

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

---

Институт – Инженерная школа ядерных технологий  
Направление подготовки – 14.04.02 «Ядерная физика и технологии»  
Кафедра – «Отделение ядерно-топливного цикла»

### МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

<b>Тема работы</b>
<b>Радиационно-химически модифицированная функциональная трековая мембрана для альтернативной энергетики</b>

УДК 66.081.6:678.742.3:539.125.4.18:620.92

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0АМ6А	Му Юйчэнь		

Руководитель

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

### КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

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

По разделу «Социальная ответственность»

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

### ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Дорофеева Л.И.	к. ф.-м.н.		

## ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ

по основной образовательной программе высшего профессионального образования,  
направление подготовки 14.04.02 «Ядерная физика и технологии»,  
квалификация - магистр

Код результата	Результат обучения (компетенции выпускника)
<i>Общекультурные (универсальные) компетенции</i>	
P1	Демонстрировать глубокие знания социальных, этических и культурных аспектов инновационной профессиональной деятельности.
P2	Самостоятельно учиться и непрерывно повышать квалификацию в течение всего периода профессиональной деятельности.
P3	Активно владеть иностранным языком на уровне, позволяющем работать в иноязычной среде, разрабатывать документацию, презентовать результаты профессиональной деятельности.
<i>Профессиональные компетенции</i>	
P4	Способность самостоятельно приобретать с помощью информационных технологий и использовать в практической деятельности новые знания и умения, в том числе в новых областях знаний, непосредственно не связанных со сферой деятельности, расширять и углублять свое научное мировоззрение.
P5	Способность применять экспериментальные, теоретические и компьютерные методы исследований в профессиональной области
P6	Способность самостоятельно выполнять экспериментальные или теоретические исследования для решения научных и производственных задач с использованием современной техники и методов расчета и исследования
P7	Способностью к анализу технических и расчетно-теоретических разработок, к учету их соответствия требованиям законов в области промышленности, экологии, технической, радиационной и ядерной безопасности и другим нормативным актам.
P8	Способен понимать сущность и значение информации в развитии современного информационного общества, к применению на практике полученных знаний при обработке, анализе и синтезе полученных физических данных в соответствии с профилем профессиональной деятельности
P9	Способен понимать и использовать на практике теоретические основы планирования и организации физических исследований, представлять результаты и применять на практике методы управления в сфере природопользования
P10	Способен формировать суждения о значении и последствиях своей профессиональной деятельности с учетом социальных, правовых, этических и природоохранных аспектов, при необходимости применить ресурс- и энергосберегающие технологии

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



Институт – Инженерная школа ядерных технологий  
 Направление подготовки – 14.04.02 «Ядерная физика и технологии»  
 Кафедра – «Отделение ядерно-топливного цикла»

УТВЕРЖДАЮ:  
 Руководитель ООП  
 \_\_\_\_\_ Дорощева Л. И.  
 (Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

**ЗАДАНИЕ**  
**на выполнение выпускной квалификационной работы**

В форме:

Магистерской диссертации <small>(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)</small>
---

Студенту:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>
0АМ6А	Му Юйчэнь

Тема работы:

Радиационно-химически модифицированная функциональная трековая мембрана для альтернативной энергетики	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	№ 1939/с 20.03.2018

Срок сдачи студентом выполненной работы:	
--	--

**ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:**

<p><b>Исходные данные к работе</b>  <i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i></p>	<p>Исследование влияния наполнителей на изменение протон-проводящих свойств радиационно-модифицированного полимера.</p>
<p><b>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</b>  <i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<p>При разработке магистерской диссертации должны быть рассмотрены следующие вопросы:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. обзор литературы;</li> <li>2. исследование влияния наполнителей на радиационно-модифицированные пленочные полимеры, на всех временных стадиях процесса;</li> <li>3. расчет процессов. Происходящих в полимерных материалах, при поглощении энергии первичного</li> </ol>

	излучения и приводящих к изменению их свойств, и получение экспериментальной зависимости проводимости полимерной от состава наполнителей и дозы облучения; 4. экономический расчет; 5. охрана труда и техника безопасности; 6. выводы и заключение.
--	--

**Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы**  
(с указанием разделов)

Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Верховская М. В.
Социальная ответственность	Гоголева Т. С.
По иностранному языку	Смирнова У. А.

**Названия разделов, которые должны быть написаны на иностранном языке:**

Обзор литературы

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику

**Задание выдал руководитель:**

Должность	ФИО	Подпись	Дата
Старший научный сотрудник	Сохорева В. В.		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0АМ6А	Му Юйчэнь		

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

Студенту:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>
0АМ6А	Му Юйчэнь

<b>Институт</b>	Инженерная школа ядерных технологий	<b>Кафедра</b>	Отделение ядерно- топливного цикла
<b>Уровень образования</b>	Магистратура	<b>Направление / специальность</b>	14.04.02 Ядерные физика и технологи

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

<i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Норматив заработной платы.</li> <li>– Стоимость расходных материалов.</li> </ul>
<i>Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Коэффициенты для расчета заработной платы.</li> </ul>

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

<i>Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Структура работ в рамках научного исследования.</li> <li>– Определение трудоемкости выполнения работ и разработка графика проведения научного исследования.</li> <li>– Бюджет научно-технического исследования.</li> </ul>
<i>Планирование и формирование бюджета научных исследований</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Определение показателя технической готовности темы, длительности этапов, коэффициента календарности и продолжительности работ.</li> <li>– Построение календарного план графика проведения ВКР.</li> </ul>
<i>Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Определение коэффициента социально-научного эффекта НИР.</li> <li>– Определение коэффициента научно-технического эффекта дипломной работы.</li> <li>– Оценка ресурсной эффективности НИР.</li> </ul>

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

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

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

**Задание выдал консультант:**

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

**Задание принял к исполнению студент:**

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
0АМ6А	Му Юйчэнь		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА  
«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»**

Студенту:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>
0АМ6А	Му Юйчэнь

<b>Институт</b>	Инженерная школа ядерных технологий	<b>Кафедра</b>	Отделение ядерно-топливного цикла
<b>Уровень образования</b>	Магистратура	<b>Направление / специальность</b>	14.04.02 Ядерные физика и технологи

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

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

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

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

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

**Задание выдал консультант:**

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

**Задание принял к исполнению студент:**

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
0АМ6А	Му Юйчэнь		

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

Институт – Инженерная школа ядерных технологий  
 Специальность – 14.04.02 «Ядерная физика и технологии»  
 Уровень образования – Магистратура  
 Кафедра – «Отделение ядерно-топливного цикла»  
 Период выполнения – (Весенний семестр 2017/2018 учебного года)

Форма представления работы:

Магистерская диссертация
--------------------------

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

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

Срок сдачи студентом выполненной работы:	
--	--

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
01.05.2018	Обзор литературы по теме диссертации, написание первой главы	30
28.05.2018	Экспериментальная часть, проведение исследований, написание второй главы	25
30.05.2018	Раздел «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»	20
30.05.2018	Раздел «Социальная ответственность»	20
07.06.2018	Оформление диссертации и подготовка доклада	5

**Составил преподаватель:**

Должность	ФИО	Подпись	Дата
Старший научный сотрудник	Сохорева В. В.		

**СОГЛАСОВАНО:**

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Дорофеева Л. И.	к.ф.-м.н.		

## РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 132 с, 27 рис., 25 табл., 51 источника литературы.

Ключевые слова: Топливный элемент, протон-проводящая мембрана,  $\alpha$ -частица, ион, радиационно-химическая модификация.

Объектом данного исследования являются основные характеристики в полимерах (поливинилиденфторид, полипропилен и политетрафторэтилен).

Цель работы – получение новых протонообменных мембран путем радиационно-химического модифицирования коммерчески доступных полимерных пленок (поливинилиденфторид, полипропилен и политетрафторэтилен) и установление влияния на их транспортные и физико-химические свойства различных доз облучения.

В процессе исследования были выполнены следующие задачи:

1. Разработка методов и исследование процессов радиационно-химической модификации полимерных пленок поливинилиденфторида, полипропилена и политетрафторэтилена, путем проведения радикальной полимеризации мономера стирола с добавлением высокомолекулярных спиртов.

2. Формирование протонообменных свойств в радиационно-химически модифицированных пленках полимеров, путем их термического сульфирования в растворе концентрированной серной.

3 Исследование протонной проводимости и влияние термической стабильности, влагопоглощения на физико-механические свойства мембран.

В результате исследования были получены лучшие результаты степени прививки пленок ПВДФ (время облучения 60 с) и ПП равны 43 и 16,9 %, соответственно, а также были получены результат степени сульфирования данной пленки ПВДФ (время облучения 60 с) равно 28,2 %, и были измерены характеристики данной пленки ПВДФ (время облучения 60 с): 1) обменная емкость равна 1,55 мг-экв / г; 2) протонная проводимость равна 0,0266 См / см.

В первой главе описаны недостатки пленок типа «Нафион» (актуальные проблемы) и применения протон-проводящих мембран в топливных элементах.

Во второй главе описаны исследуемые полимеры, методы их модификация и исследования, а также экспериментальные результаты и обсуждения.

В третьей главе описан финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение данной работы.

В четвертой главе описана социальная ответственность проведенного исследования.

