxidant it is necessary that effective proton transfer happened under such conditions. So, there was no electric loss of the electronic conductivity should be minimal (at least 2-3 orders of magnitude lower than the ionic component).

Besides, PCM plays a role of gas-dividing: she cuts off the anode side of MEU which contains hydrogen, from cathodic, through which is blown air or oxygen. Especially important is the low gas permeability when using hydrogen under high pressure. The gas permeability of the membranes of less than 10^{-2} ml/(min·cm²) is considered sufficient for long-term operation of the fuel cell.

A number of requirements is imposed on a PCM. For the effective functioning of the fuel cell ohmic losses in the membrane should be minimal, and the proton conductivity of the membrane high. The membrane should possess such properties as mechanical strength sufficient for pressing of electrodes to the membrane and operation at elevated pressures of the reactants.

Since at the cathode, in addition to water, may form chemically active hydrogen peroxide the membrane should possess high chemical stability to oxidation and hydrolysis. At operation of a fuel element, the water which is emitted on the cathode is partially absorbed by a membrane that leads to her swelling. Such process can be noticed when using humidified air. Excessive swelling of the membrane with subsequent drying with repeated enabling/disabling of the fuel cell is a highly undesirable process because it leads to destruction and exfoliation of the thin active layer and deterioration of properties of fuel element. To stop direct chemical (not

electrochemical) reaction of the reagents on one of the electrodes is necessary that the membrane was gas-tight. The penetration of hydrogen on the cathode side equivalent leakage current, and should be minimized in order to increase the efficiency of fuel cells [14].

Similarly, either immediately after assembly and starting the membrane-electrode unit, or after the additional endurance test, becomes, in general, understandably, copes if the membrane with a problem of effective division of reagents of the cathode and anode, providing high values of tension of the opened chain (including, eventually). I.e, whether large enough it's mechanical stability and low permeability in relation to the reagents [15].

Chapter 2. Materials and methods of modification

2.1. The choice of the source material

We should not forget that the PCM in the first place, consists of a polymer membrane, which initially appears to be a polymeric film. The choice of polymer is an important task in the synthesis of PCM.

Previously in [16] as a starting material was used a polyvinyl chloride (PVC) is a colorless, transparent plastic, thermoplastic polymer of vinyl chloride. Different chemical resistance to alkalis, mineral oils, many acids and solvents. Does not burn in the air and has a low resistance to frost (-15°C). The heat resistance: $+66^{\circ}\text{C}$. Chemical formula: $[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]_n$. Prolonged exposure to ultraviolet radiation, e.g. direct sunlight, on the surface of PVC can lead to photodegradation, whereby the polymer loses its elasticity and strength. To prevent this phenomenon the composition of the PVC is necessary to introduce light-absorbing dyes.

As noted in [17] alternative relatively cheap way of getting PCM is a method of grafting of ionogenic groups in the fluorinated polymer matrix.

In this case, as the polymer skeleton by using various fluoro-substituted polymers, e.g., polyvinylidene fluoride (PVDF), polytetrafluoroethylene (PTFE).

Polytetrafluoroethylene (PTFE) is a linear, flexible polymer with the structure of the link of the macromolecule: $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$. PTFE is non-polar, crystalline (with a

degree of crystallinity of 90-95 %), opaque material with a melting point of 327°C. The PTFE melt even at 380°C does not flow due to the very high viscosity of 10^{10} PA•s. The molecular weight of commercial grades of PTFE ranges from 200 to 500 thousand. PTFE exhibits excellent chemical stability, high electrical insulating properties, has a record of low friction, has high environmental resistance, and not aging, it is characterized by biocompatibility and non-toxicity. PTFE has the disadvantage of limiting the use of PCM. Technical problems manifest themselves in cold flows material, low thermal conductivity, low wear resistance and poor adhesion. The main drawback is the insolubility of the polymer and high viscosity of the melt, which eliminates the possibility of using liquid-phase technology.

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

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

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

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

The advantages of PVDF:

- A wide range of operating temperatures;

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

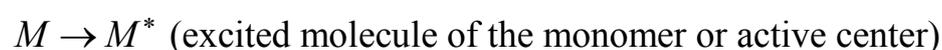
2.2 The choice of method for surface modification of polymers

One of the above requirements to the proton-conducting membrane in fuel cells is the chemical resistance and mechanical strength. These requirements fully correspond to the mesh (cross linked) polymers. They represent a complex topological structure, forming a uniform spatial grid. Usually the molecular weight (more than 10^9 g/mol) of polymeric commensurate with the size of the system, i.e. the entire volume of the polymer represents one molecule. Such chemical compounds can only be obtained by the polymerization reaction.

