

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

Институт Физико-технический
Направление подготовки Физика
Кафедра Общей физики

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы				
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОГЛАЩЕННОЙ ДОЗЫ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА ПЛЕНОК ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА ПРИ ИХ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОМ МОДИФИЦИРОВАНИИ				

УДК 539.16.04.678.473.21.539.216.2

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ51	Мысаханов Мурат Алматович		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
ассистент кафедры ОФ ФТИ ТПУ	Лаптев Роман Сергеевич	к.т.н		
ассистент кафедры ОФ ФТИ ТПУ	Дуброва Наталья Александровна			

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры менед. ИСГТ	Рыжакина Т. Г.	к.э.н		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор кафедры ЭБЖ	Федорчук Ю. М.	д.т.н		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Общей физики	Лидер Андрей Маркович	к. ф-м н.		

Томск –2017 г.

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ПО ООП

Код результата	Результат обучения (Выпускник должен быть готов)	Требования ФГОС, критериев и/или заинтересованных сторон
<i>Общекультурные (универсальные) компетенции</i>		
P1	Понимает необходимость самостоятельного обучения и повышения квалификации в течение всего периода профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ОК-7), критерий 5 АИОР
P2	Проявляет способность эффективно работать самостоятельно в качестве члена команды по междисциплинарной тематике, быть лидером в команде, консультировать по вопросам проектирования научных исследований, а также быть готовым к педагогической деятельности.	Требования ФГОС (ОК-6, ПК-11), критерий 5 АИОР
P3	Умеет находить зарубежных и отечественных партнеров, владеет иностранным языком, позволяющим работать с зарубежными партнерами с учетом культурных, языковых и социально-экономических условий.	Требования ФГОС (ОК-2, ОК-4), критерий 5 АИОР
P4	Проявляет понимание используемых методов, области их применения, вопросов безопасности и здравоохранения, юридических аспектов, ответственности за профессиональную деятельность и ее влияния на окружающую среду.	Требования ФГОС (ОК-3), критерий 5 АИОР
P5	Следует кодексу профессиональной этики, ответственности и нормам научно-исследовательской деятельности.	Требования ФГОС (ОК-5), критерий 5 АИОР
<i>Профессиональные компетенции</i>		
P6	Проявляет глубокие естественнонаучные, математические профессиональные знания в проведении научных исследований в перспективных областях профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ОК-1, ПК-1), критерий 5 АИОР
P7	Принимает участие в фундаментальных исследованиях и проектах в области физики металлов и материаловедения, а также в модернизации современных и создании новых методов изучения механических, электрических, магнитных, тепловых свойств твердых тел.	Требования ФГОС (ПК-2), критерий 5 АИОР
P8	Способен обрабатывать, анализировать и обобщать научно-техническую информацию, передовой отечественный и зарубежный опыт в профессиональной деятельности, осуществлять	Требования ФГОС (ПК-4), критерий 5 АИОР

	презентацию научной деятельности.	
P9	Способен применять полученные знания для решения нечетко определенных задач, в нестандартных ситуациях, использует творческий подход для разработки новых оригинальных идей и методов исследования в области физики металлов, материаловедения и термообработки.	Требования ФГОС (ПК-3), критерий 5 АИОР
P10	Способен планировать проведение аналитических имитационных исследований по профессиональной деятельности с применением современных достижений науки и техники, передового отечественного и зарубежного опыта в области научных исследований, умеет критически оценивать полученные теоретические и экспериментальные данные и делает выводы, знает правовые основы в области интеллектуальной собственности.	Требования ФГОС (ОК-4, ПК-6, ПК-7, ПК-8, ПК-9), критерий 5 АИОР
P11	Умеет интегрировать знания в различных и смежных областях научных исследований и решает задачи, требующие абстрактного и креативного мышления и оригинальности в разработке концептуальных аспектов проектов научных исследований.	Требования ФГОС (ОК-5, ПК-10), критерий 5 АИОР

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

Институт Физико-технический
Направление подготовки Физика
Кафедра Общей физики

УТВЕРЖДАЮ:
Зав. Кафедрой
_____ Лидер А. М.
(подпись) (дата) (Ф.И.О)

ЗАДАНИЕ
На выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

Студенту:

Группа	ФИО
ОБМ51	Мысаханов Мурат Алматович

Тема работы:

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОГЛАЩЕННОЙ ДОЗЫ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА ПЛЕНОК ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА ПРИ ИХ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОМ МОДИФИЦИРОВАНИИ	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	

Срок сдачи студентом выполненной работы:	19.06.2017
--	------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	Модификация коммерческого полимерной пленки ПВДФ радиационно-химическим методом. Исследование структурных изменений при модификации, а также исследование их свойств.
Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	При разработке магистерской диссертации должны быть рассмотрены следующие вопросы: 1. Литературный обзор по видам мембран, а также по методам модификации полимерных мембран. 2. Исследование влияния поглощенной дозы на свойства модифицированных полимерных мембран. 3. Выводы по работе. Заключение.
Перечень графического материала	Презентация

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы
(с указанием разделов)

Раздел	Консультант
Экспериментальная часть	Ассистент кафедры общей физики Дуброва Н.А.
«Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»	Доцент кафедры «Менеджмент» Рыжакина Т.Г.
«Социальная ответственность»	Профессор кафедры «ЭБЖ» Федорчук Ю. М.
По иностранному языку	Доцент кафедры иностранных языков физико-технического института Емельянов И.Л.

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

Литературный обзор
Объект и методы исследования
Экспериментальная часть

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

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
ассистент кафедры ОФ ФТИ ТПУ	Дуброва Наталья Александровна			

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0БМ51	Мысаханов М.А.		

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

Студенту:

Группа	ФИО
ОБМ51	Мысаханов Мурат Алматович

Институт	ФТИ	Кафедра	Общей физики
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	«Физика»

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

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

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке

1. Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ	Разработка анализа конкурентоспособности
2. Разработка устава научно-технического проекта	Планирование работ; построение иерархической структуры ВКР
3. Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок	График проведения ВКР – диаграмма Ганта

Перечень графического материала

1. Оценка конкурентоспособности технических решений
2. Матрица SWOT
3. График проведения и бюджет НТИ

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

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент каф.менед. ИСГТ	Рыжакина Т.Г.	к.э.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ51	Мысаханов М.А		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
ОБМ51	Мысаханов Мурат Алматович

Институт	Физико-технический	Кафедра	Общей физики
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	Физика

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

1. Описание рабочего места на предмет возникновения :	– лаборатория, оборудованная освещением, вентиляцией вытяжными шкафами, площадью 30 м ² при норме 4 м ² на человека. – график работы 8 часов
2. Знакомство и отбор законодательных и нормативных документов по теме радиационно-химическое модифицирование мембран ПВДФ	– вредных проявлений факторов производственной среды (освещение, шум, метеоусловия, вибрации и т. д.); – опасных проявления факторов производственной среды (электрической пожарной и взрывной природы);

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Анализ выявления вредных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности:	– действие фактора на организм человека; – допустимые нормы с необходимой размерностью; – средства защиты (СИЗ и СКЗ);
2. Анализ выявленных опасных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности	– электробезопасность (в т.ч. статическое электричество, средства защиты); – пожаровзрывобезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения);
3. Охрана окружающей среды:	– организация безотходного производства.
4. Защита в чрезвычайных ситуациях:	– разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий
Перечень графического материала:	– пути эвакуации (1 лист); – план размещения светильников на потолке рабочего помещения(1 лист);

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

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор кафедры ЭБЖ	Федорчук Юрий Митрофанович	Доктор технических наук		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ51	Мысаханов Мурат Алматович		

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

Институт Физико-технический

Направление подготовки Физика

Кафедра Общей физики

Период выполнения (весенний семестр 2016/2017 учебного года)

Форма представления работы:

Магистерская диссертация

КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН
Выполнения выпускной квалификационной работы

Срок сдачи студентом выполненной работы:	
--	--

Дата контроля	Название раздела (модуля)/ вид работы (исследования)
12.01.17	Разработка ТЗ на ВКР
14.01.17-20.01.17	Составление и утверждение технического задания
29.01.17-16.02.17	Выбор направления исследования и способов решения задач
18.02.17-28.03.17	Изучение научно-технической литературы
29.03.17-30.03.17	Теоретические и экспериментальные исследования
01.04.17-20.04.17	Разработка экспериментальной установки и методики экспериментальных исследований
21.04.17-01.05.17	Проведение экспериментальных исследований
01.05.17-10.05.17	Анализ и обработка полученных данных
10.05.17-20.05.17	Оформление пояснительной записки
21.05.17.-16.06.17	Подготовка к защите ВКР

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
ассистент кафедры ОФ ФТИ ТПУ	Дуброва Наталья Александровна			

СОГЛАСОВАНО:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Общей физики	Лидер Андрей Маркович	к. ф-м н.		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа состоит из 97 с., 28 рис., 33 табл., 39 источников, 1 прил.

Ключевые слова: поливинилидентфторид, радиационно-химическая, протонообменные, мембраны, топливные элементы.

Объектом исследования являются пленки поливинилидентфторида модифицированные радиационно-химическим методом.

Цель работы является модифицирование пленок ПВДФ радиационно-химическим методом с последующей реакцией сульфирования для придания протонпроводящих свойств.

В результате данной работы проводилось исследование влияния поглощённой дозы ионизирующего излучения на свойства полученных пленок ПВДФ, а также изучены структурные изменения при модифицировании.

В результате исследования была изучена накопление полистирола в полимерной матрице ПВДФ, структурные изменения при облучении и прививки полистирола, а также свойства модифицированных пленок.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ПВДФ – поливинилидентфторид;

ТЭ – топливный элемент;

МЭБ – мембранно-электродный блок;

ПБИ – полибензимидазол;

УФ – ультрафиолетовое излучение;

ПТФЭ – политетрафторэтилен;

ИК – инфракрасное излучение;

ЭТФЭ – полиэтилен сополимер тетрафторэтилена;

ПС – полисульфон;

ПЭС – полиэфирсульфон;

ПИ – полиимид;

ПП – полипропилен;

ПММА – полиметилметакрилат;

R_m – активная часть импеданса, Ом;

σ – проводимость См/м;

ЯМР – ядерно-магнитный резонанс;

ЭПР – электромагнитный резонанс;

ПЭТФ – полиэтилентерефторлат;

АЦП – аналоговый цифровой преобразователь;

ХИТ – химический источник тока;

КРС – комбинационное рассеяние света;

ПС – полистирол;

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	15
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	17
1.1 Принцип работы ТЭ с твердотельной полимерной мембраной	17
1.2 Виды мембран для ТЭ	18
1.2.1 Перфторированные полимеры	19
1.2.2 Углеводородные полимеры.....	20
1.2.3 Ароматические полимеры	21
1.3 Прививочная полимеризация	22
1.3.1 Радиационно-химическая модификация мембран для ТЭ.....	23
1.3.2 Радиационно-химическая модификация фторсодержащих мембран.....	26
1.4 Механизм протонной проводимости мембран для ТЭ	28
2. ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИСЛЕДОВАНИЯ	30
2.1 Поливинилидентфторид	30
2.2 Методы исследования полимерных материалов.....	31
2.2.1 Исследование электропроводящих свойств мембран	31
2.2.2 Физические методы исследования структурной организации мембран.....	33
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	37
3.1 Подготовка образцов.....	37
3.2 Модифицирование пленок ПВДФ	38
3.3 Методы исследования модифицированных мембран.....	39
3.3.1 Измерение степени прививки/сульфирования и водопоглощения ...	39
3.3.2 Измерение обменной емкости.....	40
3.3.3 Измерение протонной проводимости полученных мембран.....	40
3.4 Количественный анализ в ультрафиолетовой и видимой спектроскопии .	44
3.5 Спектроскопия комбинационного рассеяния света (Рамановская спектроскопия)	44
3.8 Сканирующий электронный микроскоп	46
3.9 Рентгенофазовый анализ.....	46

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	47
4.1 Кинетика накопления полистирола в полимерной матрице	47
4.2 Структурные изменения в матрице ПВДФ при радиационно-химической прививки полистирола.....	48
4.3 Сульфирование привитого полистирола.....	52
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	57
5. ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ.....	58
5.1 Предпроектный анализ	58
5.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	58
5.3 SWOT-анализ	59
5.4 Оценка готовности проекта к коммерциализации	62
5.5 Инициация проекта	64
5.7 Ограничения и допущения проекта.....	65
5.8 Иерархическая структура работ проекта	65
5.9 Контрольные события проекта.....	66
5.10 План проекта	66
5.11 Расчёт материальных затрат.....	69
5.11.1 Основная заработная плата	70
5.11.2 Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала	71
5.11.3 Отчисления на социальные нужды.....	71
5.11.4 Накладные расходы.....	72
5.12 Организационная структура проекта.....	73
5.13 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования	73
5.14 Оценка абсолютной эффективности исследования	74
5.15 Чистая текущая стоимость (NPV).....	74
5.16 Дисконтированный срок окупаемости	75
5.17 Внутренняя ставка доходности	75
5.18 Индекс доходности (рентабельности) инвестиций (PI).....	77

5.19	Оценка сравнительной эффективности исследования	77
6.	СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ.....	81
6.1	Анализ вредных опасных факторов.....	81
6.2	Метеоусловия.....	81
6.3	Вредные вещества	83
6.4	Производственный шум.....	84
6.5	Освещенность	84
6.6	Электромагнитные поля	86
6.7	Предельно допустимые уровни облучения (по <i>ОСТ 54 30013-83</i>):	87
6.8	Радиационная безопасность	88
6.9	Анализ выявленных опасных факторов проектируемой производственной среды	90
6.9.1	Факторы электрической природы	90
6.9.2	Факторы пожарной и взрывной природы	91
6.9.3	Охрана окружающей среды.....	93
6.10	Правовые организационные вопросы обеспечения безопасности	94
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	97
	Приложение А	101

ВВЕДЕНИЕ

Модифицирование полимеров путем прививочной полимеризацией является универсальным методом для изменения физико-химических свойств полимерных материалов. Прививочная полимеризация является химическим методом модифицирования макромолекул путем формирования ответвляющихся цепей в полимерной матрице из мономеров иного типа, в результате чего образуются привитые сополимеры. Полимеры, модифицированные прививочной полимеризацией, получают на основе готовых коммерчески доступных пленок в три этапа. На первом этапе происходит образование свободных радикалов в полимерной пленке (процесс инициирования), посредством воздействия ионизирующего излучения, плазменной обработкой или же воздействием ультрафиолетовых лучей. Далее к полимерной матрице подшивают боковые привески, которые затем сульфатируют. Из всех методов инициирования, радиационная полимеризация ионизирующим излучением (например, облучение γ – излучением или электронным пучком) более универсален, так как может быть использован для генерирования любых активных центров, а также отличается равномерным образованием свободных радикалов, возможностью комбинировать неограниченное количество базовых полимеров с большим количеством мономеров в различных состояниях (жидком, газообразном и твердом) [1].

Считается что радиационно-привитые мембраны, содержащие сульфогруппы в боковых ответвлениях, являются альтернативным и относительно дешевым способом получения протонообменных мембран [2].

Среди полимеров, поливинилиденфторид (ПВДФ) является одним из популярных материалов протон-проводящих мембран низко и средне-температурных топливных элементов (ТЭ), и обладает такими хорошими свойствами как термическая стабильность, химическая стойкость при высоких температурах, отсутствие технологических добавок, неплохие механические свойства, удобство переработки [3].

Целью данной работы исследование влияния ионизирующего излучения на свойства полимерных пленок ПВДФ при радиационно-химическом модифицировании.

Для достижения поставленной цели, были сформулированы следующие задачи:

1. Модифицирование полимерных пленок ПВДФ радиационно-химическим методом.
2. Изучение влияния поглощенной дозы на кинетику накопления полистирола/сульфо-групп в полимерной матрице.
3. Изучение структурных изменений при облучении и прививке полистирола.
4. Исследование свойств полученных пленок.

На основании результатов полученных в ходе проделанной работы на защиту выносятся следующие положения:

1. Радиационно-химический способ введения полистирола в пленку поливинилиденфторида с использованием ускоренных пучков ионов, обеспечивающий его полное сульфирование.
2. Результаты спектрометрических исследований, показывающие связь степени кристалличности поливинилиденфторида. и количество введённого в него полистирола.
3. Результаты исследований свойств полимеров модифицированных с использованием ускоренных пучков ионов.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Принцип работы ТЭ с твердотельной полимерной мембраной

Топливный элемент представляет собой электрохимическое устройство для прямого преобразования химической энергии топлива, которые непрерывно подводятся к электродам, в электрическую. На рисунке 1 представлена схема ТЭ с твердополимерным электролитом. Такой ТЭ относится к низкотемпературным ТЭ и может работать как на водороде, так и на метаноле.