## **ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ**

**ТЭ** – топливный элемент;

**ПОМ** – протонообменная мембрана;

**РПП** – радиационно-прививочная полимеризация;

**МЭБ** – мембранно-электродный блок;

**ГДС** – Газодиффузионный слой;

**ОЕ** – обменная емкость;

**ПВДФ** – поливинилиденфторид;

**ПП** – полипропилен;

**ПТФЭ** – политетрафторэтилен;

**ЭТФЭ** – этилентетрафторэтилен.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	14
Глава 1 Литературный обзор.....	16
1.1 Топливный элемент с полимерным электролитом.....	16
1.1.1 Реакции в топливном элементе.....	17
1.1.2 Электроды в топливном элементе.....	18
1.1.3 Эффективность топливного элемента.....	19
1.1.4 Газодиффузионный слой (ГДС) .....	19
1.1.5 ПОМ - функции и требования .....	20
1.2 Перфторированные мембраны типа «Нафион» .....	23
1.2.1 Синтез алкильных и ароматических мономеров и полимеров на их основе.....	23
1.2.2 Транспортные и химические свойства мембран «Нафион».....	24
1.2.3 Модели строения мембран «Нафион» .....	25
1.2.4 Механизмы протонной проводимости .....	26
1.2.5 Основные недостатки мембран «Нафион» .....	27
1.3 Области применения протонообменных мембран .....	30
1.3.1 Транспорт.....	31
1.3.2 Стационарное приложение.....	32
1.3.3 Портативная система связи.....	32
Глава 2 Экспериментальная часть.....	34
2.1 Материалы для протон-проводящих мембран.....	34
2.1.1 Поливинилиденфторид (ПВДФ) .....	34
2.1.2 Полипропилен (ПП) .....	35
2.1.3 Политетрафторэтилен (ПТФЭ) .....	36
2.1.4 Этилентетрафторэтилен (ЭТФЭ) .....	38
2.2 Методы модификации.....	40
2.2.1 Радиационное облучение.....	40
2.2.1.1 Пробег и потери энергии ионов гелия-4.....	43

2.2.1.2 Образование свободных радикалов в линейных полимерах.....	44
2.2.2 Метод прививки.....	46
2.2.3 Метод сульфирования.....	47
2.3 Основные методы исследования.....	50
2.3.1 Метод спектрофотометрии.....	50
2.3.2 Метод ИК-Фурье спектроскопии.....	52
2.3.3 Метод титрования.....	54
2.4 Результаты и обсуждения .....	57
2.4.1 Результаты дозы облучения.....	58
2.4.2 Результаты спектрофотометрии.....	59
2.4.3 Процессы и результаты прививки.....	62
2.4.4 Процессы и результаты сульфирования.....	66
2.4.5 Результаты определения протонной проводимости полимеров и обменной емкости.....	67
Глава 3 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.....	72
3.1 Анализ конкурентных технических решений.....	73
3.2 SWOT-анализ.....	74
3.3 Структура работ в рамках научного исследования.....	80
3.4 Определение трудоемкости выполнения работ.....	82
3.5 Разработка графика проведения научного исследования.....	83
3.6 Расчет материальных затрат научно-технического исследования.....	85
3.7 Расчет затрат на специальное оборудование для научных работ.....	86
3.8 Заработная плата исполнителей темы.....	87
3.9 Отчисления во внебюджетные фонды .....	88
3.10 Накладные расходы.....	89
3.11 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта...	90
3.12 Ресурсоэффективность.....	91
3.13 Выводы по финансовой части.....	95
Глава 4 Социальная ответственность.....	96

4.1 Анализ опасных и вредных производственных факторов.....	97
4.2 Обоснование и разработка мероприятий по снижению уровней опасного и вредного воздействия на персонал.....	99
4.2.1 Организационные мероприятия.....	99
4.2.2 Технические мероприятия.....	99
4.2.3 Условия безопасной работы.....	102
4.3 Химическая безопасность.....	105
4.4 Радиационная безопасность.....	107
4.5 Электробезопасность.....	111
4.6 Пожарная и взрывная безопасность.....	113
Вывод.....	117
Заключение.....	118
Список использованных источников.....	119
Приложение А.....	124

## Введение

Для практических применений протонные проводники обычно представляют собой твердые материалы. Типичными материалами являются полимеры или керамика. Перенос протонов в полимерах, если имеется водородная связь, осуществляется по механизму Гроттуса [1].

Протонную проводимость впервые предложили Альфред Уббелоде и С. Э. Роджерс в 1950 году.

Протонная проводимость также наблюдалась в протонных проводниках нового типа для топливных элементов - протонных органических ионно-пластических кристаллов (ПОИПК), таких как перфторбутансульфонат 1,2,4-триазолия и метансульфонат имидазолия. В частности, высокая протонная проводимость  $\sim 10$  мСм / см достигается при 185 °С в таком полимере как метансульфонат имидазолия, находящемся в пластической фазе [1].

Протон-проводящие полимеры в виде тонких мембран являются неотъемлемой частью небольших недорогих топливных элементов.

Основное преимущество полимерных мембран – это высокая технологичность и большие возможности по управлению свойствами и структурой мембраны путем небольших химических или технологических вариаций процесса изготовления. Широко известный в настоящее время протон-проводящий полимер «Нафион», использующийся в современных ПОМ обладает достаточно высокой протонной проводимостью, однако химически и термически не стабилен. Кроме того, коммерческая стоимость «Нафион» достаточно высока, что ограничивает его широкое применение в ПОМ. Стремление уменьшить стоимость топливных элементов инициировало развитие методов модификации коммерчески доступных известных полимерных материалов, путем придания им протон-проводящих свойств.

Метод радиационно-химической модификации (РХ) линейных полимеров наиболее перспективный и менее затратный.

Цель работы: Получение новых протонообменных мембран путем радиационно-химического модифицирования коммерчески доступных полимерных пленок (поливинилиденфторид, полипропилен и политетрафторэтилен) и установление влияния на их транспортные и физико-химические свойства различных доз облучения.

Для достижения поставленной цели необходимо было выполнить следующие задачи:

1. Разработка методов и исследование процессов радиационно-химической модификации полимерных пленок поливинилиденфторида, полипропилена и политетрафторэтилена, путем проведения радикальной полимеризации мономера стирола с добавлением высокомолекулярных спиртов.

2. Формирование протонообменных свойств в радиационно-химически модифицированных пленках полимеров, путем их термического сульфирования в растворе концентрированной серной.

3. Исследование протонной проводимости и влияние термической стабильности, влагопоглощения на физико-механические свойства мембран.

## **Глава 1 Литературный обзор**

### **1.1 Топливный элемент с полимерным электролитом**

Топливный элемент с полимерным электролитом (ПОМ), который непосредственно и эффективно преобразует химическую энергию водородного топлива, в электрическую энергию и воду, как единственный побочный продукт, может снизить потребление энергии, выбросы загрязняющих веществ и зависимость от ископаемого топлива. В прошлом были проведены фундаментальные исследования и были предприняты большие усилия для продвижения технологии топливных элементов ПОМ. Факторы, такие как долговечность и стоимость, по-прежнему остаются основными препятствиями для коммерциализации топливных элементов [2].

Отличительные особенности ТЭ включают более низкие диапазоны температуры (от 50 до 100 °С) и специальную протон проводящую полимерную электролитную мембрану. ТЭ генерируют электроэнергию и работают по принципу противоположности электролизу, который потребляет электричество. МЭБ являются ведущим кандидатом на замену стареющей щелочной технологии топливных элементов, которая использовалась ранее в космических аппаратах.

ТЭ построены из мембранных электродных сборок МЭБ которые включают в себя электроды, электролит, катализатор и газодиффузионные слои. Чернила катализатора, углерода и электрода распыляются или кисточкой наносятся на твердый электролит, а углеродная бумага подвергается горячей прессованию с обеих сторон, чтобы защитить внутреннюю часть элемента и также действовать как электроды. Основная часть ячейки представляет собой трехфазную границу, где электролит (протонообменная мембрана), катализатор и реагенты соединены в одну цепочку. Желательны рабочие температуры выше 100 °С, иначе побочный продукт вода становится паром [3].

### 1.1.1 Реакции в топливном элементе

Топливный элемент протон-проводящей мембраны преобразует химическую энергию, высвобождаемую во время электрохимической реакции водорода и кислорода в электрическую энергию, в отличие от прямого сжигания газов водорода и кислорода, для получения тепловой энергии (рисунок 1).