Polymerization is a chain reaction of compounds of several molecules (monomers), is not accompanied by the release of side products and proceeding without changing the elemental composition. A characteristic feature of the reaction of chain polymerization is that the development of the kinetic chain is accompanied by the growth of molecular chain.

The process of chain polymerization consists of three main stages:

1. Arousal, or the initiation, the monomer molecules:



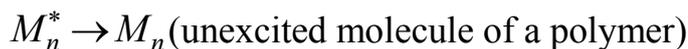
2. Growth chains:



.....

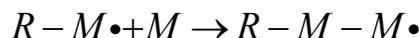
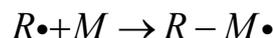


3. Open circuit:



Active center in the reactions of chain polymerization may be free radical or ion, depending on what distinguish between radical and ionic polymerization.

In radical polymerization, under the influence of physical or chemical impact there is a free radical: $M \rightarrow R$. This primary free radical reacts with a double bond of an unexcited molecule of the monomer and, by joining it, forming a new radical, capable of further interaction with original monomers (reaction of chain growth):

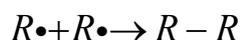


.....

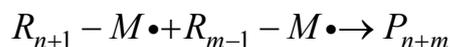


The resulting macroradical can turn into an inactive polymer molecule (open circuit) in the following ways:

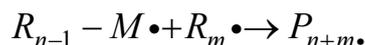
– recombination of primary radicals



– recombination of macroradicals



– macroradical recombination of the primary radical



– there action of disproportionation.

The methods of excitation of the monomer. The process of excitation of the monomer, ie turning it into a primary radical, requires an expenditure of energy. This process can occur under the influence of heat, light, ionizing radiation (α -, β - and γ -

rays), as well as when introduced into the system from outside free radicals or substances, easily disintegrating into free radicals (initiators). Depending on the method of formation of free radicals distinguish thermal, photochemical, radiation polymerization and polymerization under the influence of chemical initiators. To obtain cross linked polymers the first three methods are used.

Thermal polymerization is a polymerization in which the excitation of the monomer molecules occurs under the action of heat. This type of polymerization is of great importance, since in practice the process is often carried out under heating. However, thermal polymerization is improbable; usually it is accompanied by polymerization under the influence of a catalytic or initiating substance. Note that this type of polymerization requires a lot of energy and thus it is difficult to regulate and reaction, and the properties of the finished polymer. Besides, high temperature may lead to unfavourable conditions for the development of the polymer chains due to the occurring during this secondary process, which leads to the irregularly built branched polymers.

Photochemical polymerization is a polymerization in which the excitation of the molecule occurs due to the absorption of light energy by it. As a result of direct absorption of a light quantum to photochemical polymerization can occur at temperatures at which the polymerization initiated by other methods, does not leak. The use of photochemical initiation is to some extent limited by low efficiency and dependence on the optical properties of the medium.

Radiation polymerization is a polymerization in which the excitation of the molecules (free radicals) occurs under the action of ionizing radiation. In [18-26] noted that a global perspective on the use of radiation-grafting polymerization for surface modification of polymeric materials indicates the following advantages:

- high versatility of the method, since the active centers of polymerization under the effect of radiation occur almost in polymers of any chemical nature;
- the opportunity to modify the polymer products of any shape and forms (films, fibers, powders, etc.);

- high-speed initiation, unattainable by conventional chemical initiation, which gives the opportunity to carry out the processes of modification with a sufficiently high velocities;
- the possibility of conducting proceedings in a wide range of temperatures; in some cases, significantly, the important point is the possibility of vaccination at low temperatures;
- relatively simple speed control of polymerization processes by changing the dose;
- this type of polymerization does not require the use of initiators, which ensures the purity of the product.

This creates favorable conditions for the growth of polymer chains and the formation of minimally branched macromolecules and, consequently, improve the properties of polymeric materials.

2.3 The choice of the source of ionizing radiation for radiation grafting

Nuclear radiation of any kind, penetrating into a substance, sooner or later, "off", ceases to exist or, as they say, is absorbed by the material. The energy of radiation is transferred to the substance, causing a whole cascade of interesting and complex phenomena, accompanied by the appearance of free electric charges, flashes of light, increase in temperature of the irradiated material, the destruction of the original molecules and the emergence of new.