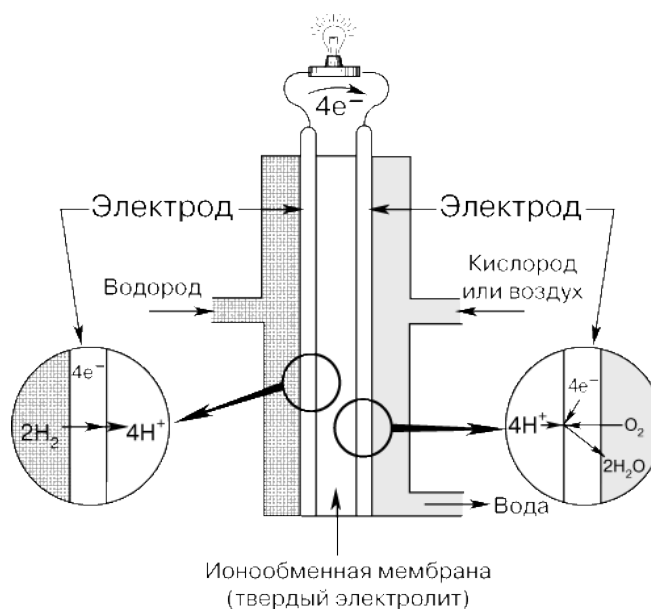
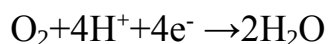


Рисунок 1 – Схема топливного элемента

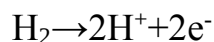
На аноде происходит взаимодействие катализатора с водородом, в результате чего происходит окисление молекул водорода и образуются свободные электроны и ионы водорода (H^+), а электроны в свою очередь движутся по внешней цепи, образуя электрический ток. Далее протон проходит сквозь электролит, взаимодействуя с электронами внешней цепи и кислородом, вследствие чего образуется вода $2H_2O$. Электрический ток во внешней цепи вырабатывается за счет движения электронов. Вследствие чего,

получаем «экологический выигрыш» отходом, которого является водяной пар вместо большого количества углекислого газа, который образуется при работе традиционных тепловых электростанций.

Основные химические реакции в топливных элементах протекают на катоде (восстановление кислорода):



и на аноде (окислении водорода):



Основным устройством топливного элемента является мембранно-электродный блок (МЭБ). Он состоит из пористых электродов и электролита, который представляет собой протонообменную мембрану. [4].

1.2 Виды мембран для ТЭ

Протонообменная мембрана представляет собой полимерную пленку, которая состоит из гидрофобной цепи и из боковых цепей, содержащие кислотные группы (гидрофильная часть). Гидрофобная часть полимера обеспечивает механическую прочность, стабилизируя структуру мембран, а гидрофильная часть обеспечивает протонную проводимость [5].

Основной функцией протонообменной мембраны является перенос протона, который образуется вследствие реакции окисления водорода на катоде, в анодную часть. Вследствие чего протонная проводимость мембраны должна быть в диапазоне $10^{-1} - 10^{-3}$ См/см. Также для предотвращения электрических потерь во внешней цепи электронная составляющая мембраны должна быть на 2-3 порядка меньше, чем протонная проводимость [5].

Учитывая жесткие условия работы ТЭ – выделение тепла, увлажнение-высыхание при эксплуатации, агрессивные среды – перекись водорода, мембраны должны удовлетворять следующим требованиям:

- химическая и электрохимическая стабильность;

- хорошие механические свойства, как в сухом, так и в увлажненном виде;
- высокая протонная проводимость (по меньшей мере 0,001 См/см);
- мембрана должна обладать достаточно высокой степенью гидрофильности, так как это напрямую влияет на протонную проводимость;
- низкая проницаемость реагентов (окислителя и топлива);
- относительно дешевая стоимость;

Мембранные материалы, используемые до настоящего времени для использования и модификации в ТЭ как, правило, могут быть классифицированы как

- перфторированные полимеры;
- углеводородные полимеры;
- ароматические полимеры;

1.2.1 Перфторированные полимеры

Основные полимеры, используемые в топливных элементах, являются перфторированными полимерами с сульфо-группами. Наиболее известный перфторированный полимер, используемый в качестве полимерной мембраны в ТЭ является, разработанная в 60х годах компанией DuPont, мембрана Nafion. Также имеются аналогичные полимеры, как Flemion производство Asahi Glass и Aciplex-S® производства Asahi Chemical. Среди трех коммерческих мембран ТЭ, мембраны компании DuPont являются механически, химически и электрохимически стабильными и инертными полимерами. Имеют высокую протонную проводимость (около 0,1 См/см), которая зависит от влагосодержания мембраны. Его структура показана на рисунке 2.

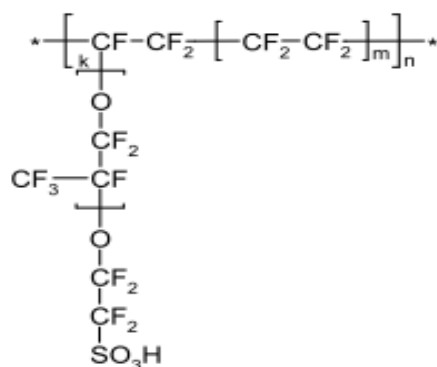


Рисунок 2 – Структура Nafion и его аналогов.

Недостатком мембраны Nafion является низкая проводимость в отсутствии влаги, поскольку сульфо-группы при отсутствии влаги не диссоциированы и требуют специального контроля баланса воды. Огромным недостатком Nafion является его высокая стоимость [6].

1.2.2 Углеводородные полимеры

Углеводородные полимеры являются менее дорогостоящими, коммерчески доступны и их структура допускает к внедрению сульфо-групп для увеличения водопоглощения. Типичными примерами углеводородных полимеров, используемых в ТЭ, являются сульфированные полиариленэфиры, полиимиды, полисульфоны полиэфирэфиркетоны, полибутадиэны. В качестве примера структура последнего изображена на рисунке 3.

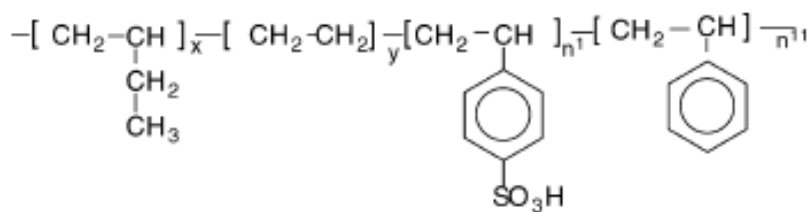


Рисунок 3 – Структура сульфированного полибутадиена

По сравнению с перфторированными полимерами, углеводородные полимеры характеризуются дешевым синтезом, малым значением проницаемости по метанолу. Из-за меньшей гидрофобности макромолекул углеводородов, чувствительность протонной проводимости к степени увлажнения не так сильно выражены, как у перфторированных полимеров, а также это позволяет лучше удерживать воду при высоких температурах, что увеличивает температурный диапазон работы ТЭ. Однако, сульфирование углеводородных полимеров ухудшает их механические свойства в присутствии воды. При равных степенях сульфирования проводящие каналы в углеводородных мембранах менее выражены чем у перфторированных мембран [7].

1.2.3 Ароматические полимеры

Ароматические мембраны являются термостойкими полимерами, обладают высокой термической стабильностью, в том числе высокой температурой тепловой деформации.

Ароматические мембраны легко сульфироваются путем использования хлорсульфоновой кислоты, концентрированной серной кислоты, триоксида серы и его комплексов. При сульфировании всегда необходима оптимизация содержания сульфо-групп в полимере, поскольку с увеличением их количества увеличивается протонная проводимость, а также это приводит к растворимости полимера в воде и увеличению набухания мембраны, вследствие чего, происходит ухудшение механических свойств.

Среди ароматических полимеров полибензимидазолы (ПБИ) составляют группу перспективных материалов для ТЭ. В эту группу также входят полибензооксазол и полибензотиазол, которые термостабильны при температурах выше 350⁰С. В виде мембран его используют при диализе крови и обратном осмосе при высоких температурах и при суровых атмосферных

условиях. При допировании сильными основаниями [8] и сильными кислотами [9] ПБИ применим в качестве полимерного электролита при температурах выше 100⁰С. Чистый ПБИ допированный фосфорной кислотой остается достаточно дорогим, к тому же его проводимость ниже, чем у Nafion, пропитанного водой.

1.3 Прививочная полимеризация

Прививочная полимеризация – представляет собой химическое модифицирование макромолекул путем формирования на них ответвляющихся ветвей из мономеров иного типа, в результате чего образуются привитые сополимеры. Привитые сополимеры сочетают характерные свойства соответствующих гомополимеров. Привитый сополимер может быть представлен следующим образом (рисунок 4):

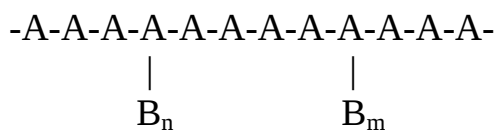


Рисунок 4 – Схема привитого сополимера к полимерной матрице

где А-основная цепь полимера, В_н и В_м– привитые боковые цепи мономера.

Процесс прививочной полимеризации происходит в результате формирования промежуточных образований, обладающий высокой радиационной способностью, свободные радикалы, ионы, возбужденные молекулы. Они являются источниками дальнейших превращений, приводящих к коренным изменениям химического строения, а, следовательно, и свойств полимеров.

Формирование активных центров в полимерной матрице может быть осуществлено несколькими методами:

- обработкой полимера в плазме[9];

- посредством ультрафиолетового излучения (УФ) [10];
- воздействием высокоэнергетических излучений [11];

Из всех, методов прививочная полимеризация ионизирующим излучением широко исследованы в области мембран в качестве объемной модификации полимерных материалов в отличие от плазменной обработки и УФ – облучения, при которых происходит поверхностное модифицирование полимеров.

При радиационной прививке используются различные виды излучения (γ -лучи, электронное облучение, тяжелые ионы). Кроме того, количество привитой части может контролироваться посредством изменения параметров облучения (энергия, доза облучения, а также время облучения).

1.3.1 Радиационно-химическая модификация мембран для ТЭ

Альтернативным и относительно дешевым способом получения протонообменных мембран является метод прививки ионогенных групп к фторированной полимерной матрице [12].

Радиационно-химическая модификация полимеров – процесс, происходящий при воздействиях излучения высокой энергии на полимерную пленку с последующим изменением свойств и химического состава.

При воздействии ионизирующего излучения в полимерах возникают промежуточные образования (активные центры), обладающие высокой реакционной способностью, свободные радикалы, ионы, возбужденные молекулы. Они являются источниками дальнейших химических превращений, приводящих к коренным изменениям химического строения, а, следовательно, и свойств полимеров. В частности, при действии излучений в полимерах образуются поперечные межмолекулярные и внутримолекулярные связи; протекают процессы разрыва связей в главной цепи и боковых группах, реакции прививки, окисления и другие; происходит распад и образование винильных, виниленовых и винилиденовых групп, а также изомеризация,

циклизация. Глубина этих превращений зависит от природы полимера, условий обработки до и после радиационного воздействия. Правильное регулирование этих факторов позволяет осуществлять полезную модификацию полимеров и полимерных систем [13].

Радиационно-химические привитые мембраны для топливных элементов обычно получают путем прививки стирола или его заменителей к полимерной пленке с последующей реакцией сульфирования [14]. На рисунке 5 изображено схематическое представление получения протонообменной мембраны методами прямого облучения и прививка на Пост-эффекте [15. 16].

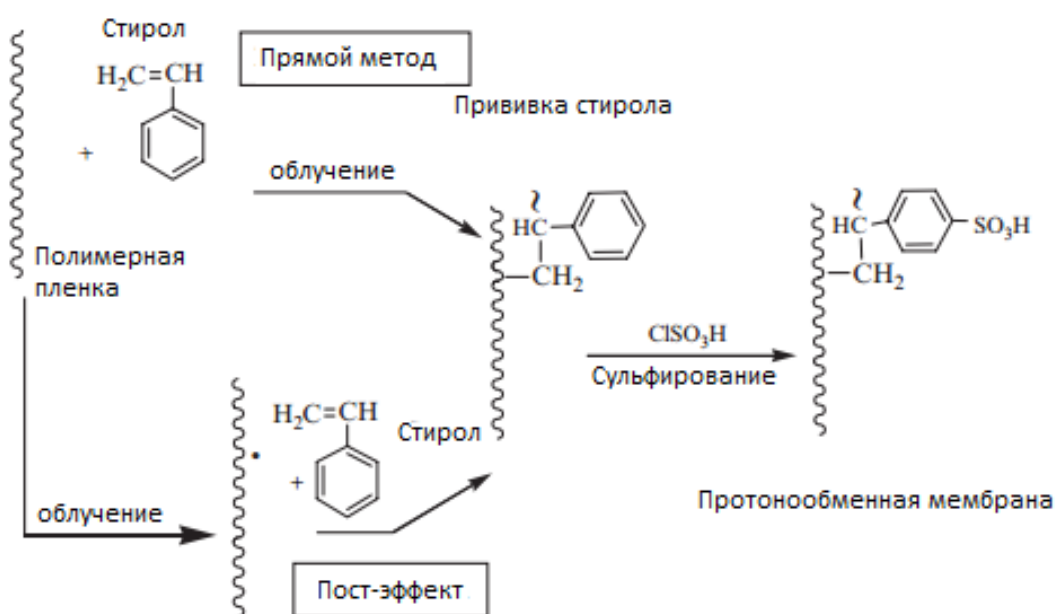


Рисунок 5 – Схематическое изображение модифицирование мембран прямым методом и методом прививки на Пост-эффекте

Учитывая жесткие условия работы ТЭ, фторсодержащие полимеры, которые известны своими высокими термическими, механическими свойствами вместе с химической инертностью, являются наиболее подходящими полимерами для модифицирования этим методом. Фторсодержащие полимеры, используемые для получения радиационно-привитых мембран для ТЭ, приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Список фторсодержащих полимеров для получения радиационно-химических мембран для ТЭ.

Фторполимер	Сокращение	Молекулярная структура
Поливинилфторид	ПВФ	$-\text{[CF}_2\text{—CHF]}_n-$
Поливинилидентфторид	ПВДФ	$-\text{[CF}_2\text{—CH}_2\text{]}_n-$
Политетрафторэтилен	ПТФЭ	$-\text{[CF}_2\text{—CF}_2\text{]}_n-$
Политетрафторэтилен сополимер гексафторпропилена	ФЭП	$-\text{[CF}_2\text{—CF}_2\text{—co—CF}_2\text{—CF[CF}_3\text{]}_n-$
Политетрафторэтилен сополимер перфтор[винилового эфира]	ПФА	$-\text{[CF}_2\text{—CF}_2\text{—co—CF}_2\text{—CF[OC}_3\text{F}_7\text{]}_n-$
Полиэтилен сополимер тетрафторэтилена	ЭТФЭ	$-\text{[CF}_2\text{—CF}_2\text{—co—CH}_2\text{—CH}_2\text{]}_n-$
Поливинилфторид сополимер гексафторпропилена	ПВФ-со- ГПФ	$-\text{[CF}_2\text{—CH}_2\text{—co—CF}_2\text{—CF[CF}_3\text{]}_n-$

Степень прививки рассчитывается по увеличению массы после прививания и зависит от таких параметров как концентрация мономера, мощность дозы облучения, растворителя и температуры. Прививка начинается с поверхности пленки и движется постепенно внутрь с посредством диффузии мономера. Сульфирование проводят с использованием сильного сульфорирующего реагента (серная кислота, хлорсульфоновая кислота и т.д.). Процесс сульфирования полистирола, привитых к матрице полимера, представляет собой соединение сульфогрупп с ароматическим бензольными кольцами. Полученная мембрана имеет структуру сульфированного полистирола, который связан с основной цепью полимерной пленки. Свойства

этих мембран, такие как влагосодержание, ионообменная емкость и ионная проводимость зависят от степени прививки [14, 15, 16].

1.3.2 Радиационно-химическая модификация фторсодержащих мембран

Одним из популярных материалов в качестве мембран для ТЭ является полимер политетрафторэтилен (ПТФЭ). ПТФЭ полимер тетрафторэтилена (фторсодержащий полимер), обладающий высокой химической стойкостью, хорошими диэлектрическими свойствами, высокой температурой плавления (около 327⁰С), а также является нетоксичным. Низкое значение износостойкости и плохая адгезия является техническими проблемами в использовании ПТФЭ в качестве протонопроводящих мембраны.

В работе [17] представлены результаты модифицирования ПТФЭ. Полимер был облучен гамма – излучением (⁶⁰Co) с последующим прививанием стирола. Сульфирование проводили путем замачивания пленки в смеси хлорсульфоновой кислоты и 1,2 –дихлорэтана в соотношении 1:1 в ледяной ванне несколько часов. После мембраны промывались дистиллированной водой и просушивались в печи при 40 ⁰С. С помощью ИК – спектроскопии было установлено, что степень сульфирования полученных пленок была близка к 100 %. Ионная проводимость пленок возрастала с увеличением степени прививки сульфо-групп. Значения протонной проводимости пленок, со степенью сульфирования 19% и выше, достигали 10⁻³ См/см⁻¹.