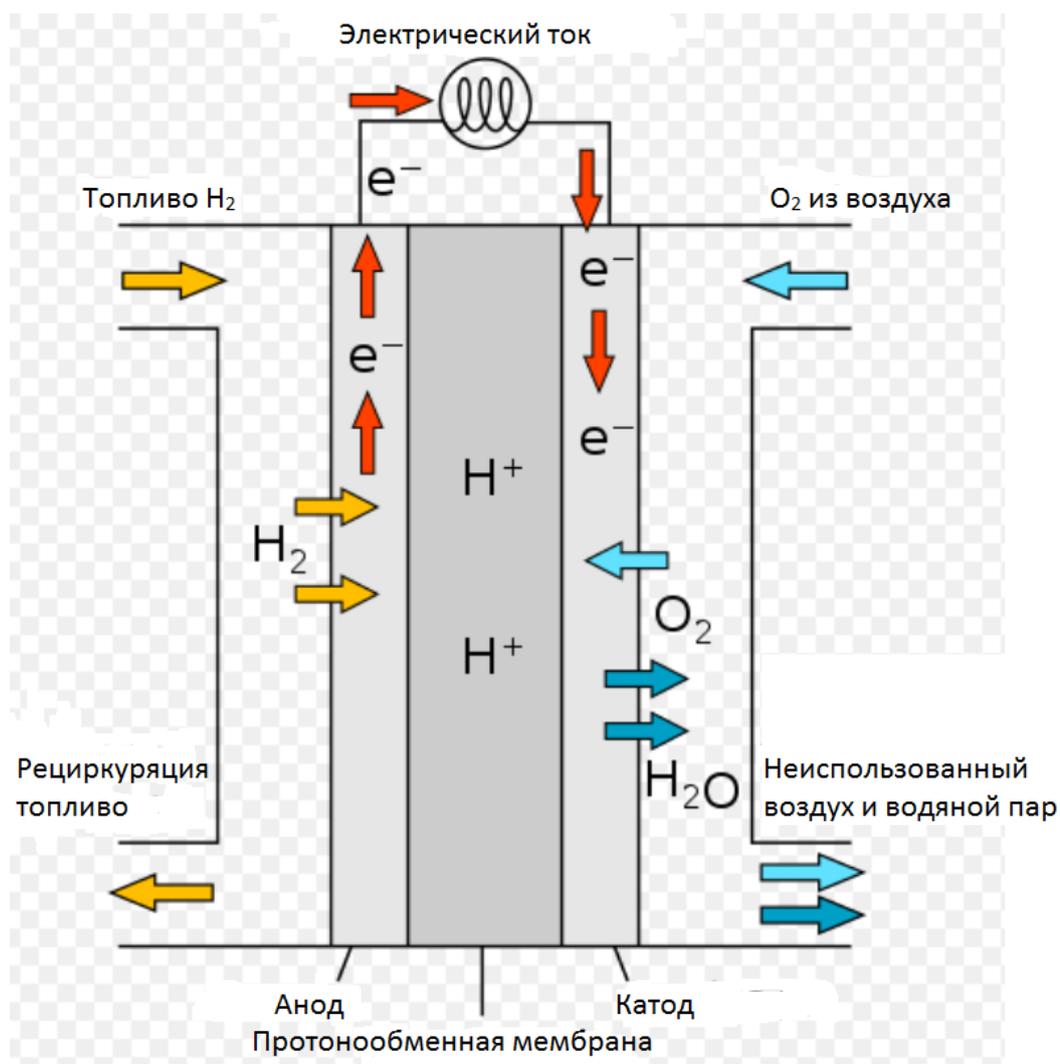


Рисунок 1– Схема топливного элемента [3]

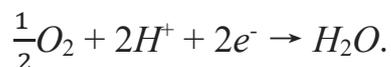
Поток водорода доставляется на анодную сторону МЭБ. На стороне анода он каталитически расщепляется на протоны и электроны. Реакция каталитического расщепления представлена ниже.

На аноде:

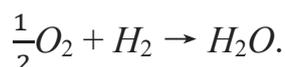


Недавно образовавшиеся протоны проникают через мембрану полимерного электролита к катодной стороне. Электроны перемещаются по цепи внешней нагрузки к катодной стороне МЭБ и создаются токовый выход топливного элемента. Между тем поток кислорода поступает на катодную сторону МЭБ. На катодной стороне молекулы кислорода реагируют с протонами, проходящими через мембрану полимерного электролита, и электронами, поступающими через внешнюю цепь, с образованием молекул воды. Восстановительная реакция с на второй стороне ячейки или реакция восстановления кислорода представлена.

На катоде:



Общая реакция:



Обратимая реакция выражается в уравнении и показывает образование протонов водорода и электронов вместе с молекулой кислорода и образованием одной молекулы воды. Потенциалы в каждом случае приведены относительно стандартного водородного электрода [3].

### 1.1.2 Электроды в топливном элементе

Электрод обычно состоит из углеродного носителя, частиц Pt, иономера «Нафион» и (или) Тефлонового клея. 1) Углеродный носитель функционирует как электрический проводник. 2) Частицы Pt способствуют разложению  $H_2$ . 3) Иономер обеспечивает пути протонной проводимости, а Тефлоновый клей увеличивает гидрофобность электрода, чтобы минимизировать потенциальное набухание. Для обеспечения электрохимической реакции на электродах, протоны, электроны и реагирующие газы (водород или кислород) должны получить доступ к поверхности катализатора на электродах. Тогда вода, которая может находиться в жидкой или газообразной фазе, должна проникать от катализатора к выпускному отверстию для газа. Эти свойства обычно реализуются с помощью Тефлонового клея и пористых композитов

полимерного электролитного (иономера) а также наночастиц катализатора, нанесенных на пористый углерод.

Обычно платина используется в качестве катализатора для электрохимических реакций на аноде и катоде, тогда как наночастицы реализуют высокие отношения поверхности к весу, при этом уменьшая количество дорогостоящей платины. Тефлоновый клей полимерного электролита обеспечивает ионную проводимость, в то время как углеродный носитель катализатора улучшает электропроводность и обеспечивает низкую загрузку металла платины. Электропроводность в композитных электродах обычно более чем в 40 раз выше, чем протонная проводимость [3].

### 1.1.3 Эффективность топливного элемента

Максимальная теоретическая эффективность с использованием уравнения свободной энергии Гиббса:

$$\Delta G = -237.13 \text{ кДж / моль}$$

и с учетом теплотворной способности водорода ( $\Delta H = -285,84 \text{ кДж / моль}$ ) составляет 83 % при 298 К.

$$\eta = \Delta G / \Delta H = 1 - (T \cdot \Delta S) / \Delta H. \quad (1)$$

Практическая эффективность PEM находится в диапазоне 50-60%.

Основные факторы, которые создают потери:

- 1) Активационные потери.
- 2) Омические потери.
- 3) Потери массового транспорта [3].

### 1.1.4 Газодиффузионный слой (ГДС)

ГДС электрически соединяет катализатор и коллектор тока. Он должен быть пористым, электропроводным и тонким. Реагенты должны иметь возможность достигать катализатора, но проводимость и пористость могут действовать как противодействующие силы. Оптимально, ГДС должен состоять примерно из одной трети «Нафийон» или 15 % политетрафторэтилен (ПТФЭ). Углеродные частицы, используемые в ГДС, могут быть больше, чем

используемые в катализаторе, поскольку площадь поверхности не является самой важной переменной в этом слое. ГДС должен составлять около ~ 15 - 35 мкм, чтобы сбалансировать необходимую пористость с механической прочностью.

Часто промежуточный пористый слой добавляют между слоем ГДС и катализатором для облегчения переходов между большими порами в ГДС и малой пористостью в слое катализатора. Поскольку основная функция ГДС заключается в том, чтобы помочь удалить воду, продукт, затопление может произойти, когда вода эффективно блокирует ГДС. Это ограничивает способность реагентов получать доступ к катализатору и значительно снижает производительность. ПТФЭ можно нанести на ГДС, чтобы ограничить возможность набухания. В ГДС анализируются несколько микроскопических переменных, таких как: пористость, однородность и проницаемость. Эти переменные имеют тенденцию к влиянию на параметры топливных элементов. Сравнивались два основных субстрата ГДС, углеродная ткань и бумага, что свидетельствует о различных характеристиках ГДС [3].

### **1.1.5 ПОМ - функции и основные требования**

Мембрана должна проводить водородные ионы (протоны), но не электроны, так как это приведет к «короткому замыканию» топливного элемента. Мембрана также не должна пропускать газ на другую сторону ячейки, что называется газовым кроссовером. Наконец, мембрана должна быть устойчивой к восстановительной среде на катоде, а также к жесткой окислительной среде на аноде.

Разделение молекулы водорода происходит относительно легко при использовании платинового катализатора. К сожалению, однако, расщепление молекулы кислорода сложнее, и это приводит к значительным электрическим потерям. Соответствующий материал катализатора для этого процесса платина как лучший вариант.

Более дешевой вариант, альтернативный платине, является оксидный катализатор «Cerium (IV)», используемый исследовательской группой профессора Владимиром Матолиным в разработке ТЭ [4].

ТЭ является основным кандидатом на автомобильные и другие мобильные приложения всех размеров вплоть до мобильных телефонов из-за его компактности. Тем не менее, управление водой имеет решающее значение для производительности: слишком много воды наполнит мембрану, слишком мало ее высушит; в обоих случаях выходная мощность снижается. Управление водой - очень сложный вопрос в системах ПЭМ, прежде всего потому, что вода в мембране притягивается к катоду ячейки через поляризацию. Существует множество решений для управления водой, включая интеграцию электроосмотических насосов. Кроме того, платиновый катализатор на мембране легко отравляется монооксидом углерода (обычно не более одной части на миллион), и мембрана чувствительна к таким вещам, как ионы металлов, которые могут быть подвергнуты коррозии металлических биполярных пластин, металлических компонентов в системе топливных элементов или из загрязнений в топливе / окислителе.

Протон-проводящая мембрана или полимер-электролитная мембрана (ПОМ) представляет собой полупроницаемую мембрану, обычно изготовленную из иономеров и предназначенную для переноса протонов, действуя как электронный изолятор и барьер реагента, например, к кислороду и газообразному водороду. Это их основная функция при включении в мембранный электродный блок (МЭБ) топливного элемента протон-проводящей мембраны.

ПОМ могут быть изготовлены либо из чистых полимерных мембран, либо из композитных мембран, где другие материалы встроены в полимерную матрицу. Одним из наиболее распространенных и коммерчески доступных материалов ПОМ является фторполимер «Нафион», продукт компании «Дюпон». Хотя «Нафион» является иономером с перфторированной основой, такой как, существует много других полимерных материалов, используемых для

изготовления протон-проводящих мембран. Многие используют полиароматические полимеры, в то время как другие используют частично фторированные полимеры. Протон-проводящие мембраны в первую очередь характеризуются протонной проводимостью ( $\sigma$ ), проницаемостью и термической стабильностью.