An important factor in the choice of radiation source is the penetration depth of radiation in the irradiated object, which determines the possibility of providing the desired uniformity of the absorbed dose of radiation.

Established [11-15] that the main disadvantage of radiation grafting polymerization, as a method of modification of materials is the need to use as sources of ionizing radiation of isotopes ^{60}Co and electron accelerators, characterized by a number of features. Gamma rays, whose source is usually the isotope ^{60}Co , thanks to its high penetration ability is used for the treatment of condensed systems, large

enough samples, and substances placed in containers. The disadvantage of the gamma settings is the fall of the radiation power in time due to decay of radioactive isotopes.

The advantage of electron accelerators is their environmental safety because the accelerator emits only in working condition. The power of such radiation is constant, can easily vary when the parameters of operation of the accelerator and usually in the tens to hundreds of times greater than the corresponding value characteristic of γ -radiation. However, accelerated electrons have a low penetrating power, so the range of the irradiated samples their thickness.

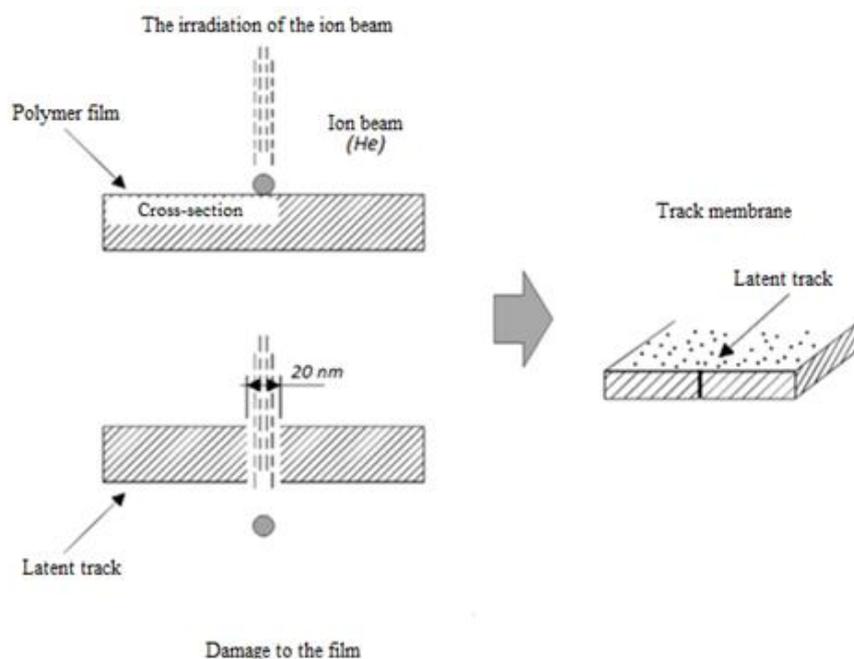


Figure 2 – The process of irradiation and the formation of pores in the polymer film

The problem boils down to, to pick up the accelerator, which could provide a high penetrating power and was the most acceptable from an environmental side. Such conditions are met by the existing cyclotron R-7M mounted in Tomsk Polytechnic University. The table 2 shows the types of accelerated particles on the accelerator.

Table 2– The types of accelerated particles in the cyclotron R-7M

Accelerated particles	E, MeV	Current, μa
H-1	4,5÷11	50
H-2	9÷14	50
He-3	14÷30	20
He-4	18÷28	50
C-12, C-13	8÷21	10

N-14, N-15	7÷18	10
O-16 (O-17, O-18)	8÷28	10
Ne-20 (Ne-21, Ne-22)	8–28	10
Ar-40	41	0,2

Number of channels for work with the extracted beam – 5.

Boosters of this type are the most advantageous from economic, technological and environmental point of view. And they give radiation only in the desired location (table 2) and at the right moment: not in working condition they are as safe as off the x-ray machine or transformer box. As for the irradiated materials, they contain the induced radioactivity, on the expiration of a certain time to use them safely.

2.4 The proton conducting dopant

High-molecular membranes are constructed of flexible polymeric hydrocarbonic chains which repeating links contain functional groups (SO_3H , PO_3H , COOH , NH_3OH , etc.). Hydrocarbon chains are hydrophobic, and functional groups, in contrast, is hydrophilic. In the presence of flexible polymer chains during membrane formation are processes of self-organization. The hydrocarbon chains form the basis of the membrane, and functional groups are combined into small clusters, whose size depends on the flexibility of the chains and the concentration of ionogenic groups [25].