В статье [18] в качестве основного полимера для протонообменных мембран использовали ПВДФ. В этой статье пленки ПВДФ были получены методом Пост-эффекта с последующей прививкой стирола и сульфированием. Облучение проводили с помощью электронов с малой энергией (175 кВ) в атмосфере N₂ при общей дозе до 20 кГр. Сульфирование пленок проводили в смеси хлорсульфоновой кислоты и дихлорметана. Значение степени сульфирования пленок достигали 95 – 100%. Проводимость полученных пленок

при комнатной температуре достигала 120 См/см, что выше, чем у коммерческой мембраны Nafion 117. Структурные исследования показали, прививка стирола была эффективно инициирована в аморфных областях. Степень прививки стирола составляла 50-86%. Однако, эффективность полученных мембран ухудшается при температурах 60-70⁰С из-за выхода из строя МЭБ после нескольких сотен часов работы.

Также еще одним интересным материалом для синтеза радиационно-привитых мембран для ТЭ является ЭТФЭ. Это связано с его хорошими свойствами (прочность, жесткость, высокая прочность на растяжение, высокая термическая стабильность, устойчивость к воздействию растворителей, а также высокая устойчивость к радиации). Ряд исследовательских групп применили ЭТФЭ в качестве основного полимера для получения мембран для ТЭ методом Пост-эффекта.

Так ученые Скот и др. университета Химии и химической инженерии города Ньюкасл-апон-Таин, Великобритании [19] протестировали производительность радиационно-привитых мембран на основе ЭТФЭ. Мембраны показали сопоставимые значения производительности с мембраной Nafion 117, особенно при малых плотностях тока.

В статье [20] получили и протестировали производительность пленок ЭТФЭ в метальном топливном элементе. Мембраны толщиной 120 мкм облучали гамма-излучением с последующим прививкой стирола и сульфогрупп. Образцы со степенью прививки стирола более 30 % показывают лучшие транспортные свойства и низкую проницаемость по метанолу по сравнению с мембранами Nafion. Однако, производительность полученных образцов были хуже, чем у мембраны Nafion. Авторы объясняют это плохим контактом электродов с поверхностью образцов.

1.4 Механизм протонной проводимости мембран для ТЭ

Протонная проводимость является первой характеристикой, которая учитывается при оценке потенциальных мембран для ТЭ, которая обеспечивает перенос протона, образующий при реакции окисления водорода на катоде, в анодную часть. Сопротивление мембраны при прохождении тока обуславливается ионным сопротивлением мембраны. На молекулярном уровне перенос протона в гидратированной полимерной матрице описывается двумя методами, предложенными в статье [21].

Первый метод – «скачкообразный» механизм протонного переноса. В этом методе протоны переходят скачками из одной сульфогруппы (SO_3^- , H_3O^+) к другой. Полученный протон путем окисления водорода на аноде соединяется с молекулой воды вследствие чего образуется гидроксоний (соединение протона с водой H_3O^+). Далее кислотные группы, содержащие молекулу воды, ионизируются, что обеспечивает подвижность ионов оксония (рисунок 6).



Рисунок 6 – Схема «скачкообразного» механизма протонного переноса

В методе водного механизма переноса, гидратированный протон (H_3O^+) диффундирует через водную среду в мембране, за счет приложенной разности потенциалов. В результате соединения воды с протоном ($\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_x$) происходит перенос протона за счет воды через мембрану. Основным условием этого механизма является наличие свободного объема внутри полимерной матрицы

протонообменной мембраны, которые обеспечивают перенос гидратированных протонов через мембрану. Принципиальная схема водного механизма переноса протона приведена на рисунке 7.

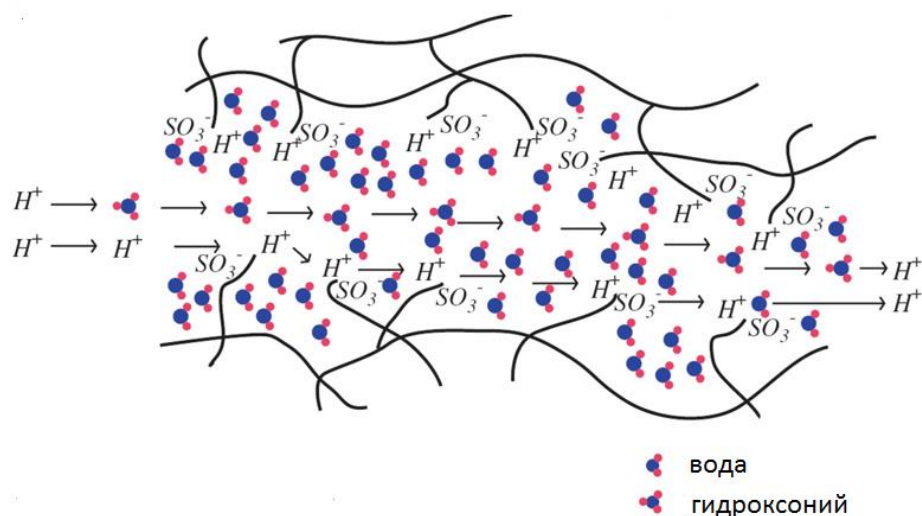


Рисунок 7 – Принципиальная схема водного механизма переноса протона

2. ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИСЛЕДОВАНИЯ

2.1 Поливинилидентфторид

В последние годы, ПВДФ стал одним из наиболее популярных материалов для мембран ТЭ. По сравнению с другими полимерами, такие как полисульфон (ПС), полиэфирсульфон (ПЭС) и полиимид (ПИ), ПВДФ является относительно более гидрофобным полимером, хотя гидрофобность полипропилена (ПП) и ПТФЭ выше, чем у ПВДФ. Однако синтез ПП и ПТФЭ является очень трудоемким, что объясняется ограничением при выборе растворителя при процессе инверсии фаз, вследствие чего ПВДФ остается оптимальным вариантом мембранного материала для работы в водной среде [22]. Кроме того, ПВДФ обладает такими хорошими свойствами как термическая стабильность, химическая стойкость при высоких температурах, отсутствие технологических добавок, неплохие физико-механические свойства, удобство переработки, технологичность. Также в отличие от других кристаллических полимеров, ПВДФ обладает термодинамической совместимостью с другими полимерами (такими как полиметилметакрилат (ПММА)), что позволяет синтезировать мембраны с желаемыми свойствами [23, 24]. Кроме совместимости с другими полимерами, ПВДФ может дополнительно химически модифицирован [25, 26], а также хорошо модифицируется радиационно-химическим методом [27, 28]. Пленки ПВДФ также могут быть использованы в области литий-ионных аккумуляторов в качестве сепаратора, так как ПВДФ содержит более аморфные домены способны захватывать большое количество жидкого электролита [29]. Также в статье [30] приведет метод модифицирования мембран ПВДФ для мембран ТЭ.

2.2 Методы исследования полимерных материалов

Для протонообменных мембран существуют три основных группы мембранных характеристик, которым должны удовлетворять мембраны в процессе работы ТЭ:

- геометрические и механические характеристики: химическая стойкость, прочность на разрыв, толщина;
- статистические физико-химические характеристики: влагосодержание, обменная емкость, химическая природа сшивающего вещества и самой матрицы;
- электропроводящие свойства: электросопротивление (поверхностное и объемное) на постоянном и переменном токе;

Таким образом, характеристика мембран включает в себя целый комплекс макро- и микросвойств этих материалов, которые исследуются разными методами.

2.2.1 Исследование электропроводящих свойств мембран

Наиболее полную информацию об электропроводящих свойствах мембранных материалов может дать метод электрохимической импедансной спектроскопии, который обеспечивает высокую точность для широкого диапазона частот воздействующего сигнала. Этот метод позволяет с высокой эффективностью исследовать физические и электрохимические системы, а также перенос ионов в твердых электролитах.

Наиболее широко импедансная методика применяется для измерения активного сопротивления мембранных материалов R_m . Величина R_m определяется как предел действительной составляющей импеданса на высоких частотах и используется для расчета проводящих свойств мембран – удельной электропроводности σ (См/м):

$$\sigma = \frac{l}{S} \frac{1}{R_m} \quad (1)$$

где l , S – толщина и площадь образца [31].

Все методы измерения электросопротивления можно условно разделить на контактные и разностные. Наиболее точным из контактных методов является измерение активной части импеданса мембраны в ртутно-контактной ячейке (рисунок 8).

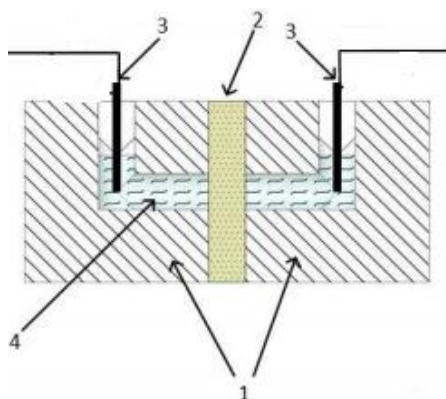


Рисунок 8 – Ртутно-контактная ячейка (1 – ячейка, 2 – мембрана, 3 – электроды, 4 – ртуть)

К достоинствам этого метода следует отнести идеальное прилегание электродов к поверхности мембраны, возможность измерять сопротивление при любой влажности, в том числе и сухого образца, а также при любой температуре. Однако использование ртути в качестве измерительных электродов препятствует широкому использованию этого метода для серийного тестирования образцов в лабораториях.

В работе [32] для измерения спектров импеданса протонпроводящих мембран, описаны два типа ячеек (рисунок 9). Зажимная (рисунок 9, а) используется в основном при работе по двухэлектродному методу, когда электрохимическая ячейка состоит из электролита (или мембраны) и двух рабочих электродов. При этом мембрана находится в контакте с электродами. Планарная конструкция (рисунок 9, б) используется при работе по

четырёхэлектродному методу, когда в электрохимической ячейке имеются токовые электроды для пропускания тока через образец, а также потенциальные электроды, с которых сигнал подается от исследуемого образца на высокоомный усилитель измерения напряжения. В обеих конструкциях ячеек необходимо знать рабочую площадь электродов и расстояние между ними.

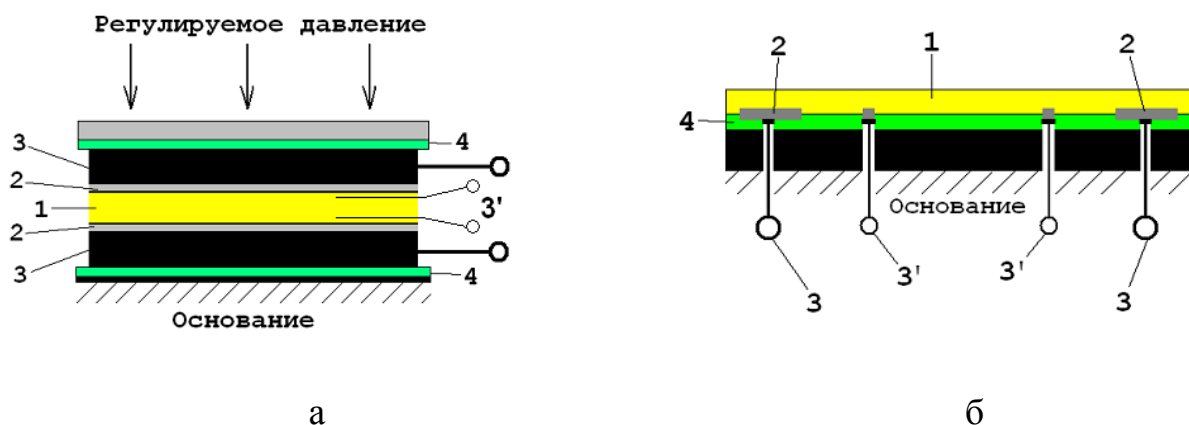


Рисунок 9 – Планарная и зажимная конструкция ячеек (1 – электролит, 2 – токовые электроды, 3, 3' - токоподводы токовых и соответствующих им потенциальных электродов, 4 изолятор)

2.2.2 Физические методы исследования структурной организации мембран

Установление взаимосвязи между структурой мембран и их транспортными свойствами необходимо для более глубокого понимания процессов разделения и возможности предсказания типа структур для осуществления конкретного процесса. Свободный объем и кристалличность оказывают существенное влияние на транспортные и разделительные свойства мембран. Для установления строгих количественных соотношении между структурой и свойствами требуется получение достоверной информации о структуре мембран на разных уровнях ее организации. В настоящее время для изучения структуры применяют целый арсенал физических методов, каждый из

которых дает информация о структуре в пределах возможностей приборов, методики эксперимента и расчетных моделей.

Достаточно сложную структуру имеют ионообменные мембраны. Основная особенность их структурной организации заключается в том, что они являются многофазными системами в результате объединения в полимерной композиции полярных и неполярных компонентов при изготовлении и различной степени гидратации этих компонентов при набухании в воде или равновесном растворе электролита.

Анализ ИК - спектров позволяет получить важную информация о строении макромолекул и характере внутри – и межмолекулярных связей. Колебательная спектроскопия является прекрасным аналитическим инструментом, позволяющий идентифицировать макромолекулы или молекулярные фрагменты, входящие в их структуру. Анализ основан на характеристичности частот колебания ряда молекулярных фрагментов.

Из многочисленных примеров применения ИК – спектроскопии в первую очередь отметим использование ее для идентификации полимерных материалов, а также для изучения кинетики полимеризации.

Метод ИК – спектроскопии был одним из первых применен к исследованию ионообменных мембран. В настоящее время этот метод наиболее часто применяется для структурного исследования мембран, так как позволяет идентифицировать обменные группы, сшивающиеся группы и отдельные фрагменты полимерной матрицы. На основе ИК – спектров разработан ряд молекулярных моделей, в центре внимания которых находятся взаимодействия фиксированных групп и противоионов с водой, а также влияние полимерной матрицы на состояние водородных связей. С ростом гидратации мембран ИК – сигнал воды приближается к ее сигналу в жидкой среде. Исследование ИК – спектров Nafion [33] позволили выделить взаимодействия молекул воды с фторуглеродной полимерной цепью. Обработка ИК – спектров позволила оценить долю свободной воды в мембранах, а также охарактеризовать с помощью полос колебаний гидроксильных групп воды соотношение молекулы

воды гидратной оболочке катиона и в гидратной оболочке фиксированных ионов [34].

В методах магнитного резонанса изучаемый материал подвергается воздействию постоянного магнитного поля H_0 и переменного магнитного поля H_1 в направлении перпендикулярном H_0 . Явление магнитного резонанса заключается в поглощении энергии переменного магнитного поля системой ядерных или электронных спинов при определенных значениях частоты переменного поля H_1 и величины намагниченности постоянного магнитного поля H_0 . В ионообменных материалах обычно наблюдают ЯМР на протонах воды и ядрах щелочных металлов и ЭПР, связанный с присутствием парамагнитных ионов или стабильных свободных радикалов в полимере [35].

Для изучения фазового состава некоторых кристаллических полимеров используется рентгенофазовый анализ. В основном структура полимеров является аморфной, что существенно ограничивает применимость к ним дифракционных исследований методов исследования. Тем не менее, метод рентгенофазового анализа применяется для изучения строения ионитов. Большое число исследований методом рентгеноструктурного анализа в малых углах выполнено для перфторированных мембран. Именно этим методом Гирке в 1977 году установил кластерный характер морфологии перфторированных мембран Nafion и положил начало интенсивным исследованиям молекулярной структуры этих ионитов [36]. С помощью рентгеновской дифракции из углового распределения интенсивности рассеяния с учетом длины волны рентгеновского излучения можно определить такие характеристики, как средняя длина периодичности микроструктуры L и размер областей гетерогенности. К настоящему времени с использованием дифракции рентгеновских лучей под малыми углами исследована структура промышленных и экспериментальных образцов перфторированных мембран МФ-4СК. Характеристические размеры структурных областей мембран, получаемые методом рентгеноструктурного анализа, используют при

формировании модельных представлений мембран на молекулярном и надмолекулярном уровне.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Подготовка образцов

Объектом исследования являлись образцы пленок ПВДФ. Образцы пленок ПВДФ толщиной 20 мкм диаметром 8 см предварительно подвергались чистке спиртом с целью удаления загрязнений с поверхности. После помещались в контейнеры (рисунок 10) с прививочным раствором.