Топливные элементы ПОМ используют в качестве твердотельного полимерного электролита. Используемый полимер должен быть проницаем для протонов, во влажном состоянии, но он не должен проводить электроны [5]. Авторы данной работы использовали, в основном, полимер «Нафийон».

## 1.2 Перфторированные мембраны типа «Нафион»

«Нафион» представляет собой сульфированный фторполимер-сополимер на основе тетрафторэтилена, открытый в конце 1960-х годов Вальтером Гротом из «Дюпон». «Нафион» является первым классом синтетических полимеров с ионными свойствами, которые называются иономерами. Уникальные ионные свойства «Нафион» являются результатом включения перфторвиниловых эфирных групп, оканчиваемых сульфонатными группами, на тетрафторэтилен (тефлон). «Нафион», в котором имеются отличной термической и механической стабильности, получил значительное внимание в качестве проводника протонов для топливных элементов с полимерной электролитной мембраной (ПОМ) [6].

### 1.2.1 Синтез алкильных и ароматических мономеров и полимеров на их основе

«Нафион», как суперкислота, обладает потенциалом в качестве катализатора для органического синтеза. Исследования продемонстрировали каталитические свойства при алкилировании, изомеризации, олигомеризации, ацилировании, кетализации, этерификации, гидролизе сахаров и простых эфиров и окислении. Процессы, однако, еще не нашли сильного коммерческого использования. Ниже приведены несколько примеров [6].

#### Алкилирование алкилгалогенидами

Нафион-H дает эффективную конверсию, тогда как альтернативный метод, который использует синтез Фриделя-Крафтса, может способствовать полиалкилированию (рисунок 2) [6].



Рисунок 2 – Процесс алкилирования алкилгалогенидами [6]

## Ацилирование

Количество Нафион-Н, необходимое для катализа ацилирования бензола арилхлоридом, на 10 - 30% меньше, чем катализатор Фриделя-Крафтса (рисунок 3) [6]:

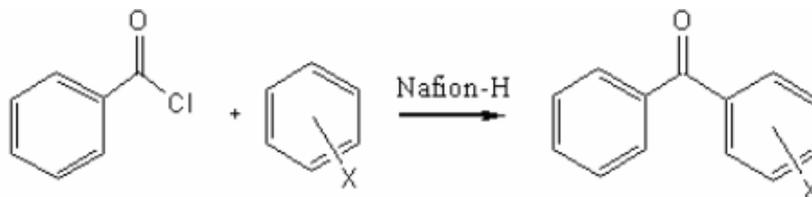


Рисунок 3 – Процесс ацилирования [6]

## Изомеризация

«Нафион» может катализировать сдвиг 1,2 гидрида (рисунок 4) [6]:

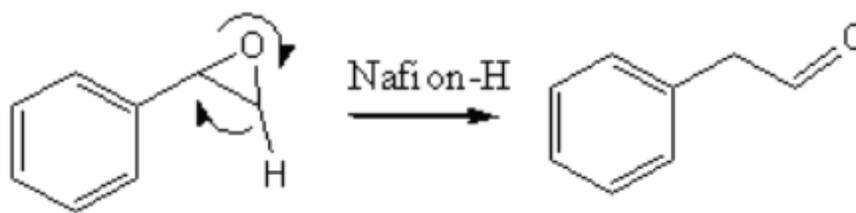


Рисунок 4 – Процесс изомеризации [6]

Можно иммобилизовать ферменты в «Нафион» путем увеличения пор с помощью липофильных солей. «Нафион» поддерживает структуру и pH, чтобы обеспечить стабильную среду для ферментов. Применения включают каталитическое окисление адениндинуклеотидов [6].

### 1.2.2 Транспортные и химические свойства мембран «Нафион»

Комбинация между стабильным ПТФЭ и кислотными сульфогруппами приводит к следующим основным характеристикам «Нафион» [6].

- 1) Высокой проводимости к катионам, что способствует к применению для многих типов мембран.
- 2) Сопротивление химическому воздействию.
- 3) Тефлоновая основа, которая чередуется с ионными сульфонатными группами, дает «Нафион» высокую рабочую температуру (приблизительно

150 °С). Однако, в виде мембраны имеет недостатки, из-за потери воды и механической прочности.

4) Суперкислотный катализатор. Комбинация между фторированным скелетом, группами сульфоновой кислоты и стабилизирующим эффектом полимерной матрицы приводит к сильной кислоте «Нафион» (с  $K_a \sim -6$ ). В связи с этим «Нафион» напоминает трифторметансульфокислоты,  $CF_3SO_3H$ , хотя «Нафион» является более слабой кислотой, по меньшей мере, на три порядка;

- a) селективность и высокая проницаемость для воды;
- b) проводимость протонов до 0,2 См / см в зависимости от температуры и состояния гидратации;
- c) однако, твердая фаза и жидкая фаза являются проницаемыми для газов, что является недостатком для устройств преобразования энергии, таких как топливные элементы.

### **1.2.3 Модели строения протон-проводящих мембран**

Рассмотрим модель протон-проводящих мембран на примере мембраны «Нафион». Морфология мембран «Нафион» является предметом непрерывного изучения, чтобы обеспечить больший контроль над его проводящими свойствами. Другие свойства, такие как управление влагопоглощением, стабильность гидратации при высоких температурах, электроосмотическое сопротивление, а также механическая, термическая и окислительная стабильность, зависят от структуры «Нафион».

Первая модель «Нафион», называемая моделью кластерного канала или кластерной сети, состояла в равном распределении сульфонатных ионных кластеров (также называемых «инвертированными мицеллами») с диаметром 40 Å (4 нм), удерживаемым в непрерывной решетке из фторуглерода. Узкие каналы диаметром около 10 Å (1 нм) соединяют кластеры, что объясняет транспортные свойства.

Трудность определения точной структуры «Нафион» проистекает из непоследовательной растворимости и кристаллической структуры среди ее

различных производных. Передовые морфологические модели включают модель ядра-оболочки, в которой обогащенный ионом ядро окружен ионной плоской оболочкой, модель стержня, где сульфогруппы располагаются в кристаллоподобных стержнях и сэндвич-модель, где полимер образует два слоя, сульфоновые группы притягиваются через водный слой, где происходит транспорт. Согласованность между моделями включает в себя сеть ионных кластеров; модели отличаются геометрией и распределением кластеров. Хотя ни одна модель еще не была полностью определена, некоторые ученые продемонстрировали, это на примере того, как мембрана гидратируется. Морфология «Нафион» трансформируется из модели Кластер-Канал в модель, подобную стержню.

Была предложена более новая модель канала воды [7] на основе моделирования малоугловых данных рассеяния рентгеновских лучей и исследований ядерного магнитного резонанса в твердом состоянии. В этой модели функциональные группы сульфокислот самоорганизуются в массивы гидрофильных водных каналов диаметром  $\sim 2,5$  нм, через которые можно легко транспортировать небольшие ионы. Перекрестными между гидрофильными каналами являются гидрофобные полимерные скелеты, которые обеспечивают наблюдаемую механическую стабильность [6].

#### **1.2.4 Механизмы протонной проводимости**

Полимерные электролитные мембранные топливные элементы считаются особенно перспективным решением для применения в транспортных средствах или в стационарных устройствах, из-за их относительно низкой рабочей температуры и быстрого запуска / остановки.

Протонная проводимость ПОМ оказывает прямое влияние на работу мембраны, обеспечивая мотивацию для понимания механизма переноса протонов в поверхностных мембранах. Протонная проводимость ПОМ зависит от содержания воды в мембране, что подразумевает центральную роль водной фазы в переносе протонов. Перфторированные сульфокислотные мембраны,

обычно используемые для ПОМ, состоят из трех частей: гидрофобной фазы полиэббона, гидрофильной фазы, состоящей из воды, ионов и сульфонатных анионных групп, и промежуточной фазы (рисунок 5) [8].

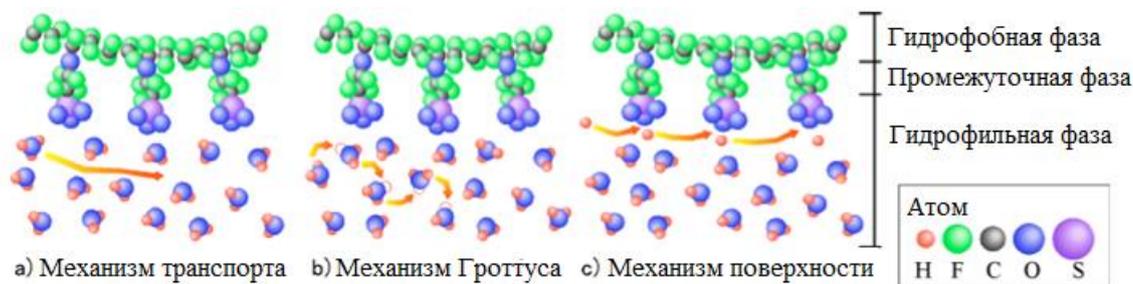


Рисунок 5 – Протон-проводящие механизмы в перфторированных сульфокислотных мембранах [8]

Протоны движутся в водных растворах с достаточно высокой скоростью по сравнению с ионами, подобными по величине ионам гидроксония, что маловероятно, что их транспорт зависит только от нормального транспортного механизма (рисунок 5a) переноса ионов, с помощью которого ионы гидроксония мигрируют в блоке. Механизм ретрансляции, известный как механизм Гроттуса (рисунок 5b), был предложен как протон-специфическая альтернатива, благодаря которой протоны перескакивают от одной молекулы воды к другой, путем образования и разрушения водородных связей, процесс намного быстрее, чем диффузия ионов водорода в воде. Считается, что в перфторированных сульфокислотных мембранах дополнительный поверхностный механизм, в котором протоны двигаются вдоль массива групп сульфокислот, скачкообразно переходит из одной анионной части в другую (рисунок 5c), что способствует переносу протонов [8].