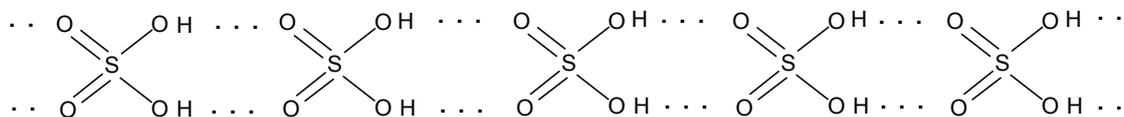
It is believed that the sulfonated polymers are more efficient in the presence of water vapor in the surrounding atmosphere, while the more phosphorylated heat-resistant polymers and their conductivity is less dependent on humidity [14].

The process of introducing into the molecule of an organic compound sulpho groups $-\text{SO}_3\text{H}$ is called sulfonation. Most often under sulfonation understand the substitution of hydrogen atom in an organic compound with the sulfo group.

Substrate (starting material) at sulfonation process serve mainly aromatic and heteroaromatic compounds and their derivatives.

Sulfonating agents are concentrated sulfuric acid, oleum, chlorosulfonic acid, sulfuric anhydride, its complex compounds and some other substances.

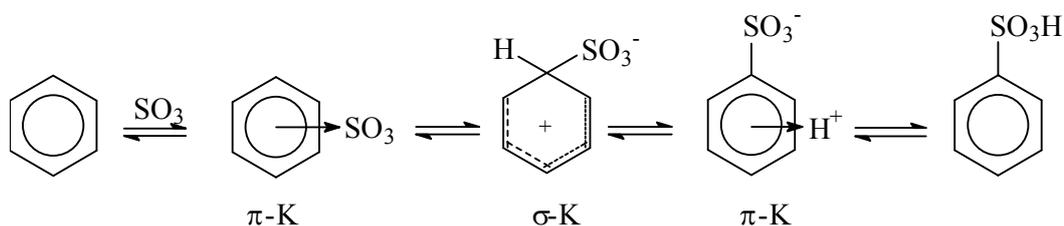
Anhydrous sulphuric acid melts at +10.4°C, boiling + 296°C with decomposition to the formation of the azeotropic mixture composition of 98.3% of H₂SO₄ and 1.7% of H₂O. At room temperature represents is a polymer, formed due to hydrogen bonds, the molecules of which the at higher temperatures destroyed:



For industrial sulfonation with sulfuric acid is most often used 92-93% sulfuric acid (oil of vitriol) and 98-100% sulfuric acid. Concentrated H₂SO₄ is a strong oxidizing agent, especially when heated.

The sulfo group introduced into the molecule of the compound as to give it new properties.

If the grafting polymerization of the polymer was modified in organic solution, the sulfonation is an electrophilic substitution reaction (SE) and usually proceeds according to the scheme:



The difference between this reaction from other reactions SE is its reversibility, which suggests that the energy transformations of σ -K in the initial and final substances are approximately the same.

The minimum amount of sulfuric acid required to monosulphonation 1 mol of the compounds can be calculated according to the formula:

$$G = \frac{80(100 - \pi_c)}{C - \pi_c}$$

where C is the initial concentration of sulfonating agent% SO₃.

The increase in the concentration of the initial acid helps to use a lower amount of substances for conducting the process. The process temperature determines the speed and direction of the reaction. Depending on the activity of substrate and the

desired direction of the reaction it ranges from -10°C to $+180^{\circ}\text{C}$. In this regard, the process may occur in two cases: with heating, and others cooling the reaction mass.

The activation reaction energy of sulfonation with sulfuric acid also varies within wide limits. For benzene and its homologues it is typically 30-50 kJ/mol. This means that the increase in temperature for every 10°C increases the reaction rate by 1.5-2 times [26].

Conclusion

The achieved results make it possible to consider radiation chemical grafting by helium ions being a possibility in principle to receive the ultimate monomer grafting of styrene on to PVDF fluorine poly samples with the thickness from 10 to 180 microns. The styrene monomer being fixed in this way in to the polymer called as dopant and at following sulphonation will give proton-conducting properties to a poly matrix. It should be also noted that changing the ion energy of helium a layer regulated in depth and thickness with free radicals can be created at ions radiation.

The work was financially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation for 2014-2016, Project No. 1750, VIU-FTI-86-2014.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Пробег протонов, дейтронов и альфа-частиц в различных поглотителях