Рисунок 10 – Контейнеры для облучения полимеров

Полимерная пленка помещалась в углубление металлического диска, сверху которого располагалась полимерная пленка полиэтилентерефталата (ПЭТФ) толщиной 10 мкм, после чего к диску крепилась оправка. Затем из герметичного контейнера откачивался воздух через отверстие, которое расположено между ободом и диском и заливали прививочный раствор. Прививочный раствор представлял смесь мономера – стирола и растворителя – толуол в соотношении 2:1. Перед заполнением контейнера раствор был предварительно очищен от кислорода путем пропускания азота через раствор.

3.2 Модифицирование пленок ПВДФ

Облучение пленок ПВДФ проводили на циклотроне Р-7М ионами ${}^4_2\text{He}$. Энергия пучка на выходе составляла 27 МэВ, ток пучка – $0,01 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$. Время облучения варьировалось от 30 секунд до 2,5 минут. Облучение проходило прямым методом (совместное облучение полимера и мономера или набухшего в мономере полимера). Для достижения равномерного облучения пленки контейнер вращался вокруг своей оси. После облучения образцы помещались в раствор толуола на 2 часа с целью удаления с поверхности пленок избыточного раствора прививаемого вещества (стирол).

Ионы ${}^4_2\text{He}$ с начальной энергией 27 МэВ проходили через титановое окно толщиной 40 мкм, после 4 см воздуха, далее следовала пленка ПЭТФ толщиной 10 мкм, следом находилась пленка ПВДФ в прививочном растворе стирола с толуолом с толщиной раствора в 1 мм (рисунок 11). Исходя из схемы представленной на рисунке 11 видно, что из начальной энергии пучка 27 МэВ из за потерь в каждом слое к пленке ПВДФ доходит пучок ионов ${}^4_2\text{He}$ с энергией 5,1 МэВ. Потери энергии пучка рассчитывались с помощью программы SRIM. Основные результатов расчетов приведены в таблице 2.

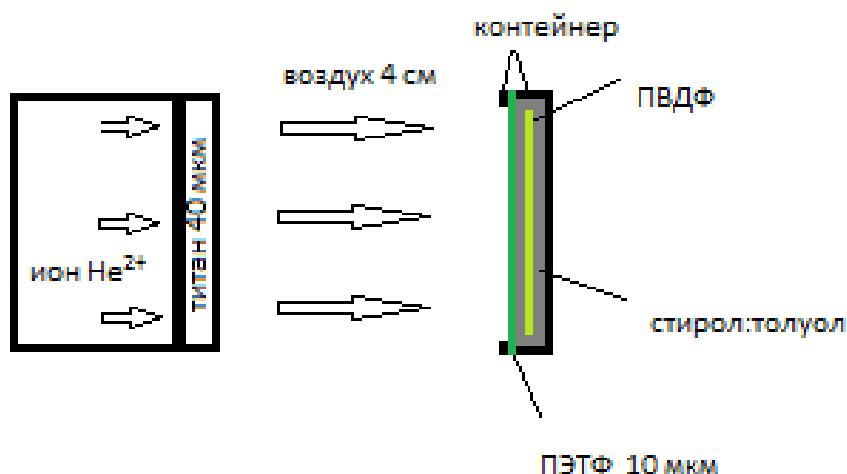


Рисунок 11 – Схема облучения пленок ПВДФ

Таблица 2 – Потери энергии на слоях

Слой	Титановое окно	Воздух	ПЭТФ	Прививочный раствор	ПВДФ
Потери энергии, МэВ	10	2,25	0,650	9	5,1

В таблице 3 приведены данные поглощённой дозы и параметры облучаемых плёнок ПВДФ.

Таблица 3 – Поглощённая доза модифицированных плёнок ПВДФ

Время облучения, мин.	Флюенс, $\cdot 10^{13}$ ион/см ²	Удельная потеря энергии, МэВ*см ² /г	Поглощённая доза, МГр
0,5	0,469	0,8447	0,633
1,5	1,406	0,8447	1.899
2	1,875	0,8447	2.532
2,5	2,344	0,8447	3.165

Сульфирование проводилось в серной кислоте (H₂SO₄) в течении 70 часов при температуре 95 °С. После сульфирования образцы помещались в 0,1 М раствор NaOH, а после высушивались до постоянной массы при температуре 70°С.

3.3 Методы исследования модифицированных мембран

3.3.1 Измерение степени прививки/сульфирования и водопоглощения

Для измерения степени прививочной сополимеризации мономера, степени сульфирования и водопоглощения применялся гравиметрический метод, то есть исходная масса относилась к массе после сульфирования/“прививки мономера”/водопоглощения. Значения вычислялись по формуле

$$Q = \frac{m_i - m_p}{m_i} \cdot 100\% \quad (2)$$

где m_i - масса исходной пленки, m_p - масса после сульфирования/прививки/водопоглощения. Для измерения водопоглощения пленки сутки выдерживались в дистиллированной воде.

3.3.2 Измерение обменной емкости

Обменная емкость вещества показывает число протонов на единицу массы сухой мембраны. Для этого пленки в течении 1 часа выдерживали в воде при 80 °С. После пленки помещались в 0,1 молярный раствор NaOH и устанавливали на магнитную мешалку на 1 час. После титровали.

Обменная емкость рассчитывалась по формуле:

$$OE = \frac{0.1 * V_{NaOH}}{m_{сух}} \quad (3)$$

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

3.3.3 Измерение протонной проводимости полученных мембран

Выше отмечено, что в основном протонообменная мембрана представляет собой пленку из полимера, сочетающего гидрофобную основную цепь и боковые цепи, содержащие кислотные группы (гидрофильная часть). В присутствии воды в полимере она располагается вблизи кислотных групп, образуя наноразмерный гидратную область. В этой области наряду с водой содержатся различные гидратированные формы протона, которые свободно передвигаются. Таким образом, гидрофильная часть полимера отвечает за эффективный протонный транспорт.

Протонную проводимость определяли методом импедансной спектроскопии на импедансметра Z-500PX («Элинс», Россия). В состав прибора Z-500PX входит процессор обработки сигнала, два канала АЦП, цифровой генератор синусоидального напряжения, электрометрический усилитель

потенциала (напряжения), преобразователь ток-напряжение, селектор «типа работы» (выбор типа обратной связи, а также коммутация входных сигналов – с внутреннего предусилителя-потенциостата или внешнего), усилитель мощности выходного напряжения, преобразователь USB интерфейса (рисунок 12).

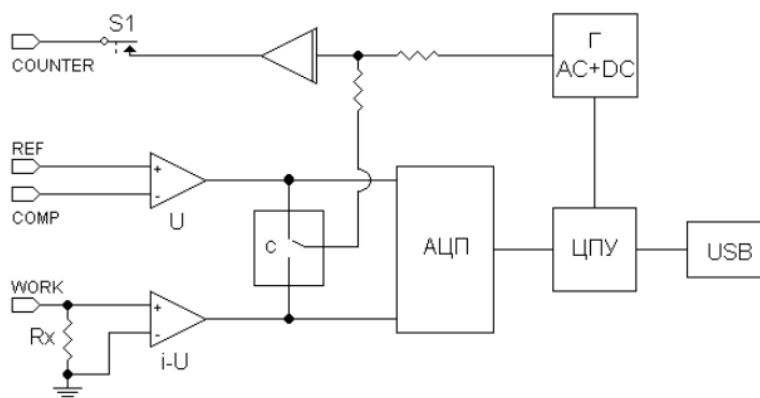


Рисунок 12 – Структурная схема импедансметра

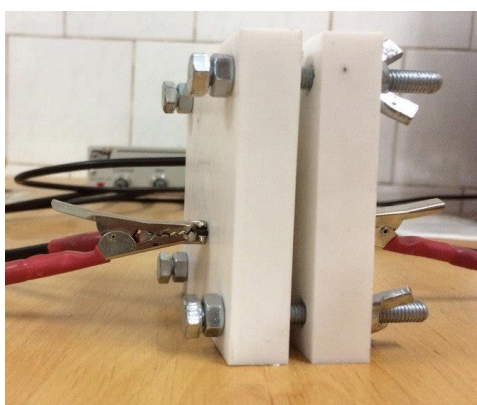
Принцип работы прибора основан на инверторе, входными сигналами которого являются генератор синусоидального напряжения и сигнал обратной связи по напряжению. Электрометр потенциала (напряжения) и преобразователь ток-напряжение усиливают соответствующие сигналы и подают их на селектор «типа работы» и входы АЦП. Полученные сигналы тока и приложенного напряжения обрабатываются и из анализа сдвига фаз этих сигналов и отношения их амплитуд рассчитываются величины действительной и мнимой части импеданса исследуемого образца, которые затем могут быть пересчитаны в активное сопротивление и емкость этого образца.

Измерительная ячейка была изготовлена из титановых пластин. Рабочий электрод (Work), противоэлектрод (Counter) и оба электрода сравнения (Ref и Comp) расположены на двух противоположных поверхностях электродов, которые расположены на плоских поверхностях образца с известными геометрическими размерами. Это позволяет с высокой точностью определить

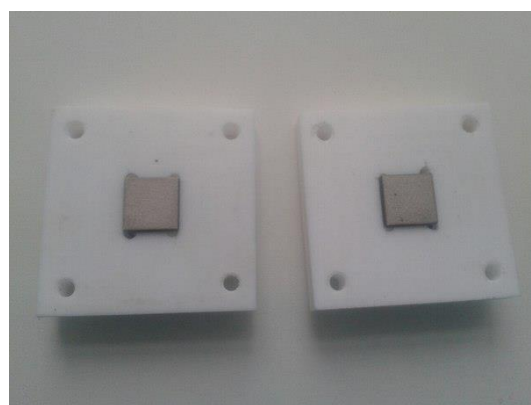
удельную электропроводность исследуемого вещества. При такой схеме (рисунок 15) в общий импеданс ячейки вносят вклад процессы на двух границах раздела электрод/электролит. На рисунке 13 и 14 приведены конструкция и фотоснимки титановых электродов.



Рисунок 13 – Двухконтактная конструкция ячейки (1 – электролит, 2 – изолятор, 3 - электроды)



а



б

Рисунок 14 – Фотоснимки электродов (а – в собранном виде, б – в разобранном виде)

Импедансметр подключен к электродам двухконтактным методом. (рисунок 15)

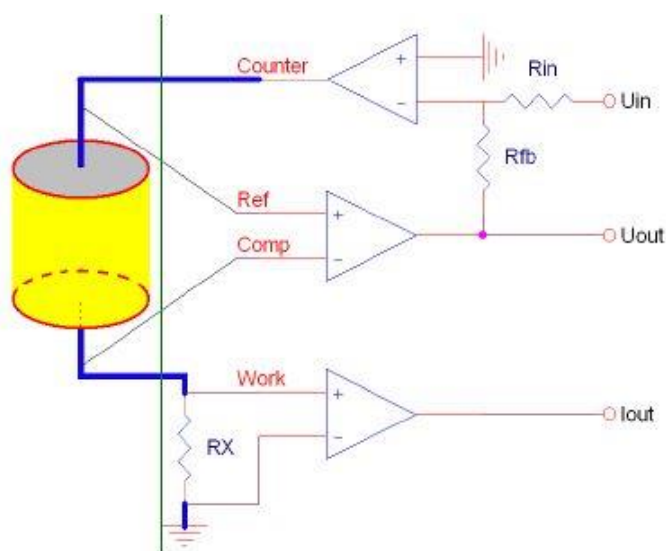


Рисунок 15 – Двухэлектродная схема подключения.

Токовые электроды (Counter и Work) попарно объединены с соответствующим им потенциальными (Ref и Comp). Получается, что прибор измеряет напряжение, соответствующее разнице напряжений между токовыми электродами. То есть, регистрируется все напряжение на всей электрохимической ячейке. Регистрируемое напряжение и ток характеризуют всю ячейку, то есть свойства и процессы как на обоих электродах, так и в электролите. Эта схема наиболее часто используется при работе с химическими источниками тока (ХИТ), а также в большинстве случаев работы с твердыми электролитами. По сравнению с четырехконтактным методом, которая измеряет поверхностное сопротивление, двухконтактная схема проводит измерения поперечной (объемной) проводимости [32].

Для образования гидратных областей со свободными протонами в мембране, пленки помещались в дистиллированную воду на сутки. Полностью гидратированный образец измерялся между двумя электродами титанового сплава BT1-0. Рабочий электрод (Work), противэлектрод (Counter) и оба электрода сравнения (Ref и Comp) расположены на двух противоположных поверхностях электродов, которые расположены на плоских поверхностях

образца с известными геометрическими размерами. Это позволяет с высокой точностью определить удельную электропроводность исследуемого вещества.

Измерения проводились при температуре 24⁰С в интервале частот от 1 Гц до 0,5 МГц, амплитуда внешнего сигнала составляла 50 мВ. Проводимость рассчитывалась по следующей формуле:

$$\sigma = \frac{L}{R \cdot A} \quad (4)$$

где σ - протонная проводимость, L – толщина мембран, A – поверхностная площадь контакта мембран с электродами, R- активное сопротивление высокочастотной области годографа импеданса. Сопротивление образца определяли из годографа импеданса по высокочастотной отсечке на оси активных сопротивлений.

3.4 Количественный анализ в ультрафиолетовой и видимой спектроскопии

Метод УФ – спектроскопии используется для получения информации о кинетике химических реакций. Возникновение УФ спектра связано с поглощением света органическими соединениями в ближнем и видимой областях. Неокрашенные вещества поглощают излучение в УФ области спектра, а окрашенные в видимой части спектра.

3.5 Спектроскопия комбинационного рассеяния света (Рамановская спектроскопия)

Каждая рассеивающая частица дает свой собственный характеристический колебательный спектр комбинационного рассеяния (КР), который используют для качественного измерения. На спектроскопию КР не влияет наличие воды. По появлению новых линий в спектре КР можно обнаружить новые молекулярные образования, возникающие при химическом

взаимодействии. Интенсивность характеристической линии КР пропорциональна объемной концентрации частиц и позволяет производить качественный анализ.

Широкому использованию спектроскопии КР для исследования полимеров частично препятствуют следующие факторы:

1. Низкая интенсивность КРС для многих полимеров, составляющая примерно 10^{-8} от интенсивности возбуждающего света;
2. Наличие во многих случаях фонового излучения;
3. Наличие флуоресцирующих примесей;

Область практического использования КР для характеристики полимеров включают изучение конфигурации и конформации цепей гомо- и сополимеров, образование спиралей; полимерных кристаллов; кристаллической и аморфной ориентации в полимерах; текстуры, особенно при использовании низкочастотной спектроскопии КР; влияние напряжения на полимеры; процессов деструкции.

Спектры КРС, представленные в данной работе, были получены с помощью рамановского спектрометра Centaur UHR компании Nano Scan Technology (Рисунок 16), источником лазерного излучения является одномодовый лазер с длиной волны 532 нм.



Рисунок 16 – Рамановский спектрометр Centaur UHR

3.8 Сканирующий электронный микроскоп

Микрофотографии и элементный анализ модифицированных образцов был получен с помощью сканирующего электронного микроскопа Quanta 200 3 D оснащенный рентгеновским детектором Sapphire в Томском центре коллективного пользования. Микроскопия и элементный анализ проводились на сколах образцов, которые были получены путем разлома образцов в жидком азоте после предварительной выдержки их (в течение 24 часов) в воде при температуре 24° С.

3.9 Рентгенофазовый анализ

В данной работе рентгеновские спектры были получены на дифрактометре Shimadzu XRD – 7000. Диапазон углов сканирования 2θ составлял от 10° до 60°. Скорость сканирования 1 град/мин.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

4.1 Кинетика накопления полистирола в полимерной матрице

На рисунке 17 приведены данные по кинетике накопления полистирола в полимерной матрице в зависимости от флюенса подающих частиц. Видно, что при увеличении флюенса наблюдается увеличение количества полистирола в полимерной матрице до 6 масс. % при флюенсе $2,344 \cdot 10^{13}$ ион/см².

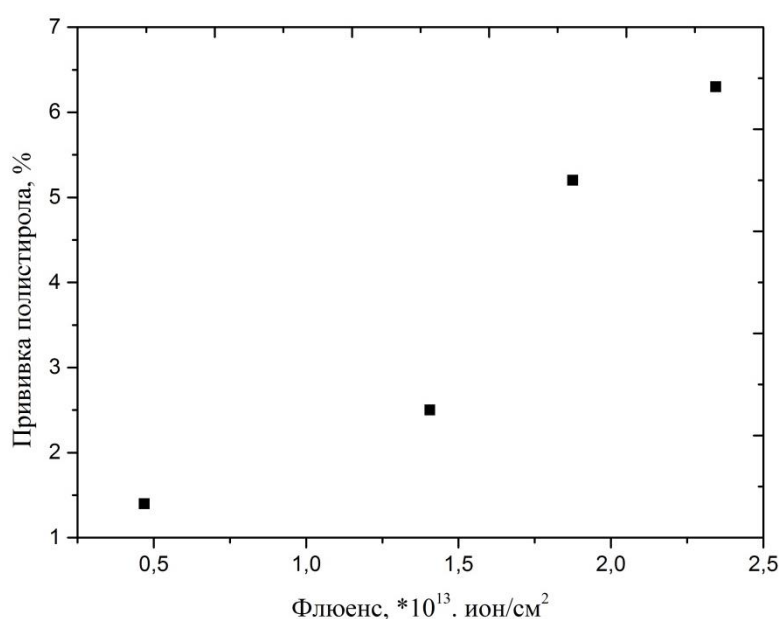


Рисунок 17 – Кинетика накопления стирола в полимерной матрице в зависимости от флюенса

На рисунке 18 представлены результаты УФ-спектроскопии, которые хорошо согласуются с данными полученными гравиметрическим методом.