### 1.2.5 Основные недостатки мембран «Нафион»

Основным преимуществом топливных элементов ПОМ является их высокая эффективность по сравнению с другими преобразователями энергии [9]. Например, это позволяет повысить эффективность использования топливного элемента с использованием прямого водородного ТЭ в два раза по сравнению с бензиновым транспортным средством [10, 11]. Кроме того, в

отличие от двигателей внутреннего сгорания, где эффективность максимальна при самых высоких нагрузках, эффективность ТЭ также высока при частичных нагрузках. Это выгодно, поскольку в типичных условиях движения, таких как городские и пригородные сценарии, большую часть времени автомобиль требует небольшой доли от номинальной мощности ТЭ [12]. Таким образом, транспортное средство с ТЭ будет работать в основном с высокой эффективностью. В то же время с использованием прямого водородного ТЭ можно устранить проблему локальных выбросов в густонаселенных районах.

Настоящая разработка ПОМ сильно связана с преимуществами и недостатками мембраны «Нафион» в разных условиях эксплуатации. Передача протонов в мембране «Нафион» основана на диссоциации протонов из составляющих  $-SO_3H$  групп в присутствии воды, что ограничивает ее применение в ПОМ выше  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Нормальный «Нафион» обезвоживает (таким образом, теряется протонная проводимость), когда температура выше  $\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Это ограничение затрудняет конструкцию топливных элементов, поскольку более высокие температуры являются желательными для повышения эффективности и толерантности к платиновому катализатору. Силикагель и фосфат циркония могут быть включены в водные каналы «Нафион» посредством химических реакций *in situ* для повышения рабочей температуры до температуры выше  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Однако, в отличие от других типов топливных элементов, является низкая рабочая температура (ниже  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), что позволяет быстро достичь рабочей точки. Кроме того, стоимость полимерных материалов для топливных элементов достаточно высока, также большой вклад в стоимость ТЭ вносит катализатор, который основан на платине. Основным недостатком топливных элементов является их высокая стоимость и высокая себестоимость водорода. Водород предпочтительнее из-за быстрой электрохимической реакции и высокой удельной энергии. Тем не менее, как уже упоминалось, водород не является основным топливом. Обычно он производится из гидрокарбонатного риформинга или электролиза воды. Использование электролиза целесообразно,

особенно когда используется какой-либо вид возобновляемой энергии, избегая использования ископаемых топлив. Таким образом, водород может стать альтернативой ископаемым видам топлива при совместном использовании возобновляемых источников энергии [13].

### **1.3 Области применения протонообменных мембран**

Так как приложения систем протонообменных мембранных топливных элементов (ПОМ) изначально сообщались в программе создания новых поколений транспортных средств в США в 1993 году, прошло более 10 лет для того, чтобы достичь нынешней стадии тестовой фазы или частичной коммерциализации. В апреле 2005 года в Монако было задействовано пять видов электромобилей с бортовой системой ПОМ, которые проходили на дорожном ралли и преодолевали расстояние около 410 км по Швейцарии. На этом ралли для транспортных средств на топливных элементах (ТЭ) была допущена одна остановка заправки топливом, а время движения составляло примерно 6 часов. Ралли было успешно завершено в определенной степени. Это ралли ясно показало возможности ПОМ в ТЭ.

ТЭ имеют множество преимуществ, таких как низкая рабочая температура, постоянная работа при высокой плотности тока, малый вес, компактность, потенциал для низкой стоимости и объема, длительный срок службы, быстрые стартапы и пригодность для прерывистой работы. Эти функции делают ПОМ наиболее перспективным и привлекательным кандидатом для широкого спектра энергетических применений: от портативных микроэлектростанций и транспортировки до крупномасштабных стационарных энергосистем для зданий и распределенной генерации. По этим причинам многие компании, включающие технологию топливных элементов в автомобили и электроэнергию, объявили о различных применениях, новых технологиях и прототипах автомобилей, использующих встроенные ПОМ. Кроме того, многие технологии, использующие ПОМ для различных приложений, в настоящее время находятся в стадии разработки и вскоре ожидают выхода на мировой рынок [14].

Далее в данной диссертация были приведены следующие основные области применения ПОМ.

- 1) Транспорт.

- 2) Стационарное приложение.
- 3) Портативная система связи.

### **1.3.1 Транспорт**

Среди многих применений ПОМ транспорт является наиболее конкурентоспособным и перспективным. Кроме того, люди могли легко увидеть потенциал этой многообещающей альтернативной технологии за счет разработки экологически чистых транспортных средств. Таким образом, успех ПОМ в этой области может быть самым важным фактором, обеспечивающим стимул для расширения своих приложений в других областях. Для разработки ТЭ требуется встроенная интеграция системы топливных элементов и устройств хранения электроэнергии с соответствующей системой управления энергией. Для удовлетворения будущих потребностей в транспортировке большинство основных автопроизводителей в мире активно участвуют в разработке прототипов ТЭ и оценке их производительности. Чтобы оценить ТЭ на борту ПОМ, важно, чтобы испытание их вождения проводилось в соответствии со стандартным циклом (вождение), который включает повторение, например, остановку, ускорение, крейсерскую, пусковую и тормозную систему.

Важнейшим фактором успеха ТЭ является успех водородной экономики и связанных с ней технологий. McNicol et al. [15] сообщили, что система ТЭ, оснащенная процессором с прямым преобразованием топлива, может успешно конкурировать с обычными транспортными средствами ДВС, потому что есть все шансы, что производительность в отношении водорода превысит производительность ДВС во всех аспектах, за исключением первоначальной стоимости. В этом отчете показано, что разработка ТЭ должна проводиться в настоящее время на автобусах и рекреационных транспортных средствах, которые имеют больше места для размещения топливного процессора, чем легковые автомобили [14].

### **1.3.2 Стационарное приложение**

В целом, благодаря преимуществам ПОМ, известно, что технология ПОМ является одним из наиболее благоприятных кандидатов в области стационарной электростанции. Однако это приложение ПОМ представляется пока менее перспективным и более ограниченным, чем в автомобилестроении. Помимо вызовов высокочистого водорода и его систем снабжения и хранения, это может быть также связано с особенностями и быстрым развитием других типов систем топливных элементов. Несмотря на низкую энергоэффективность, ТЭ в настоящее время считаются одной из лучших технологий для стационарных применений по таким причинам, как использование более доступного топлива, такого как метан, чем чистый водород. Их развитие улучшилось так же, как и система ПОМ. Тем не менее, текущие исследования в ПОМ направлены на создание еще более высокой эффективности электрического преобразования, компактности и облегченности. Поэтому, учитывая нынешний статус и технологию на разных типах топливных элементов, исследования по ПОМ в этой области должны быть сосредоточены на системах с малой мощностью (1 - 5 кВт) бесперебойного питания, чем могут использоваться для средних или больших - масштабируемое питание. Однако, если экономическая и эффективная технология для стабильных поставок водорода с высокой степенью чистоты может быть достигнута, система ПОМ будет наиболее перспективным кандидатом независимо от масштаба из-за их еще более высокой эффективности использования энергии [14].

### **1.3.3 Портативная система связи**

Из-за особенностей ПОМ хорошо известно, что система ТЭ может дополнять или заменять батареи и будет будущей технологией для мобильного или резервного питания [16]. Однако есть несколько негативных мнений относительно конкуренции ТЭ с традиционными батареями на этом рынке. Эти мнения в основном объясняются двумя причинами. Одним из них является проблема безопасного водоподачи, используемого в качестве сжиженного

топлива для переносных применений. ПОМ, топливный элемент требует газообразного водорода в качестве топлива. Однако пока нет удовлетворительных технологии хранения водорода необходимого для удовлетворения практических потребностей. Считается, что сжатый водород является приемлемым решением для применения в транспортных средствах, но не подходит для переносных устройств из-за его более низкой объемной плотности энергии и недостаточного пространства для его хранения. Более того, для пользователя это вообще невозможно [14].

## Глава 2 Экспериментальная часть

### 2.1 Материалы для протон-проводящих мембран

В качестве объекта исследования в данном эксперименте были выбраны образцы поливинилиденфторид (ПВДФ), полипропилен (ПП) и ПТФЭ. Данные мембраны используются в качестве основного материала в топливном элементе с полимерным электролитом. Использовались пленки производства ООО «Пластполимер», г. Санкт-Петербург.

#### 2.1.1 Поливинилиденфторид (ПВДФ)

ПВДФ (рисунок 6) представляет собой высокорепактивный термопластичный фторполимер, полученный полимеризацией винилидендифторида.

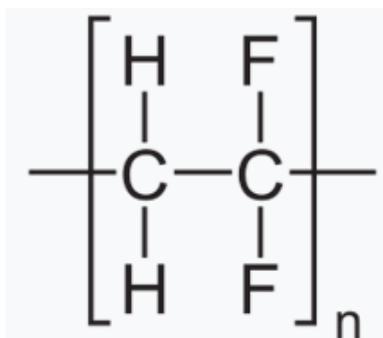


Рисунок 6 – Схема поливинилиденфторида (ПВДФ) [17]

ПВДФ является специальным пластиком, используемым в применениях, требующих максимальной чистоты, а также стойкости к растворителям, кислотам и основаниям. По сравнению с другими фторполимерами, такими как политетрафторэтилен (ПТФЭ), ПВДФ имеет низкую плотность (1,78 г / см<sup>3</sup>) [17]. Температура плавления 177 °С [18]. Максимальная температура при эксплуатации на воздухе 150 °С [18].

Он доступен в качестве трубных изделий, листов, труб, пленок, пластин и изоляторов для премиум-проводов. Его можно впрыскивать, формовать или сваривать и обычно использовать в химической, полупроводниковой, медицинской и оборонной промышленности, а также в литий-ионных батареях. Он также доступен как сшитая пленка с закрытыми ячейками, используемая все

чаще в авиационных и аэрокосмических применениях. Его также можно использовать при повторном контакте с пищевыми продуктами, так как он соответствует требованиям FDA и абсолютно нетоксичен.

Как мелкий порошок, он является компонентом высококачественных красок для металлов. Эти краски ПВДФ имеют очень хороший блеск и сохранение цвета. Они используются во многих известных зданиях мира, таких как Башни Петронас в Малайзии и Тайбэе 101 на Тайване, а также на коммерческой и жилой металлической кровле [17].

ПВДФ-мембраны используются для вестерн-блотов для иммобилизации белков из-за его неспецифического сродства к аминокислотам. Также она выпускается в виде тонких ориентированных пленок толщиной (10 – 300) мкм.

### 2.1.2 Полипропилен (ПП)

Полипропилен (рисунок 7), также известный как полипропен, представляет собой термопластичный полимер, используемый в самых разных областях применения. Добавочный полимер, изготовленный из мономерного пропилена, может быть изготовлен в различных конструкциях, что приводит к применению, включая упаковку и маркировку, текстильные изделия, пластмассовые детали и многоразовые контейнеры различных типов, лабораторное оборудование, автомобильные компоненты и медицинские устройства. Это белый, механически прочный материал и устойчив ко многим химическим растворителям, основаниям и кислотам [19].

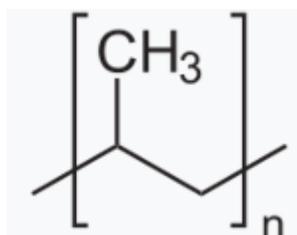


Рисунок 7 – Схема полипропилена (ПП) [19]

Плотность ПП составляет 0,895 - 0,92 г / см<sup>3</sup>. Поэтому ПП является товарным пластиком с наименьшей плотностью. С более низкой плотностью могут быть изготовлены детали формовки с более низким весом и несколькими

частями определенной массы пластика. В отличие от полиэтилена кристаллические и аморфные области незначительно отличаются по своей плотности. Однако плотность полиэтилена может существенно изменяться с помощью наполнителей [19].

Модуль Юнга ПП находится между 1300 и 1800 Н / мм<sup>2</sup>. Полипропилен обычно является жестким и гибким, особенно при сополимеризации с этиленом. Это позволяет использовать полипропилен в качестве инженерного пластика, конкурируя с такими материалами, как акрилонитрилбутадиенстирол (АБС). Полипропилен является достаточно экономичным. Температура плавления ПП 175 °С. Максимальная температура при эксплуатации на воздухе 120 - 140 °С [20].

Полипропилен обладает хорошей устойчивостью к усталости.

### 2.1.3 Политетрафторэтилен (ПТФЭ)

Политетрафторэтилен (рисунок 8) представляет собой синтетический фторполимер тетрафторэтилена, который имеет многочисленные применения. Наиболее известным брендом рецептов на основе ПТФЭ является тефлон Chemours. Chemours является побочным продуктом компании «Дюпон», который открыл соединение в 1938 году [21].

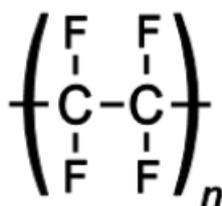


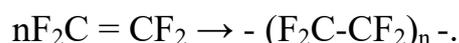
Рисунок 8 – Схема политетрафторэтилена (ПТФЭ) [21]

ПТФЭ представляет собой фторуглеродное твердое вещество, так как это высокомолекулярное соединение, состоящее полностью из углерода и фтора. ПТФЭ является гидрофобным: ни вода, ни водосодержащие вещества не мокрые ПТФЭ, поскольку фторуглероды демонстрируют смягченные лондонские дисперсионные силы из-за высокой электроотрицательности фтора. ПТФЭ имеет один из самых низких коэффициентов трения любого твердого

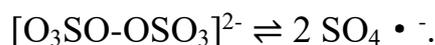
вещества. Температура плавления ПТФЭ 260 - 327 °С [22]. Максимальная температура при эксплуатации на воздухе 270 °С [22].

ПТФЭ используется как антипригарное покрытие для сковород и другой посуды. Он не реагирует, частично из-за прочности углерод-фторсодержащих связей, и поэтому он часто используется в контейнерах и трубопроводах для реактивных и коррозионных химических веществ. При использовании в качестве смазки ПТФЭ снижает трение, износ и потребление энергии машинами. Он обычно используется в качестве трансплантата в хирургических вмешательствах. Кроме того, его часто используют в качестве покрытия на катетеры; это препятствует способности бактерий и других инфекционных агентов прилипать к катетерам и вызывать инфекции, приобретенные в больницах.

ПТФЭ получают путем свободно радикальной полимеризации тетрафторэтилена. Формула ПТФЭ



Поскольку тетрафторэтилен может взрывоопасно разлагаться на тетрафторметан и углерод, для полимеризации требуется специальный аппарат для предотвращения перегрева, который может инициировать эту опасную побочную реакцию. Процесс обычно инициируют персульфатом, который гомолизует для получения сульфатных радикалов:



Полученный полимер заканчивают сульфатными сложноэфирными группами, которые могут быть гидролизованы с образованием концевых групп ОН.

Поскольку ПТФЭ плохо растворим почти во всех растворителях, полимеризацию проводят в виде эмульсии в воде. Этот процесс дает суспензию полимерных частиц. Альтернативно, полимеризацию проводят с использованием поверхностно-активного вещества, такого как ПФОС.

## 2.1.4 Этилентетрафторэтилен (ЭТФЭ)

Этилентетрафторэтилен (ЭТФЭ) (рисунок 9) представляет собой пластик на основе фтора. Он был разработан с высокой коррозионной стойкостью и прочностью в широком температурном диапазоне. ЭТФЭ представляет собой полимер, и имеет относительно высокую температуру плавления, отличные химические, электрические и высокоэнергетические свойства радиационной стойкости. При сжигании ЭТФЭ высвобождает фтористоводородную кислоту [23].

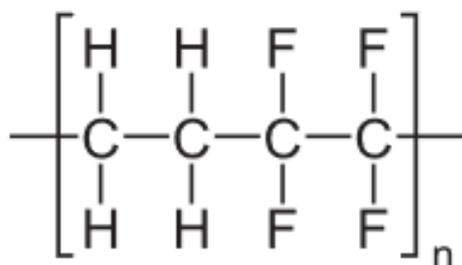


Рисунок 9 – Схема этилентетрафторэтилена (ЭТФЭ) [23]

Пленка ЭТФЭ является самоочищающейся (из-за ее нелипкой поверхности) и пригодна для повторного использования.

ЭТФЭ имеет примерную прочность на растяжение 42 МПа (6100 фунтов на квадратный дюйм), с рабочей температурой от 89 до 423 К (от -185 ° С до +150 ° С).

Смолы ЭТФЭ устойчивы к ультрафиолетовому излучению. Ускоренное испытание на истирание (сравнимое с 30-летним воздействием) практически не вызывало признаков ухудшения качества пленки.

ЭТФЭ используется в многих областях. Примером его использования могут служить пневматические панели для покрытия снаружи футбольного стадиона Национального центра водных видов спорта в Пекине - крупнейшей в мире структуры из пленки ЭТФЭ (ламината). Панели «Проекта Eden» также сделаны из ЭТФЭ, а на Тропических островах есть окно площадью 20000 м<sup>2</sup>, выполненное из этого полупрозрачного материала.

Другое ключевое использование ЭТФЭ - это покрытие электрических и

волоконно-оптических кабелей, используемых в ситуациях с высоким напряжением, низкой дымовой токсичностью и высокой надежностью. Первыми примерами являются проводка воздушных судов и космических аппаратов. Некоторые небольшие поперечные провода, такие как проволока, используемая для проволочной техники, покрыты ЭТФЭ.

ЭТФЭ обычно используется в ядерной промышленности для обвязки или кабельных оберток, а также в авиационной и аэрокосмической промышленности для покрытия проволоки. Это связано с тем, что ЭТФЭ имеет лучшую механическую прочность, чем ПТФЭ. Кроме того, ЭТФЭ обладает высокой радиационной стойкостью и может выдерживать умеренно высокие температуры в течение длительного периода времени. «LONGFLON» - это коммерческое фирменное наименование ЭТФЭ.

Из-за его высокой термостойкости ЭТФЭ также используется в режиме пленки в качестве пресс-формы. Фильм ЭТФЭ, используется в аэрокосмических приложениях, таких как предварительное отверждение из углеродного волокна в качестве разделительной пленки для пресс-форм или горячих пластин высокого давления [23].

Из-за его высокой термостойкости и механической прочности в данной работе ЭТФЭ для получения протон-проводящих мембран.