Полоса поглощения полистирола (C_8H_8) находится в интервале длин волн 240-260 нм, что хорошо согласуется с литературными данными, а по увеличению интенсивности линий можно судить о количественном содержании стирола [37].

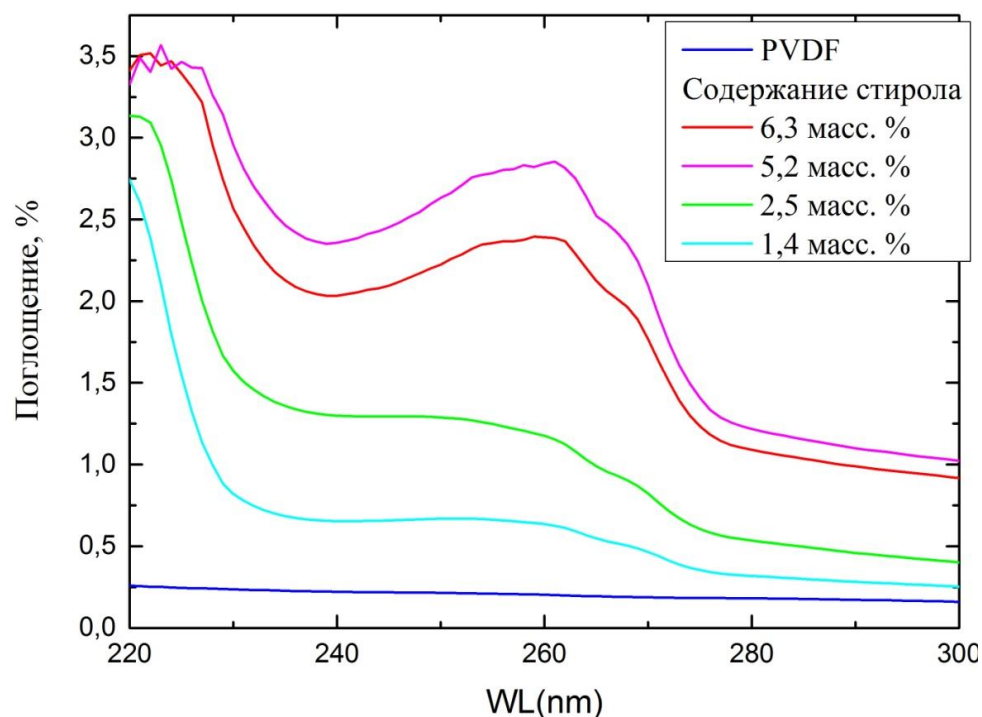


Рисунок 18 – УФ – спектры поглощения пленок до и после облучения в растворе стирола

4.2 Структурные изменения в матрице ПВДФ при радиационно-химической прививки полистирола

Так как ПВДФ является частично кристаллическим полимером (степень кристалличности 40 %) вследствие чего в структуре ПВДФ различают несколько полиморфных модификации (α и β – фазы), которые различаются структурой цепи и упаковкой макромолекул (рисунок 17). Колебательные полосы при 516 (CF_2), 870 (CC), 795 (CF_2) cm^{-1} 1420 (CH_2) cm^{-1} характеризуют α -фазу, а полоса при 840 cm^{-1} (CH_2) относится к β -фазе (рисунок 19). Идентификация КРС исходной и модифицированных пленок ПВДФ осуществлялось путем сравнения с литературными данными [18].

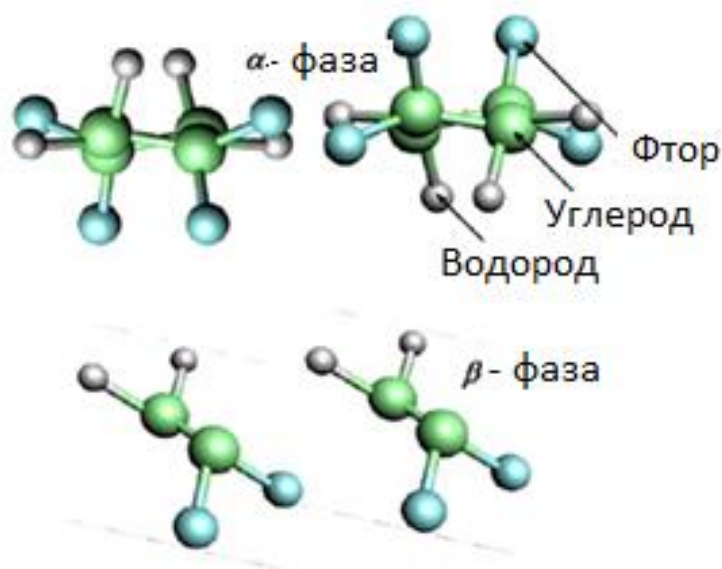


Рисунок 19 – Атомная структура α и β -фаз ПВДФ

Прививка полистирола в полимерную матрицу ПВДФ оказывает значительные влияния в спектры КРС модифицированных образцов. На рисунке 20 наблюдается сокращение, расширение, малая интенсивность и появление новых колебательных полос поглощения после облучения в растворе стирола при 395, 516, 795 см^{-1} , что заметно влияет на CF связи α – фазы полимера. Из чего можно сделать вывод, что в основном прививка проходит путем замещения фтора в основной цепи полимера. Появление новых полос при 1001 и 1032 см^{-1} относятся к валентным колебаниям СН связей привитого полистирола к полимерной матрице.

Плохо разрешенные пики у образцов в области 1001 и 10032 см^{-1} у образцов с содержанием полистирола в 1,4 и 2,5 масс. % можно объяснить наличием фонового излучения, флуоресцирующих примесей, а также малой интенсивностью КРС, составляющая около 10^{-8} от интенсивности возбуждающего света, которая является основным препятствием для данного метода при изучении полимеров.

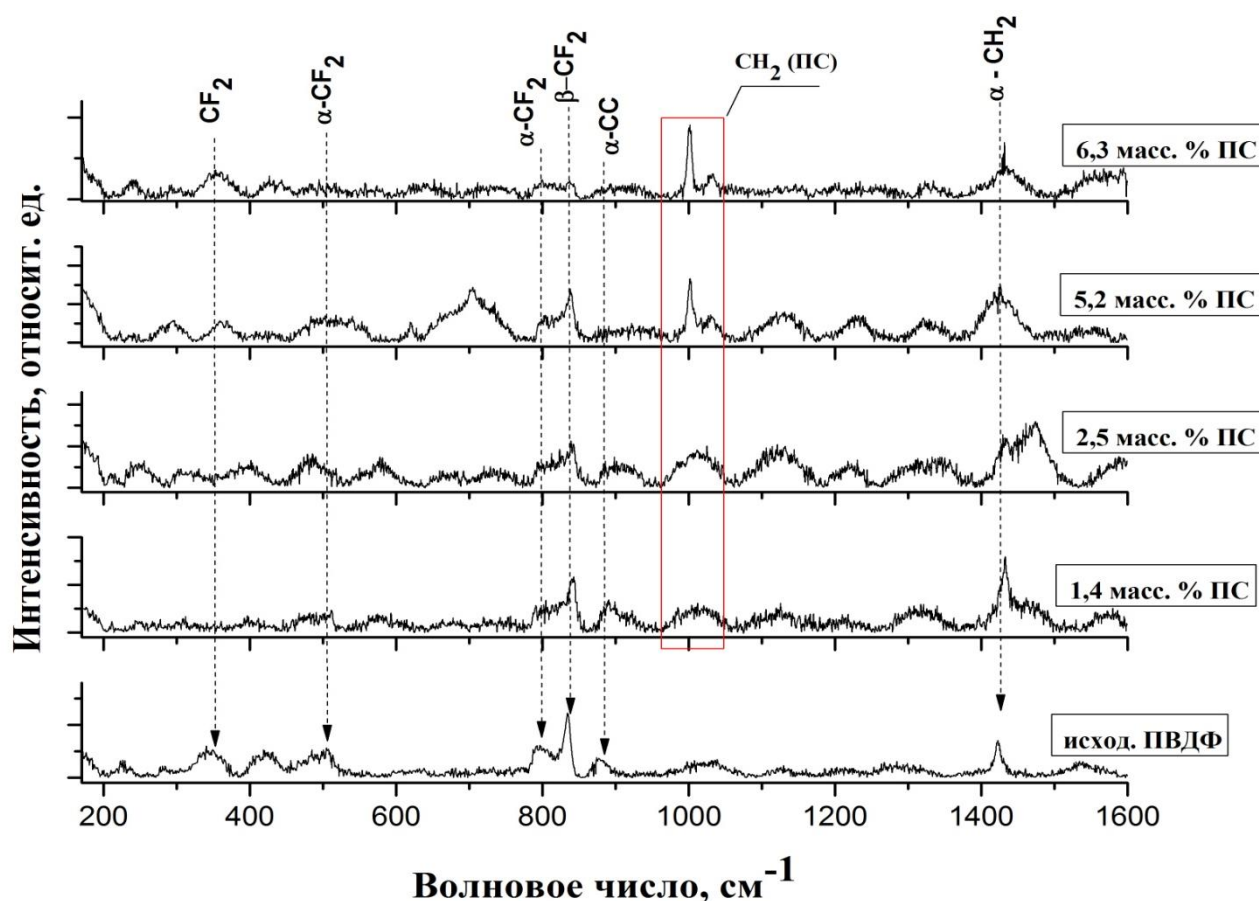


Рисунок 20 – Спектры комбинационного рассеяния света пленок ПВДФ до и после модифицирования

На рисунке 21 представлены рентгеновские спектры исходной пленки ПВДФ и образцов пленок после облучения в растворе стирола. У всех образцов, в том числе и исходного, наблюдаются пики при $2\theta=16,8$ и $21,5$, которые относятся к α и β фазам полимера соответственно. Из рентгеновских спектров можно сказать, что пик α -фазы при $2\theta=16,8$ наиболее ярко выражен у образца немодифицированной пленки ПВДФ и с увеличением флюенса ионов незначительно «подавляется», вследствие чего можно сделать вывод, что прививка стирола к полимерной матрице значительно влияет на α -фазу полимера, что хорошо согласуется с данными полученные методом КРС. Также с увеличением флюенса, наблюдается уменьшение интенсивности α и β фаз полимера, что говорит об увеличении аморфной фазы полимера, вследствие

чего можно сделать вывод, что прививка радиационно-химическая прививка стирола способствует уменьшению степени кристалличности полимера [19]. Также в статье [39] установлено, что прививка полистирола в матрице ПВДФ эффективно инициируется в аморфных областях, чем объясняется увеличение аморфной фазы.

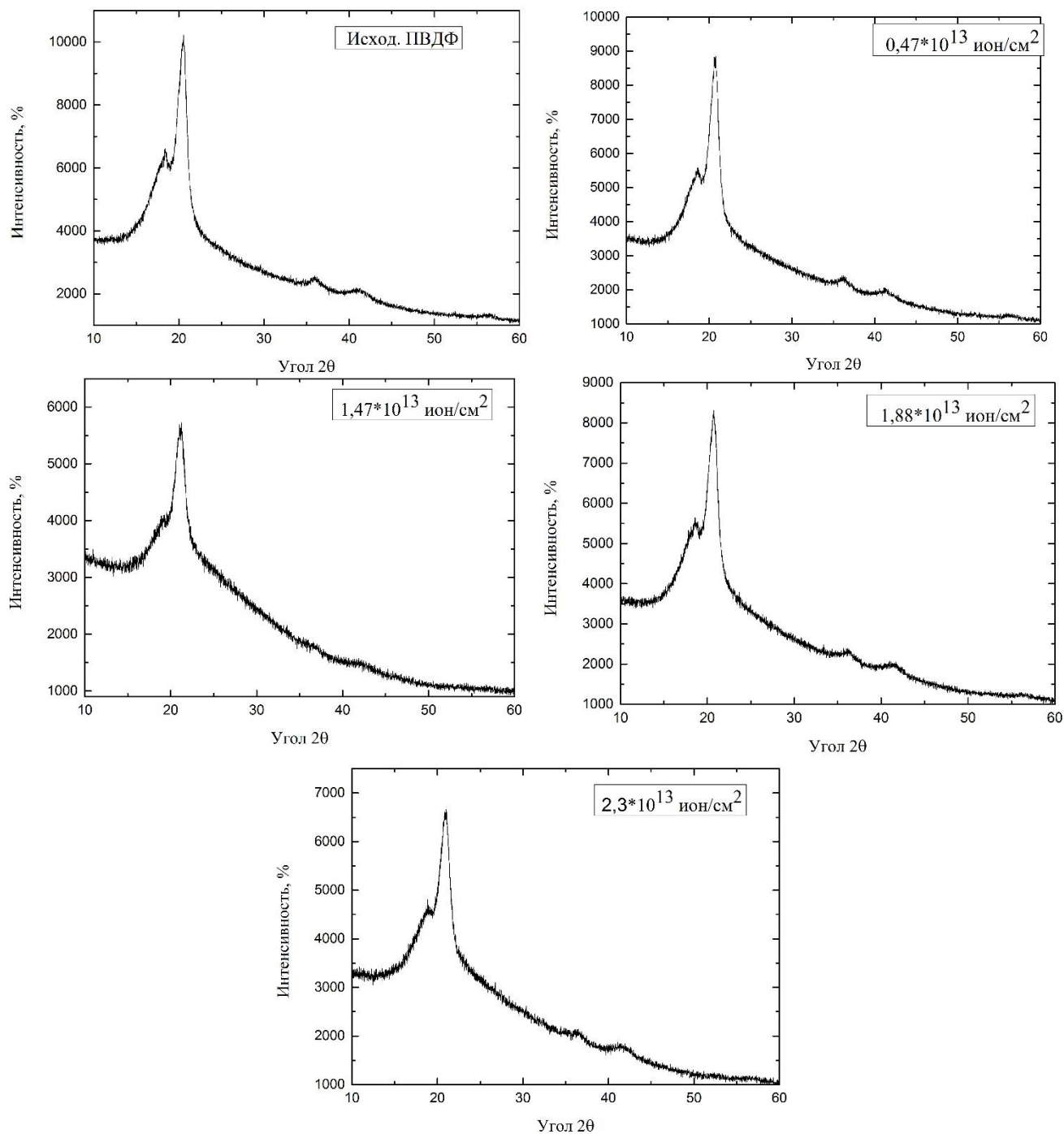


Рисунок 21 – Рентгеновские спектры пленок ПВДФ после облучения в растворе стирола

4.3 Сульфирование привитого полистирола

Степень сульфирования привитого полистирола в полимерной матрице увеличивается с количеством привитого полистирола в матрице ПВДФ (рисунок 22).

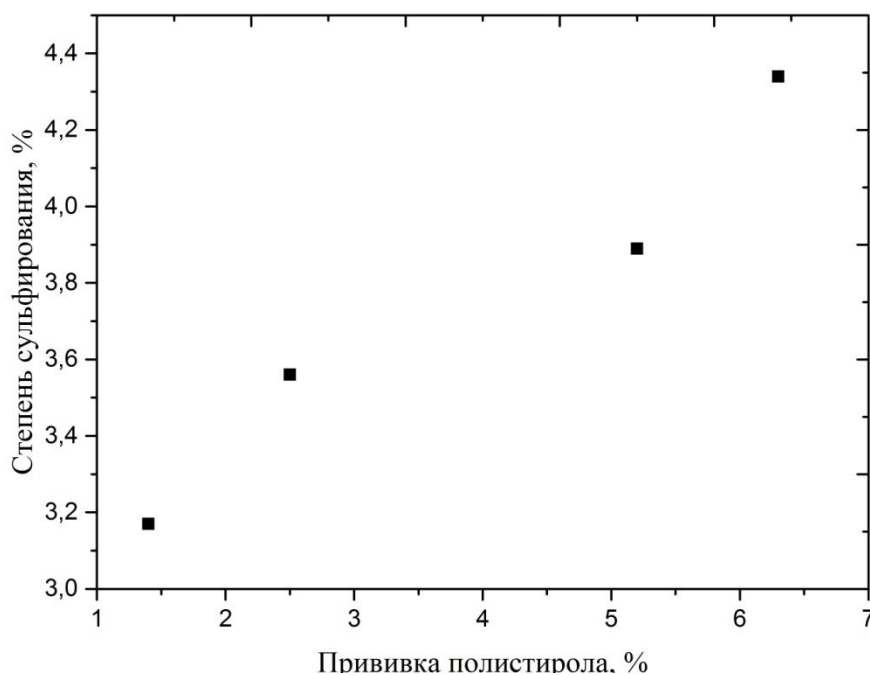


Рисунок 22 – Зависимость степени сульфирования от прививки полистирола

Сульфирование было выполнено по всему объему образцов, о чем говорят данные, полученные с помощью электрон-рентгеновского анализа на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ Quanta 200 3 D оснащенный рентгеновским детектором Sapphire).