## **2.2 Методы модификации**

Мембраны являются одним из важных применений полимеров. Методы модификации могут быть химические и радиационно-химические (РХМ).

Многие технические пластмассы (например, полистирол, полисульфон, полиэфирсульфон и полифенилоксид) после модификации могут использоваться при производстве в ПОМ. Общеизвестно, что один единственный материал не обладает всеми превосходными требуемыми свойствами для мембран. Ингибирование, для конкретного применения, полимерные материалы могут нуждаться в некоторой модификации для улучшения их характеристик [24]. Таким образом, образцы могут быть переведены подходящую форму. Химическая модификация предусматривает введение в полимер ингибиторов при высокой температуре и длительном воздействии >> 8 часов. В настоящей работе мы будем изучать РХМ.

РХМ модификации полимера включает следующие стадии, которые представлены ниже.

### **2.2.1 Радиационное облучение**

Радиационная прививка является универсальным методом модификации полимеров; даже высокопрочные фторполимеры могут быть легко модифицированы с помощью излучения. В процессе радиационной трансплантации существуют две основные реакции, иницирование полимерной основы и выращивание полимерной цепи из полимерной основы. Существует два основных типа методов прививки, одновременная прививка и метод предварительной прививки. При одновременном способе одновременно проводят облучение и выращивание полимеров. Радиация непрерывно иницирует полимерную основу, тогда как полимерные боковые цепи растут от иницированной магистрали. В методе предварительного облучения облучение сопровождается реакцией прививки. В этом методе процессы прививки и облучения разделены во времени.

Поэтому облучаемую базовую пленку можно хранить в глубокой

морозильной камере (при  $-75^{\circ}\text{C}$ ) даже через несколько месяцев без какой-либо потери ее возможности для инициации. После облучения основную пленку погружают в мономерный раствор и активируют термически для выращивания боковых цепей. В принципе можно использовать любой вид излучения высокой энергии, рентгеновский, гамма, УФ, а также электронный луч может быть использован для облучения. Облучение можно проводить в вакууме, атмосфере инертного газа ( $\text{N}_2$ , Ar) или в присутствии воздуха (перокси / гидропероксидный метод). При одновременном методе прививки радиация одновременно приводит к гомополимеризации мономера и роста цепи на основном полимере. В результате образуется большее количество гомополимеров, чем в технике предварительного облучения.

В вакууме или в инертной атмосфере облучение дает радикалы, которые стабильны в течение более длительного времени. Облученный базовый полимер можно хранить в течение недель или месяцев после облучения при  $-80^{\circ}\text{C}$  до его использования. Как правило, прививку от излучения проводят в системах, где мономеры разбавляют подходящим растворителем. Роль растворителя заключается в уменьшении количества мономеров и увеличении уровня трансплантата продукта. Наиболее благоприятным растворителем для радиационной трансплантации стирола на мембраны является смесь изопропанола и воды, поскольку с этим растворителем могут быть получены самые высокие уровни трансплантата.

Метод радиационной прививки предлагает уникальную возможность модификации полимера, имеющую уже конечную физическую форму (например, пленки, трубки). Поэтому этот метод был ранним признан удобным способом изготовления мембран разных типов для различных мембранных применений, таких как: ионный обмен, диализ, электродиализ, ультрафильтрация, разделение газов, обратный осмос. В принципе, мономерный стирол прививают на перфторированную, частично фторированную или нефторированную основную цепь и затем сульфатируют. Синтезированный материал обладает протонной проводимостью,

обеспечиваемой группами сульфокислот и хорошими механическими свойствами. Поэтому мембраны, привитые излучением, были признаны в качестве подходящего материала для ПОМ [25].

Для подготовки протон-проводящей мембраны, в данной работе были облучены пленки на циклотроне Р-7М (рисунок 10) пучком  $\alpha$ -частиц (с энергией 28 МэВ). В данном процессе облучение  $\alpha$ -частиц приводит к изменению структуры кристалла полимеров и образованию дефектов (свободных радикалов).



Рисунок 10 – Схема циклотрона Р-7М

$\alpha$ -частицы состоят из двух протонов и двух нейтронов, связанных друг с другом в частицу, идентичную ядру гелия-4. Они обычно образуются в процессе альфа-распада, но могут быть получены и другими способами. Символ  $\alpha$ -частицы -  $\alpha$  или  $\alpha^{2+}$ . Поскольку они идентичны ядрам гелия, они также иногда записываются как  $He^{2+}$ , указывающие на ион гелия с зарядом +2. Если ион получает электроны из окружающей среды,  $\alpha$ -частица становится нормальным (электрически нейтральным) атомом гелия.

Из-за механизма их возникновения при стандартном  $\alpha$ -физическом распаде  $\alpha$ -частицы обычно имеют кинетическую энергию около 5 МэВ и

скорость около 5% скорости. Они представляют собой высокоионизирующую форму излучения частиц [26].  $\alpha$ -частицы из-за высокой ионизирующей способности при прохождении через вещество теряют много энергии ( $dE / dX$ ). При облучении полимеров необходимо учитывать потери энергии и дозу налетающих ионов.

Таким образом, расчет дозы облучения является важную задачу. Для расчета дозы облучения, необходимо была рассчитать энергетические потери и пробеги  $\alpha$ -частиц.

### 2.2.1.1 Пробеги и потери энергии ионов гелия-4

Формула Бете — Блоха описывает средние потери энергии на расстояние, прошедшее от быстрых заряженных частиц (протонов,  $\alpha$ -частиц, атомных ионов), проходящих через вещество (или, альтернативно, тормозной способности материала). Для электронов потери энергии несколько отличаются из-за их малой массы. Быстрые заряженные частицы, движущиеся через вещество, взаимодействуют с электронами атомов в материале. Взаимодействие возбуждает или ионизирует атомы, что приводит к потере энергии движущейся частицы [27].

Для тяжелой заряженной частицы эта формула имеет вид:

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi}{m_e c^2} \cdot \frac{n z^2}{\beta^2} \cdot \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \cdot \left[\ln\left(\frac{2m_e c^2 \beta^2}{I \cdot (1 - \beta^2)}\right) - \beta^2\right], \quad (2)$$

где  $E$  — кинетическая энергия частицы;

$c$  — скорость света в вакууме;

$x$  — путь, пройденный заряженной частицей в веществе;

$m_e$  — масса электрона;

$I = (13,5 Z) \cdot 1,6 \cdot 10^{-12}$  — средний ионизационный потенциал атомов поглощающего вещества (эрг);

$n_e$  — плотность электронов в среде;

$e$  — заряд электрона;

$Z$  — заряд частицы;

$\beta = v / c$ ;

$v$  — скорость частицы [27].

Тогда  $\beta \ll 1$ ,

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi n z^2}{m_e v^2} \cdot \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \cdot \left[\ln\left(\frac{2m_e v^2}{I}\right)\right]. \quad (3)$$

### 2.2.1.2 Образование свободных радикалов в линейных полимерах

Полимеры могут быть синтезированы в различные топологические структуры (линейные, разветвленные и трехмерные сети) двумя типами полимеризации, причем любой из них включает процесс присоединения цепей или механизм постепенного роста. Радиационная полимеризация, по большей части, протекает с помощью механизма сшивки цепи [28].

В принципе, процессы ступенчатого роста могут быть вызваны генерированием катализаторов, возникающих в результате взаимодействия между излучением и предшественниками некоторых кислотных или основных видов, или между некоторыми радиолитическими продуктами с кислотными или базовыми генераторами. Тем не менее, этот процесс постепенного роста примерной цепи мало изучен. [29].

Высокоэнергетическое излучение взаимодействует с органическим веществом по различным физическим и химическим механизмам, что приводит к образованию короткоживущих возбужденных радикалов, а также к химическим объектам, таким как термализованные электроны и нейтральные или ионные свободные радикалы, более долго живущие, что позволяет им подвергаться бимолекулярным реакциям с различными молекулярными соединениями путем трансляционной диффузии [30]. Получение *in situ* таких более долгоживущих активных веществ может быть использовано для иницирования механизмов цепной полимеризации. Результирующий процесс называется полимеризацией, иницированной излучением. Распределение в основном протекает с теми же механистическими и кинетическими особенностями как в обычных термически иницированных цепных полимеризациях. Процесс иницирования излучением позволяет иницировать полимеризацию в условиях реакции (температура, скорость инициации, тип,

местоположение и пространственное распределение иницирующих видов), которые являются необычными, если не конкретными, по сравнению с активацией с термически расщепляемыми инициаторами (такие как пероксиды) или с окислительно-восстановительными системами (такими как восстановительный металл, связанный с пероксидом). Из этих особенностей иницируемой излучением полимеризации можно найти ряд преимуществ, которые обеспечивают эффективность обработки или которые дают конечные материалы с уникальными свойствами [31].

Начало цепи может происходить, как только правильно выбранный инициатор начинает разлагаться на свободные радикалы. Иницирование завершается, когда радикал инициатора добавляется в первую мономерную единицу для получения иницирующей цепи видов. Эффективность влияния диоксигена для углеродных центров свободных радикалов чрезвычайно велика, и в результате перокси-радикалы не могут иницировать процесс распространения. Следовательно, свободнорадикальную полимеризацию предпочтительно проводить с исключением кислорода (в вакууме или деаэрации с инертным газом). Когда в полимеризационной среде присутствует малое остаточное количество диоксида, полимеризация начинается после периода удаления  $O_2$ . В некоторых случаях, особенно когда для иницирования используется фотохимический или радиохимический процесс активации, скорость образования новых свободных радикалов достаточно высока, чтобы преодолеть влияние  $O_2$ , которое первоначально присутствует в среде, и количество  $O_2$ , которое постоянно диффундирует из окружающей атмосферы в реакционную среду добавляется инертный газ - азот.