Анализ выполнялся по поперечному сечению образцов мембран (рисунок 23). Результаты элементного анализа модифицированных образцов свидетельствуют о присутствии серы, которая в свою очередь указывает на наличие сульфо-групп. Концентрация серы по глубине образца распределена равномерно (таблица 4) и количественно согласуется с данными полученными

гравиметрическим методом. Однородное распределение серы по глубине наблюдается у всех модифицированных пленок.

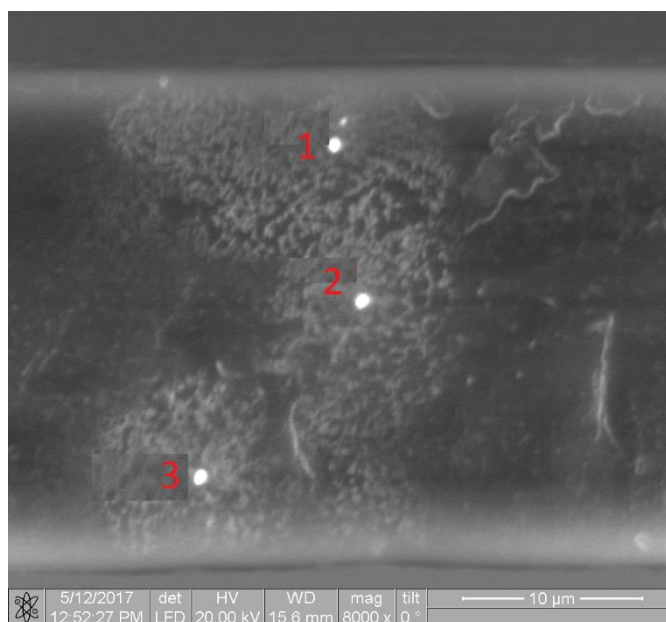
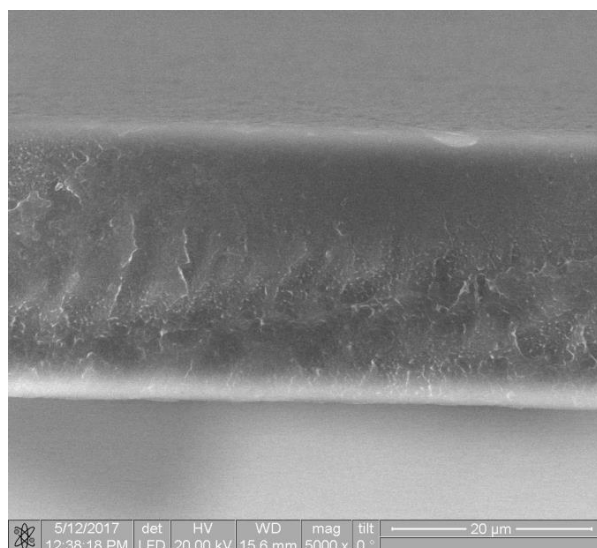


Рисунок 23 – Микрофотография поперечного скола модифицированного образца.

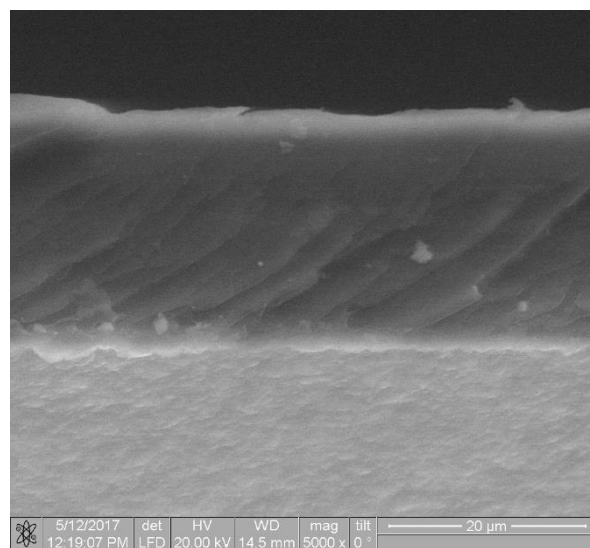
Таблица 4 – Распределение концентрации серы по поперечному сечению образца модифицированной пленки ПВДФ при флюенсе, воздействующих на нее ионов $1,4 \cdot 10^{13}$ ион/см²

Элемент	Содержание элементов, ат./масс. %		
	1	2	3
S	2/4	2/5	2/5

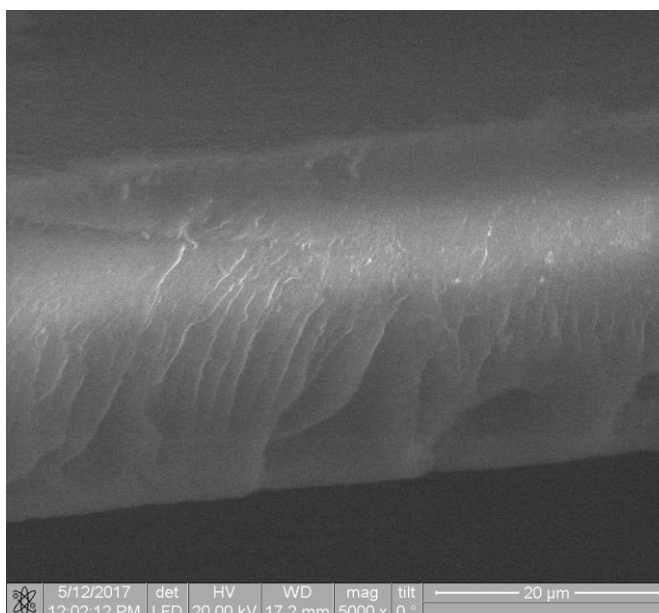
Исследование поперечных сечений модифицированных мембран методом сканирующей электронной микроскопии показало, что сохраняется однородность мембран по всему объему (рисунок 26).



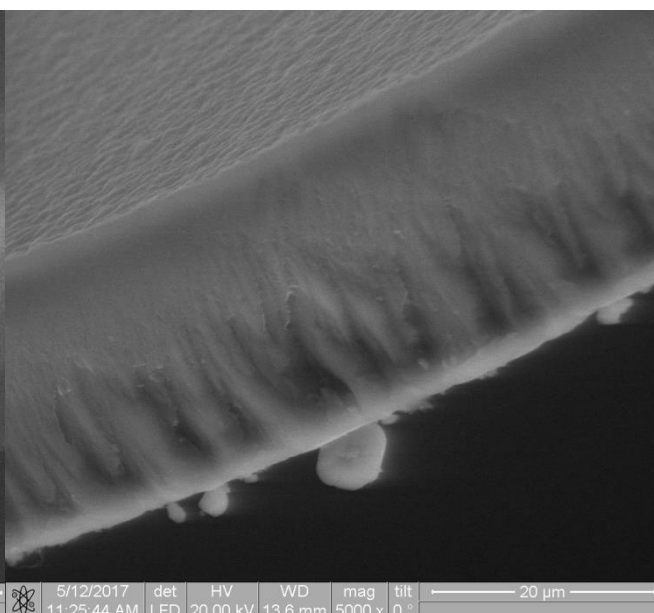
а



б



в



г

Рисунок 26 – Микрофотографии поперечного скола модифицированных образцов ПВДФ (а – 3,17 %; б – 3,56 %; в – 3,89 %; г– 4,34 % сульфид-групп в полимерной матрице)

Сульфирование привитого полистирола дает пленкам способность набухать в воде и появлению протонной проводимости. Из рисунков 24, 25 видно, что с увеличением степени прививки сульфид-групп увеличивается значения водопоглощения и протонной проводимости, которые напрямую

зависят друг от друга, то есть перенос протона осуществляется по водным каналам в полимерной матрице.

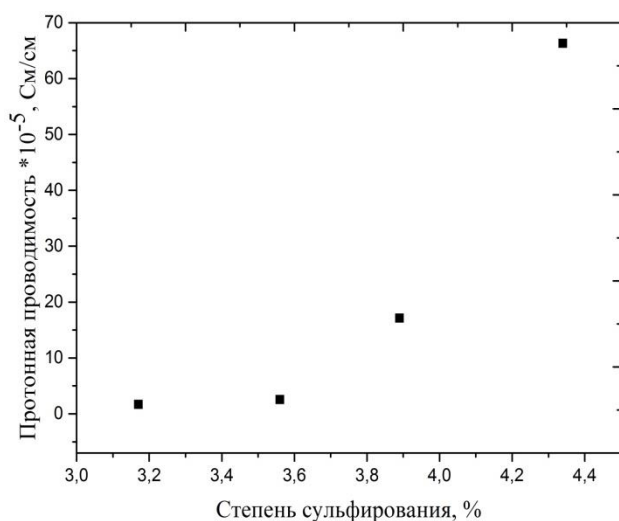


Рисунок 24 – Зависимость протонной проводимости от содержания сульфо-групп

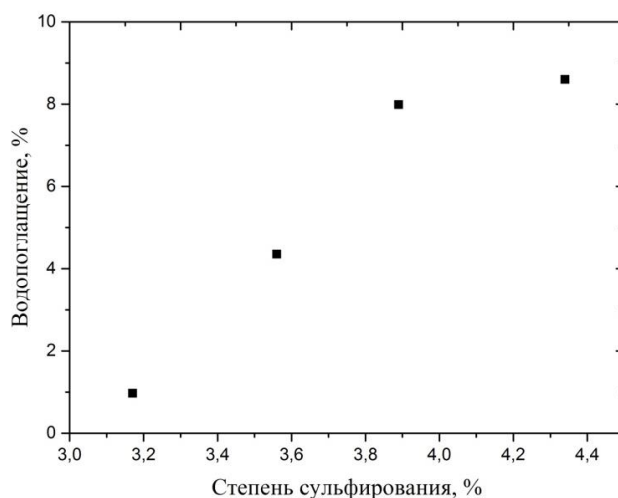


Рисунок 25 – Зависимость водопоглощения от содержания сульфо-групп

По литературным данным на сегодняшний день предложены два механизма протонной проводимости сульфированных полимеров. В первом методе протон переходит скачками с одной сульфо-группы к другому, а во втором протонный перенос осуществляется по водным каналам. Вследствие чего можно сделать вывод что протонная проводимость зависит от водопоглощения полученной мембраны и от содержания сульфо-групп, что хорошо согласуется с экспериментальными данными, то есть при увеличении количества сульфо-групп и значения водопоглощения увеличивается протонная проводимость [16, 39].

В таблице 5 указаны данные по прививке стирола, сульфогрупп, протонной проводимости и обменной емкости. Также стоит отметить что не все количество привитого полистирола поддается сульфированию, что можно объяснить накоплением стирола в полимере без связи с полимерной матрицей (процесс гомополимеризации).

Таблица 5 – Значения флюенса, степени сульфирования, водопоглощения, проводимости и обменной емкости.

Флюенс, 10^{13} ионы/см ²	Степень сульфирования, %	Водопоглощения, %	Протонная проводимость, См/см* 10^{-5}	Обменная емкость, мг*экв/г
0,469	3,2	0,97	0,125	0,0052
1,406	3,6	4,36	2,532	0,067
1,875	3,9	8,00	17,123	0,095
2,344	4,3	8,59	66,313	0,061

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Путем радиационно-химической прививки стирола с использованием ускоренных пучков ионов ${}^4_2\text{He}$ с последующим сульфированием на основе полимерной пленки ПВДФ получены сульфосодержащие полимерные протон-проводящие мембраны с протонной проводимостью $66,313 \cdot 10^{-5}$ См/см.

Исследование кинетики накопления полистирола в пленке ПВДФ показало, что при радиационно-химической модификации пленок количество введенного полистирола в матрицу ПВДФ возрастает с увеличением флюенса частиц (поглощенной дозы) и достигает 6 масс. % при флюенсе $2,344 \cdot 10^{13}$ ион/см² и поглощенной дозе 3.165 МГр.

Прививка полистирола проходит путем замещения фтора в основной цепи полимера, что было выявлено в результате анализа спектров комбинационного рассеяния света образцов пленок с привитым полистиролом.

Анализ рентгеновских спектров, модифицированных образцов пленки выявил увеличение аморфной фазы полимера при его модифицировании с ростом количества введенного полистирола, что, соответственно, приводит к уменьшению степени кристалличности полимера.

Установлено, что практически весь радиационно-химически введенный полистирол сульфруется в концентрированной серной кислоте при 90°C, что позволяет получить мембраны с обменной емкостью до 0,095 мг*экв/г, влагосодержанием до 8 масс. %.

Полученные результаты позволяют рассматривать радиационно-химическое модифицирование пленок ПВДФ с использованием ускоренных пучков ионов ${}^4_2\text{He}$, как перспективный способ получения протон-проводящих мембран, которые могут применяться в качестве протонообменных мембран для низкотемпературных ТЭ.

5. ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ

5.1 Предпроектный анализ

Потенциальные потребители результатов исследования

Продуктом данного научного исследования является полимерная протонообменная мембрана.

Целевой рынок данной продукции можно отнести физические лица, учебные учреждения, здравоохранительные отрасли.

5.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Таблица 6 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок)

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б _ф	Б _{к1}	Б _{к2}	К _ф	К _{к1}	К _{к2}
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1. Повышение производительности труда пользователя	0,1	5	5	3	0,5	0,5	0,3
2. Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,1	4	2	3	0,4	0,2	0,3
3. Надежность	0,1	4	2	3	0,4	0,2	0,3
4. Уровень шума	0,02	1	1	1	0,02	0,02	0,02
5. Безопасность	0,2	5	5	5	1	1	1
6. Простота эксплуатации	0,07	4	3	4	0,28	0,21	0,28
7. Качество интеллектуального интерфейса	0,02	3	2	2	0,06	0,04	0,04
8. Возможность подключения в сеть ЭВМ	0,04	2	3	2	0,08	0,12	0,08
Экономические критерии оценки эффективности							
1. Конкурентоспособность продукта	0,03	3	3	2	0,09	0,09	0,06
3. Цена	0,04	4	3	1	0,2	0,15	0,05
5. Послепродажное обслуживание	0,04	3	3	3	0,12	0,12	0,12

6. Финансирование научной разработки	0,1	3	4	2	0,3	0,4	0,2
7. Срок выхода на рынок	0,04	2	3	4	0,0	0,0	0,1
8. Наличие сертификации разработки	0,1	4	4	4	0,4	0,4	0,4
Итого	1	47	43	36	3,9	3,7	3,2

5.3 SWOT-анализ

SWOT – Strengths (сильные стороны), Weaknesses (слабые стороны), Opportunities (возможности) и Threats (угрозы) – представляет собой комплексный анализ научно-исследовательского проекта. SWOT-анализ применяют для исследования внешней и внутренней среды проекта. Результаты исследования приведены в матрице SWOT.

Таблица 7 – Матрица SWOT

	Сильные стороны научно-исследовательского проекта: С1. Относительно дешевые методы и подходы модифицирования для создания протонопроводящих мембран. С2. Эффективные и низкзатратные мембранные материалы для топливных элементов. С3 Метод модифицирования не требует использования инициаторов, что обеспечивает частоту продукта. С4. Большие возможности управления структурой и морфологией полимерной матрицы. С5 Экологичность	Слабые стороны научно-исследовательского проекта: .Сл1. Малое количество литературных данных о полимерных наполнителях. Сл2. Широкий спектр используемых методов иницируемой прививки не всегда позволяет получить должного результата. Сл3. Недостаток Финансовых средств. Сл4. Проблемы материального обеспечения.
--	--	--

	технологии	
Возможности: В1. Использование научно-исследовательских достижений ТПУ В2. Появления дополнительного спроса на новый продукт. В3. Повышение стоимости конкурентных разработок.		
Угрозы: У1. Отсутствие спроса на новые продукции. У2. Несвоевременное финансовое обеспечение НИР со стороны государства. У3. Проблемы с материально-техническим обеспечением.		

Таблица 8 – Интерактивная матрица проекта

Сильные стороны проекта						
Возможности проекта		C1	C2	C3	C4	C5
	B1	+	-	0	+	-
	B2	-	-	-	-	+
	B3	-	0	0	-	0
Слабые стороны проекта						
Возможности проекта		Сл1	Сл2	Сл3	Сл4	
	B1	-	+	+		
	B2	-	-	0		
	B3	-	0	0		
Сильные стороны проекта						
Угрозы проекта		C1	C2	C3	C4	C5
	У1	0	-	0	0	0

	У2	0	-	0	0	-
	У3	+	-	-	-	-
	У4	-	-	-	-	-
Слабые стороны проекта						
Угрозы проекта		Сл1	Сл2	Сл3	Сл4	
	У1	-	-	0	0	
	У2	-	-	0	-	
	У3	0	-	-	+	

В рамках третьего этапа составлена итоговая матрица SWOT – анализа

Таблица 9 – Итоговая матрица SWOT – анализа

	Сильные стороны научно-исследовательского проекта: С1. Относительно дешевые методы и подходы модифицирования для создания протонопроводящих мембран. С2. Эффективные и низкочастотные мембранные материалы для топливных элементов. С3 Метод модифицирования не требует использования инициаторов, что обеспечивает частоту продукта. С4. Большие возможности управления структурой и морфологией полимерной матрицы. С5 Экологичность технологии	Слабые стороны научно-исследовательского проекта: .Сл1. Малое количество литературных данных о полимерных наполнителях. Сл2. Широкий спектр используемых методов иницируемой прививки не всегда позволяет получить должного результата. Сл3. Недостаток Финансовых средств. Сл4. Проблемы материального обеспечения.
Возможности: В1. Использование научно-исследовательских достижений ТПУ В2. Появления	При использовании инновационной инфраструктуры ТПУ упрощается проведение процессов модифицирования	Малое количество литературных источников по данной работе. Естественные ограничения по

дополнительного спроса на новый продукт. ВЗ. Повышение стоимости конкурентных разработок.	полимерных пленок, с помощью которого появиться возможность получения протонопроводящих мембран. Для проведения радиационно прививочной полимеризации применяют широкий спектр различных источников ионизирующего излучения, что возможно при использовании инфраструктуры ТПУ. Появление спроса на новый продукт может быть увеличен за счет технологичности и экологичности продукта.	радиационной безопасности не всегда позволяют выбирать желаемые интенсивности излучения и энергетический спектр. Если использовать инновационную структуру ТПУ, то появиться возможность избавиться от недостатка финансовых средств.
Угрозы: У1. Отсутствие спроса на новые продукции. У2. Несвоевременное финансовое обеспечение НИР со стороны государства. У3. Проблемы с материально-техническим обеспечением.	на сегодняшний день существует широкий спектр различных методов модифицирование полимерных мембран, которые широко применяются в других отраслях, вследствие чего может возникнуть проблема вывода продукции на рынок.	Отсутствие спроса на новые технологии, могут ограничить поступление финансовых средств

5.4 Оценка готовности проекта к коммерциализации

Таблица 10 – Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний разработчика у
----------	--------------	--	---

1.	Определен имеющийся научно-технический задел	4	4
2.	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	3	5
3.	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	5	5
4.	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	4	5
5.	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	2	3
6.	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	2	3
7.	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	4	4
8.	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	3	4
9.	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	3	3
10.	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	3	3
11.	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	1	2
12.	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	2	2
13.	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	2	2
14.	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	3	4
15.	Проработан механизм реализации научного проекта	2	4
	ИТОГО БАЛЛОВ	43	53

По итогам таблицы видим, что $B_{\text{сум}}$ равно 43 и 53, что говорит о том, что перспективность разработки знания разработчика выше среднего. По результатам оценки следует вывод, что инвестирование в текущую разработку и в направления ее дальнейшего улучшения актуально.

5.5 Инициация проекта

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

Таблица 11 – Цели и результат проекта

Цели проекта	Модифицирование коммерческих полимерных материалов с целью получения протонопроводящих мембран и установление влияния ионизирующего излучения на транспортные и физико-механические свойства полученных образцов
Ожидаемые результаты	Получение протонопроводящей мембраны
Критерии приемки результата проекта	Оригинальные методы и подходы модифицирования для создания нового вида протонопроводящих мембран
Требования к результатам проекта	Проводимость порядка $10^{-1} - 10^{-3}$ См/см; Газонепроницаемость; Механическая прочность; Высокая химическая стабильность; Небольшая степень набухания;

5.6 Организационная структура проекта

Таблица 12 – Организационная структура проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудозатраты, час.
1	Дуброва Наталья Александровна, ассистент кафедры общей физики ФТИ ТПУ	Руководитель	Координация деятельности проекта	250
2	Мысаханов Мурат Алматович, магистрант кафедры общей физики ТПУ	Исполнитель	Выполнение ВКР	620
ИТОГО:				870

5.7 Ограничения и допущения проекта

Таблица 13 – Ограничения проекта

Фактор	Ограничения/ допущения
3.1. Бюджет проекта	76975,12 руб.
3.1.1. Источник финансирования	НИ ТПУ ФТИ КОФ
3.2. Сроки проекта:	10.01.17-1.06.17
3.2.1. Дата утверждения плана управления проектом	11.01.17
3.2.2. Дата завершения проекта	1.06.17

5.8 Иерархическая структура работ проекта

Иерархическая структура работ (ИСР) – детализация укрупненной структуры работ. В процессе создания ИСР структурируется и определяется

содержание всего проекта. На рисунке 1 представлен шаблон иерархической структуры.

5.9 Контрольные события проекта

Таблица 14 – Контрольные события проекта

№ п/п	Контрольное событие	Дата	Результат (подтверждающий документ)
1	Разработка ТЗ на ВКР	12.01.2017	Приказ ВКР
1.1	Составление и утверждение технического задания	14.01-20.01.2017	Техническое задание
2	Выбор направления исследования и способов решения задач	29.01-16.02.2017	
2.1	Сбор и изучение научно- технической литературы	18.02.-28.03.2017	Список литературы
3	Теоретические и экспериментальные исследования	29.03.-30.03.2017	
3.1	Разработка экспериментальной установки и методики экспериментальных исследований	01.04-20.04.2017	Экспериментальная установка, методика
3.2	Проведение экспериментальных исследований	21.04.-01.05.	Лабораторный журнал
3.3	Анализ и обработка полученных данных	01.05-10.05.2017	Результаты исследования
4	Обобщение и оценка эффективности полученных результатов	11.05-15.05.2017	Выводы по работе
4.1	Оформление пояснительной записки	15.05.-20.05.2017	Магистерская диссертация
4.2	Подготовка к защите ВКР	20.05-10.06.2017	Презентация

5.10 План проекта

В рамках планирования научного проекта необходимо построить календарный и сетевой графики проекта. Линейный график представляется в виде таблицы (таблицы 15).

Таблица 15 – Календарный план проекта

№ п/п	Название	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников
1	Разработка ТЗ на ВКР	1	12.01.2017	12.01.2017	Руководитель Дуброва Н.А.
1.1	Состав и утверждение технического задания	6	14.01.17	20.01.17	Руководитель Дуброва Н.А.
2	Выбор направления исследования и способов решения задач	20	29.01.17	16.02.17	Дипломник Мысаханов М.А.
2.1	Сбор и изучение научно-технической литературы	45	18.02.17	28.03.17	Дипломник Мысаханов М.А.
3	Теоретическое и экспериментальные исследования	1	29.03.17	30.03.17	Руководитель Дуброва Н.А. Дипломник Мысаханов М.А.
3.1	Разработка экспериментальной установки и методики экспериментальных исследований	20	01.04.17	20.04.16	Руководитель Дуброва Н.А. Дипломник Мысаханов М.А.
3.2	Проведение экспериментальных исследований	10	21.04.17	01.05.17	Руководитель Дуброва Н.А. Дипломник Мысаханов М.А.

3.3	Анализ и обработка полученных данных	10	01.05.17	10.05.17	Руководитель Дуброва Н.А Дипломник Мысаханов М.А.
4	Обобщение и оценка эффективности полученных результатов	4	11.05.17	15.05.17	Руководитель Дуброва Н.А. Дипломник Мысаханов М.А.
4.1	Оформление пояснительной записки	5	15.05.17	20.05.17	Руководитель Дуброва Н.А. Дипломник Мысаханов М.А.
Итого		122			

Таблица 16 – Календарный план-график проведения НИОКР по теме

Код работ ы (из ИСР)	Исполнители	Т _к , кал, дн.	Продолжительность выполнения работ												
			январь		февр.			март			апрель			май	
			1	2	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2
1	Р	1													
1.1	Р	6													
2	Д	20													
2.1	Д	45													
3	Р.Д.	1													
3.1	Р.Д.	20													
3.2	Р.Д.	10													
3.3	Р.Д.	10													
4	Р.Д.	4													
4.1	Р.Д.	5													

5.11 Расчёт материальных затрат

Таблица 17 – Затраты на сырье, материалы, покупные изделия

Материал	Ед. измерен.	Потребляемое кол-во	Цена за ед. руб.	Сумма руб.
Полипропилен	кг.	0,002	5000	10
ПВДФ	кг	0,002	5200	10,4
Стирол	л	0,03	3000	90
Серная кислота	кг	0,05	180	9
Толуол	л	0,03	400	12
Всего за сырье и материалы				131,4
Транспортно-заготовительные расходы (3-5%)				1000
Итого по статье См				1131,4

Затраты на электроэнергию рассчитываются по формуле:

$$C_{эл} = C_{эл} \times P \times F_{об} , \quad (5)$$

где $C_{эл}$ – тариф на промышленную электроэнергию (2,5 руб за 1 кВт-ч); P – мощность оборудования (циклотрон 40 кВт (8ч), компьютер 0,3 кВт (300ч)); $F_{об}$ – время использования оборудования, ч.

Циклотрон

$$C_{ц} = 2,5 \times 40000 \times 0,2 = 800 \text{ руб.}$$

Компьютер

$$C_{к} = 2,5 \times 0,3 \times 20 = 225 \text{ руб.}$$

$$C_{эл} = 1025 \text{ руб.}$$

Затраты на водоснабжение рассчитываются по формуле:

$$C_{вод} = C_{вод} \times Q \times F_{об} , \quad (6)$$

где $C_{вод}$ – тариф на промышленное водоснабжение (8 руб за 1 м³); Q – расход воды, м³; $F_{об}$ – время использования оборудования, ч.

$$C_{вод} = 8 \times 1,8 \times 18 = 259,2 \text{ руб.}$$

Материальные затраты находятся по формуле:

$$C_{м} = C_{эл} + C_{вод} , \quad (7)$$

$$C_{м} = 800 + 225 = 1025 \text{ руб.}$$

Таблица 18 – Расчёт материальных затрат

Затраты на сырье	1134,4
Затраты на электроэнергию	1025
Затраты на водоснабжение	259,2
Итого	2418,4

5.11.1 Основная заработная плата

Таблица 19 – Расчет основной заработной платы

Наименование этапов	Исполнители по категориям	Трудоемкость, чел.-дн.	Заработная плата, приходящаяся на один чел.-дн., тыс.руб.	Всего заработная плата по тарифу (окладам), тыс.руб.
	Руководитель	1	21663,47	21663,47
	Магистр	1	2650	2650
Итого:			24313,47	24313,47

Таблица 20 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Инженер
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней	118	118
Потери рабочего времени	34	32
Действительный годовой фонд рабочего времени	213	215

Таблица 21 – Расчет основной заработной платы

Исполнители	Z_6 , руб.	$k_{пр}$	Z_m , руб.	$Z_{дн}$, руб.	T_p , раб. дн.	$Z_{осн}$, руб.
Руководитель	21663,47	1,3	28162,5	1238	48	28162,5
Дипломник	2650		2650	127	76	2650
Итого $Z_{осн}$					30812,5	

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_m = Z_6 \cdot k_p \quad (7)$$

где Z_6 – базовый оклад, руб.;

$k_{пр}$ – премиальный коэффициент, равный 1,3.

Заработная плата профессора, доктора наук составляет 31544,5 руб., согласно «Положению об оплате труда» ТПУ.

Для руководителя: $З_{м}=24265*1,3=28162,5$ руб.

5.11.2 Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала

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

$$З_{доп} = k_{доп}З_{осн} \quad (8)$$

где $З_{доп}$ – дополнительная заработная плата, руб.; $k_{доп}$ – коэффициент дополнительной зарплаты ($k_{доп}=0,1$); $З_{осн}$ – основная заработная плата, руб.

Для руководителя:

$$З_{доп} = 28162,5 * 0,1 = 2816,2 \text{ рублей}$$

Таблица 22 – Заработная плата исполнителей НТИ

Заработная плата	Руководитель	Инженер
Основная зарплата, руб.	28162,5	2650
Дополнительная зарплата, руб.	2816,2	-
Зарплата исполнителя, руб.	30978,7	2650
Итого по статье $C_{зп}$, руб.	33628,7	

5.11.3 Отчисления на социальные нужды

Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды.

$$C_{внеб} = k_{внеб} \cdot (З_{осн} + З_{доп}) = 0,3 \cdot (28162,5 + 2816,2) = 9293,61. \quad (9)$$

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

5.11.4 Накладные расходы

Накладные расходы составляют 80-100 % от суммы основной и дополнительной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнение темы.

Расчет накладных расходов ведется по следующей формуле:

$$C_{\text{накл}} = k_{\text{накл}} * (З_{\text{осн}} + З_{\text{доп}}) \quad (10)$$

где $k_{\text{накл}}$ – коэффициент накладных расходов.

$$C_{\text{накл}} = k_{\text{накл}} \cdot (З_{\text{осн}} + З_{\text{доп}}) = 0,3 \cdot (28162,5 + 2816,2) = 9293,61. \quad (11)$$

5.11.5 Бюджет научного исследования

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

Затраты по статьям						
Сырье, материалы (за вычетом возвратных отходов), покупные изделия и полуфабрикаты	Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	Основная заработная плата	Дополнительная заработная плата	Накладные расходы	Отчисления на социальные нужды	Итого плановая себестоимость
24759,2	0	30812,5	2816,2	9293,61	9293,61	76975,12
45000	24500	48000	6000	15900	15900	155300

Таблица 23 – Бюджет затрат НТИ

В результате было получено, что бюджет затрат НТИ составит 82927,52 руб. При этом затраты у конкурентов составляют 155300 рублей, из чего можно сделать вывод что полученный продукт будет экономичней, чем у конкурентов.

5.12 Организационная структура проекта

Для выбора наиболее подходящей организационной структуры можно использовать таблицу 24.

Таблица 24 – Выбор организационной структуры научного проекта

Критерии выбора	Функциональная	Матричная	Проектная
Степень неопределенности условий реализации проекта	Низкая	Высокая	Высокая
Технология проекта	Стандартная	Сложная	Новая
Сложность проекта	Низкая	Средняя	Высокая
Взаимозависимость между отдельными частями проекта	Низкая	Средняя	Высокая
Критичность фактора времени (обязательства по срокам завершения работ)	Низкая	Средняя	Высокая
Взаимосвязь и взаимозависимость проекта от организаций более высокого уровня	Высокая	Средняя	Низкая

5.13 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования

Эффективность научного ресурсосберегающего проекта включает в себя социальную эффективность, экономическую и бюджетную эффективность. Показатели общественной эффективности учитывают социально-экономические последствия осуществления инвестиционного проекта как для общества в целом, в том числе непосредственные результаты и затраты проекта, так и затраты и результаты в смежных секторах экономики, экологические, социальные и иные внеэкономические эффекты.

Показатели экономической эффективности проекта учитывают финансовые последствия его осуществления для предприятия, реализующего данный проект. В этом случае показатели эффективности проекта в целом характеризуют с экономической точки зрения технические, технологические и организационные проектные решения.

Бюджетная эффективность характеризуется участием государства в проекте с точки зрения расходов и доходов бюджетов всех уровней.

5.14 Оценка абсолютной эффективности исследования

Динамические методы оценки инвестиций базируются на применении показателей:

- чистая текущая стоимость (NPV);
- срок окупаемости (DPP);
- внутренняя ставка доходности (IRR);
- индекс доходности (PI).

5.15 Чистая текущая стоимость (NPV)

Таблица 25 – Расчет чистой текущей стоимости по проекту в целом

№	Наименование показателей	Шаг расчета				
		0	1	2	3	4
1.	Выручка от реализации, тыс.руб	0	92,37	92,37	92,37	92,37
2.	Итого приток	0	92,37	92,37	92,37	92,37
3.	Инвестиционные издержки, тыс.руб.	-76,98	0	0	0	0
4.	Операционные затраты, тыс. руб С+Ам+ФОТ	0	19,25	19,25	19,25	19,25
4. 1	Налогооб прибыль=1-4		73,125	73,125	73,125	73,125
5.	Налоги Выр-опер=донал.приб*20%	0	14,625	14,625	14,625	14,625

6.	Итого отток Опер.затр+налоги	-76,98	33,87	33,87	33,87	33,87
7.	Чистый денежный поток ЧДП=Пчист+Ам Пчист=Пдонал.-налог	-76,98	58,5	58,5	58,5	58,5
8.	Коэффициент дисконтирования (приведения при $i=0,20$)	1,0	0,833	0,694	0,578	0,482
9.	Дисконтированный чистый денежный поток ($c7*c8$)	-76,98	48,73	40,59	33,813	28,197
10.	То же нарастающим итогом NPV=72,2	-76,98	-28,25	10,19	44,003	72,2

Таким образом, чистая текущая стоимость по проекту в целом составляет 72200 руб., что позволяет судить о его эффективности.

5.16 Дисконтированный срок окупаемости

Таблица 26 – Дисконтированный срок окупаемости

№	Наименование показателя	Шаг расчета				
		0	1	2	3	4
1.	Дисконтированный чистый денежный поток ($i=0,20$)	-76,98	48,73	40,59	33,71 3	28,19 7
2.	То же нарастающим итогом	-76,98	-28,25	10,19	44,003	72,2
3.	Дисконтированный срок окупаемости	$PP_{диск} = 1 + 28,25/40,59 = 1,69$ год				

5.17 Внутренняя ставка доходности

Таблица 27 – Зависимость NPV от ставки дисконтирования

№ п/ п	Наименован ие показателя	0	1	2	3	4	NPV
1	Чистые денежные потоки	-76,98	58,5	58,5	58,5	58,5	
2	коэффициен т						

	дисконтирования						
	i=0,1	1	0,909	0,826	0,751	0,683	
	i=0,2	1	0,833	0,694	0,578	0,482	
	i=0,3	1	0,769	0,591	0,455	0,350	
	i=0,4	1	0,714	0,51	0,364	0,26	
	i=0,5	1	0,667	0,444	0,295	0,198	
	i=0,6	1	0,625	0,390	0,244	0,095	
	i=0,7	1	0,588	0,335	0,203	0,070	
3	Дисконтированный денежный поток						
	i=0,1	-76,98	53,1765	48,321	43,9335	39,9555	108,4065
	i=0,2	-76,98	48,7305	40,599	33,813	28,197	74,3595
	i=0,3	-76,98	44,9865	34,5735	26,6175	20,475	49,6725
	i=0,4	-76,98	41,769	29,835	21,294	15,21	31,128
	i=0,5	-76,98	39,0195	25,974	17,2575	11,583	16,854
	i=0,6	-76,98	36,5625	22,815	14,274	5,5575	2,229
	i=0,7	-76,98	34,398	19,5975	11,8755	4,095	-7,014

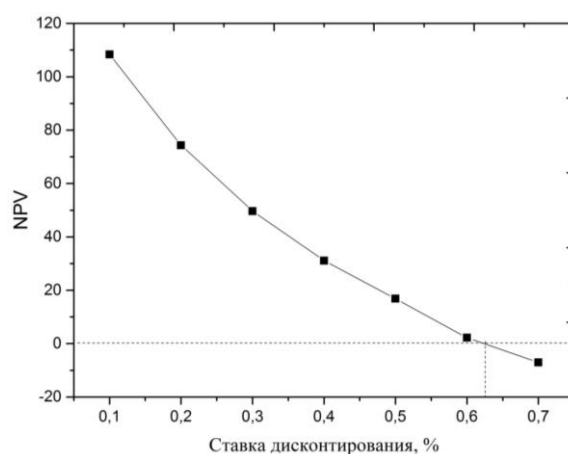


Рисунок 26 – Зависимость NPV от ставки дисконтирования

Из таблицы и графика следует, что по мере роста ставки дисконтирования чистая текущая стоимость уменьшается, становясь отрицательной. Значение ставки, при которой NPV обращается в нуль, носит

название «внутренней ставки доходности» или «внутренней нормы прибыли». Из графика получаем, что IRR составляет 0,625.

5.18 Индекс доходности (рентабельности) инвестиций (PI)

Индекс доходности показывает, сколько приходится дисконтированных денежных поступлений на рубль инвестиций.

Расчет этого показателя осуществляется по формуле

$$PI = \sum_{t=1}^n \frac{ЧПД_t}{(1+i)^t} / I_0, \quad (12)$$

где I_0 – первоначальные инвестиции.

$$PI = \frac{48,73 + 40,59 + 33,713 + 28,197}{76,98} = 1,96$$

$PI=1,96>1$, следовательно, проект эффективен при $i=0,2$; $NPV=72,2$ тыс.

5.19 Оценка сравнительной эффективности исследования

Таблица 28 – Группировка затрат по статьям аналогов разработки

Вариант исполнения аналога №	Сырье, материалы (за вычетом возвратных отходов), покупные изделия и полуфабрикаты	Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	Основная заработная плата	Отчисления на социальные нужды	Итого плановая себестоимость
1	45000	24500	48000	15900	133400
2	60000	32600	43700	131100	267400

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\phi}^p = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\max}} \quad (13)$$

где I_{ϕ}^p - интегральный финансовый показатель разработки; Φ_{pi} – стоимость i -го варианта исполнения; Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\phi}^p = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}} = \frac{76980}{267400} = 0,28$$

$$I_{\phi}^{a1} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}} = \frac{133400}{267400} = 0,49$$

$$I_{\phi}^{a2} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}} = \frac{267400}{267400} = 1$$

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

$$I_{pi} = \sum a_i \cdot b_i \quad (14)$$

где I_{pi} – интегральный показатель ресурсоэффективности для i -го варианта исполнения разработки; a_i – весовой коэффициент i -го варианта исполнения разработки; b_i^a, b_i^p – балльная оценка i -го варианта исполнения разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания; n – число параметров сравнения.

Расчёт интегрального показателя ресурсоэффективности представлен в таблице 29.

Таблица 29 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

ПО Критерии	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Аналог 1	Аналог 2
1. Способствует росту производительности труда пользователя	0,4	5	3	2
2. Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям	0,2	5	2	2

потребителей)				
3. Помехоустойчивость	0,1	5	4	4
4. Надёжность	0,25	5	4	4
5. Материалоёмкость	0,15	5	3	4
ИТОГО	1	5	3,1	2,9

$$I_{\text{тп}} = 5 \cdot 0,4 + 5 \cdot 0,2 + 5 \cdot 0,1 + 5 \cdot 0,25 + 5 \cdot 0,15 = 5;$$

$$\text{Аналог 1} = 3 \cdot 0,4 + 2 \cdot 0,2 + 4 \cdot 0,1 + 4 \cdot 0,25 + 3 \cdot 0,15 = 3,45;$$

$$\text{Аналог 2} = 2 \cdot 0,4 + 2 \cdot 0,2 + 4 \cdot 0,1 + 4 \cdot 0,25 + 4 \cdot 0,15 = 3,2.$$

Интегральный показатель эффективности вариантов исполнения разработки ($I_{\text{финр}}^p$) и аналога ($I_{\text{финаi}}^{ai}$) определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{\text{финр}}^p = \frac{I_m^p}{I_{\text{ф}}^p} = \frac{5}{0,28} = 17,8$$

$$I_{\text{финр}}^{a1} = \frac{I_m^{a1}}{I_{\text{ф}}^{a1}} = \frac{3,45}{0,49} = 7,04$$

$$I_{\text{финр}}^p = \frac{I_m^{a2}}{I_{\text{ф}}^{a2}} = \frac{3,2}{1} = 3,2$$

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

Сравнительная эффективность проекта:

$$\mathcal{E}_{\text{ср}} = \frac{I_{\text{финр}}^p}{I_{\text{финр}}^{a1}} = \frac{17,8}{7,04} = 2,5$$

$$\mathcal{E}_{\text{ср}} = \frac{I_{\text{финр}}^p}{I_{\text{финр}}^{a2}} = \frac{17,8}{3,2} = 5,5$$

Результат вычисления сравнительной эффективности проекта и сравнительная эффективность анализа представлены в таблице 26.

Таблица 30 – Сравнительная эффективность разработки

№	Показатели	Аналог 1	Аналог 2	Разработка
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,49	1	0,28
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	3,45	3,2	5
3	Интегральный показатель эффективности	17,8	7,04	3,2
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	2,5		5,5

В ходе проведения анализа показателей, была получена чистая текущая стоимость (NPV) –72,2 тыс. руб. Таким образом, данный инвестиционный проект можно считать выгодным, NPV является положительной величиной. Дисконтированный срок окупаемости проекта ($PP_{дск}$) составляет 1,69 года. Внутренняя ставка доходности (IRR) – 0,65, что позволяет признать инвестиционный проект экономически оправданным, так как выполняется условие неравенства $IRR > i$, индекс доходности (PI) – 1,96, и, основываясь на том, что данная величина превышает единицу, можно утверждать, что данная инвестиция приемлема.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nasef M. M., Hegazy E. S. A. Preparation and applications of ion exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of polar monomers onto non-polar films //Progress in Polymer Science. – 2004. – Т. 29. – №. 6. – С. 499-561.
2. Иванчев С. С., Мякин С. В. Полимерные мембраны для топливных элементов: получение, структура, модифицирование, свойства //Успехи химии. – 2010. – Т. 79. – №. 2. – С. 117-134.
3. Bottino A., Capannelli G., Comite A. Novel porous poly (vinylidene fluoride) membranes for membrane distillation //Desalination. – 2005. – Т. 183. – №. 1-3. – С. 375-382.
4. И.В. Архангельский, Ю.А. Добровольский, Т.Н. Смирнова, С.Н. Саввин, Н.В. Лысков, А.В. Дунаев, А.Е. Рогачева, В.В. Авдеев. Низкотемпературные топливные элементы с протонпроводящей полимерной мембраной МГУ им. М.В. Ломоносова. Методическое руководство. Москва, 2007 г.
5. Forsythe J. S., Hill D. J. T. The radiation chemistry of fluoropolymers //Progress in Polymer Science. – 2000. – Т. 25. – №. 1. – С. 101-136.
6. Motupally S., Becker A. J., Weidner J. W. Diffusion of water in Nafion 115 membranes //Journal of The Electrochemical Society. – 2000. – Т. 147. – №. 9. – С. 3171-3177.
7. Li Q. et al. Water uptake and acid doping of polybenzimidazoles as electrolyte membranes for fuel cells //Solid State Ionics. – 2004. – Т. 168. – №. 1. – С. 177-185.
8. Wainright J. S. et al. Acid-doped polybenzimidazoles: a new polymer electrolyte //Journal of the Electrochemical Society. – 1995. – Т. 142. – №. 7. – С. L121-L123.

9. Wavhal D. S., Fisher E. R. Hydrophilic modification of polyethersulfone membranes by low temperature plasma-induced graft polymerization //Journal of Membrane Science. – 2002. – Т. 209. – №. 1. – С. 255-269.
10. Choi Y. J. et al. Characterization of LDPE/polystyrene cation exchange membranes prepared by monomer sorption and UV radiation polymerization //Journal of membrane science. – 2003. – Т. 223. – №. 1. – С. 201-215.
11. Dargaville T. R. et al. High energy radiation grafting of fluoropolymers //Progress in Polymer Science. – 2003. – Т. 28. – №. 9. – С. 1355-1376.
12. Добровольский Ю. А. и др. Протонообменные мембраны для водородно воздушных топливных элементов //Ж. Рос. хим. об-ва им. ДИ Менделеева. – 2006. – Т. 50. – №. 6. – С. 95-104.
13. Иванов В. С. Радиационная химия полимеров //Л.: Химия. – 1988. – Т. 2988. – С. 320.
14. Hasegawa S. et al. Radiation-induced graft polymerization of functional monomer into poly (ether ether ketone) film and structure-property analysis of the grafted membrane //Polymer. – 2011. – Т. 52. – №. 1. – С. 98-106.
15. Gupta B., Scherer G. G. Proton exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of monomers into Teflon-FEP films //CHIMIA International Journal for Chemistry. – 1994. – Т. 48. – №. 5. – С. 127-137.
16. Dargaville T. R. et al. High energy radiation grafting of fluoropolymers //Progress in Polymer Science. – 2003. – Т. 28. – №. 9. – С. 1355-1376.
17. Sato K. et al. Study on polyelectrolyte membrane of crosslinked PTFE by radiation-grafting //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2003. – Т. 208. – С. 424-428.
18. Holmberg S. et al. Structure and properties of sulfonated poly [(vinylidene fluoride)-g-styrene] porous membranes //Journal of Materials Chemistry. – 1996. – Т. 6. – №. 8. – С. 1309-1317.
19. Scott K., Taama W. M., Argyropoulos P. Performance of the direct methanol fuel cell with radiation-grafted polymer membranes //Journal of Membrane Science. – 2000. – Т. 171. – №. 1. – С. 119-130.

20. Hatanaka T. et al. Cell performances of direct methanol fuel cells with grafted membranes //Fuel. – 2002. – T. 81. – №. 17. – C. 2173-2176.
21. Kreuer K. D. et al. Transport in proton conductors for fuel-cell applications: simulations, elementary reactions, and phenomenology //Chemical reviews. – 2004. – T. 104. – №. 10. – C. 4637-4678
22. Bottino A., Capannelli G., Comite A. Novel porous poly (vinylidene fluoride) membranes for membrane distillation //Desalination. – 2005. – T. 183. – №. 1-3. – C. 375-382.
23. Mijović J., Luo H. L., Han C. D. Property-morphology relationships of polymethylmethacrylate/polyvinylidene fluoride blends //Polymer Engineering & Science. – 1982. – T. 22. – №. 4. – C. 234-240.
24. Noland J. S. et al. Compatible high polymers: poly (vinylidene fluoride) blends with homopolymers of methyl and ethyl methacrylate. – 1971.
25. Stengaard F. F. Preparation of asymmetric microfiltration membranes and modification of their properties by chemical treatment //Journal of Membrane Science. – 1988. – T. 36. – C. 257-275.
26. Sternberg S. Process for grafting amino acid molecules onto preformed polymer surfaces and products prepared thereby: пат. 4340482 CIIIA. – 1982.
27. Liu F., Zhu B. K., Xu Y. Y. Improving the hydrophilicity of poly (vinylidene fluoride) porous membranes by electron beam initiated surface grafting of AA/SSS binary monomers //Applied Surface Science. – 2006. – T. 253. – №. 4. – C. 2096-2101.
28. Dargaville T. R. et al. High energy radiation grafting of fluoropolymers //Progress in Polymer Science. – 2003. – T. 28. – №. 9. – C. 1355-1376.
29. Pu W. et al. Preparation of PVDF–HFP microporous membrane for Li-ion batteries by phase inversion //Journal of membrane science. – 2006. – T. 272. – №. 1. – C. 11-14.
30. Kim Y. W. et al. Proton conducting poly (vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene) graft copolymer electrolyte membranes //Journal of Membrane Science. – 2008. – T. 313. – №. 1. – C. 315-322.

31. Иванов-Шиц А. К., Мурин И. В. Ионика твердого тела //СПб.: Изд-во СПб. ун-та.–2000.–615 с. – 2000
32. Астафьев Е.А., Лысков Н.В. Электрохимические методы исследования материалов для электрохимических устройств. Методическое пособие по использованию электрохимических методов для тестирования топливных элементов с протонообменными полимерными мембранами / Под ред. Ю.А.Добровольского. – Черноголовка. 2010. 64 с.
33. Falk M. An infrared study of water in perfluorosulfonate (Nafion) membranes //Canadian Journal of Chemistry. – 1980. – Т. 58. – №. 14. – С. 1495-1501.
34. Тимашев С. Ф. Физикохимия мембранных процессов. – АР, 1988.
35. Николаев Н. И. и др. Современные физические методы исследования ионитов //Ионный обмен/Под ред. ММ Сенявина. М.: Наука. – 1981. – С. 91-110
36. Gierke T. D., Munn G. E., Wilson F. C. The morphology in nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide-and small-angle x-ray studies //Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition. – 1981. – Т. 19. – №. 11. – С. 1687-1704.
37. Гулиев К. Г. и др. Ультрафиолетовые спектры поглощения 2-замещенных-1-(п-винилфенил) циклопропанов //Журнал структурной химии. – 2009. – Т. 50. – №. 4. – С. 720-722
38. Абдрашитов Э. Ф. и др. Синтез и транспортные свойства протонпроводящих мембран на основе пленок поливинилиденфторида с введенным и сульфированным полистиролом //Электрохимия. – 2011. – Т. 47. – №. 4. – С. 411-419.
39. Hietala S. et al. Phase separation and crystallinity in proton conducting membranes of styrene grafted and sulfonated poly (vinylidene fluoride) //Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 1999. – Т. 37. – №. 12. – С. 1741-1753.

Приложение А

Chapter 1 Literature review

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ51	Мысаханов Мурат Алматович		

Консультант кафедры

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата

Консультант – лингвист кафедры (ИЯФТ)

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Емельянов И.Л.	К.С.Н.		