Также эта благоприятная ситуация может быть достигнута при интенсивном ультрафиолетовом или световом облучении правильно фотосенсибилизированных композиций или путем обработки радикально полимеризуемых мономеров электронными пучками с большими дозами [32].

### 2.2.2 Метод прививки

На первом этапе метода химической модификации, происходит прививка облучённых образцов полимеров (рисунок 11). В данном процессе, бензол связи с радиационными дефектами (свободными радикалами).



Рисунок 11 – Экспериментальная вакуумная установка по сульфированию [33]

Привитые полимеры представляют собой сегментированные сополимеры с линейной основой одной составной и случайно распределенной ветвей другого композита. Картина с надписью «привитой полимер» показывает, как привитые цепи вида В ковалентно связаны с полимерными разновидностями А. Хотя боковые цепи структурно отличны от основной цепи, отдельные привитые цепи могут быть гомополимерами или сополимерами.

Крафт-полимеры синтезированы в течение многих десятилетий и особенно используются в качестве ударопрочных материалов, термопластичных эластомеров, компатибилизаторов или эмульгаторов для получения стабильных смесей или сплавов. Одним из наиболее известных примеров привитого полимера является ударопрочный полистирол, который состоит из полистирольной основы с полибутадиеновыми привитыми цепями.

Существует множество различных подходов к синтезу привитых сополимеров. Обычно это знакомые методы полимеризации, которые обычно используются, такие как радикальная полимеризация с переносом атомов, полимеризация метатезиса с открытием кольца, анионная и катионная полимеризация и полимеризация в свободных радикалах. Некоторая другая менее обычная полимеризация включает в себя радиационно-индуцированную полимеризацию, полимеризацию метатезиса олефинов с открытием кольца, реакции поликонденсации и индуцированную полимеризацию [34].

### 2.2.3 Метод сульфирования

После прививки, образцы были сульфированы. В данном процессе, сульфонатные группы замещаются атомами водорода на бензоле (рисунок 12).



Рисунок 12 – Жидкостной термостат для сульфирования полимеров

Сульфирование является конечной стадией для получения мембран на основе полистирола для применений в топливных элементах. В этой реакции к ароматическому кольцу добавляется сульфокислотная группа путем электрофильного замещения. Сульфирование может быть осуществлено несколькими агентами, такими как серная кислота, триоксид серы, сульфонилхлорид, ацетилсульфат и хлорсульфоновая кислота [24].

Сульфирование является часто используемым средством для модификации полимера. Многие полимеры [35 - 40] были сульфированы для улучшения их свойств с точки зрения лучшей смачиваемости, более высокой противообрастающей способности, лучшей проницаемости и повышенной растворимости в растворителях для обработки.

Более ранние обработки сульфированием были в основном сосредоточены на улучшении гидрофильности мембран, поскольку гидрофильные мембраны могут поглощать и удерживать относительно более высокий поток воды из-за повышенной противообрастающей способности и благоприятной гидродинамической среды мембран. В последнее время сульфирование было направлено на повышение производительности мембран первичного испарения и газоразделения. Хорошо известно, что теория растворения-диффузии является основой массового переноса через однородные мембраны; модификация сульфирования может увеличивать аффинное взаимодействие между материалом мембраны и одним из компонентов, подлежащих разделению; поэтому можно ожидать преимущественного проникновения этого вида.

В случае полиэлектролитных мембран для дегидратации растворителей путем первапорации некоторые исследователи [41] предложили новый транспортный механизм (так называемая теория «фиксированного носителя»), в котором утверждается, что в мембране имеются отдельные каналы для транспортировки воды и молекулы спирта, а молекулы воды транспортируются исключительно через фиксированные участки носителя. Основываясь на этой теории, можно сделать вывод, что сульфирование мембранного материала

благоприятствует преимущественному проникновению воды. Этот эффект особенно заметен для менее гидрофильных мембранных материалов [24].

## **2.3 Основные методы исследования**

Для исследования структуры и свойства материалов после методов модификации, в данной работе были использованы метод спектрофотометрии, метод ИК-Фурье спектроскопии, метод титрования и др.

### **2.3.1 Метод спектрофотометрии**

Для верификации существования радиационных дефектов после облучения в полимере, обычно используется метод электронного парамагнитного резонанса, но в нашем распоряжении такого метода не было. Поэтому мы использовали спектрофотометрию для качественного определения изменения полимерной структуры исследуемых образцов после облучения.

В химии спектрофотометрия (рисунок 13) представляет собой количественное измерение отражательных или передаточных свойств материала в зависимости от длины волны. Это более специфично, чем общий термин электромагнитная спектроскопия в том, что спектрофотометрия касается видимого света, ближнего ультрафиолетового и ближнего инфракрасного излучения, но не охватывает спектроскопические методы с временным разрешением.



Рисунок 13 – Спектрофотометр UNICAM [42]

Спектрофотометрия - это инструмент, зависящий от количественного анализа молекул в зависимости от того, сколько света поглощается цветными соединениями. Спектрофотометрия использует фотометры, известные как спектрофотометры, которые могут измерять интенсивность светового пучка в зависимости от его цвета (длины волны). Важными особенностями спектрофотометров являются спектральная ширина полосы пропускания (диапазон цветов, которые он может передавать через образец), процент пробы-передачи, логарифмический диапазон поглощения образца, а иногда и процент измерения отражения.

Спектрофотометр обычно используется для измерения коэффициента пропускания или отражения растворов, прозрачных или непрозрачных твердых веществ, таких как полированное стекло или газы. Хотя многие биохимические вещества окрашены, как и в, они поглощают видимый свет и поэтому могут быть измерены колориметрическими процедурами, даже бесцветные биохимические вещества могут часто превращаться в окрашенные соединения,

подходящие для хромогенных цветообразующих реакций, для получения соединений, подходящих для колориметрического анализа. Тем не менее, они также могут быть предназначены для измерения коэффициента диффузии на любом из перечисленных диапазонов освещенности, которые обычно покрывают приблизительно 200 нм - 2500 нм, используя различные средства управления и калибровки. В этих диапазонах света на машине требуются калибровки с использованием стандартов, которые различаются по типу в зависимости от длины волны фотометрического определения.

Поглощение света связано с взаимодействием света с электронным и колебательным модами молекул. Каждый тип молекулы имеет индивидуальный набор уровней энергии, связанных с составом его химических связей и ядер, и таким образом поглощает свет определенных длин волн или энергий, что приводит к уникальным спектральным свойствам. Это основано на его специфическом и отличном составе.

В конечном счете, спектрофотометр способен определять, в зависимости от контроля или калибровки, какие вещества присутствуют в мишени и точно, сколько через расчеты наблюдаемых длин волн. Измерения проводились в диапазоне длин волн (200 - 800) нм [42].

### **2.3.2 Метод ИК-Фурье спектроскопии**

Также для качественного исследования состав полимеров после радиационно-химической модификации, в данной работе был использован метод ИК-Фурье спектроскопии (рисунок 14). Так, как для расшифровки спектров ИК нет базы данных для полимеров, были использованы эталонные образцы для сравнения. Для эталонов были выбраны исходные пленки исследуемых полимеров и полимер «Нафион»

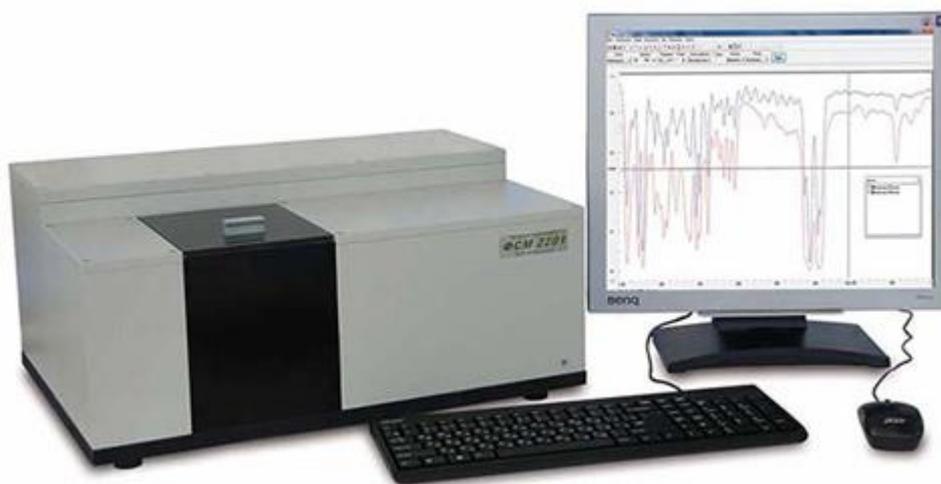


Рисунок 14 – Система ИК-Фурье спектроскопии [43]

Спектроскопия Фурье-преобразования - это метод измерения, при котором спектры собираются на основе измерений когерентности излучающего источника, используя измерения во временной области или пространственной области электромагнитного излучения или другого типа излучения. Он может быть применен к различным типам спектроскопии, включая оптическую спектроскопию, инфракрасную спектроскопию, ядерный магнитный резонанс (ЯМР) и спектроскопическую визуализацию магнитного резонанса (СВМР), масс-спектрометрию и спектроскопию электронного спинового резонанса. Существует несколько методов измерения временной когерентности света, в том числе спектрометра с непрерывным волновым эффектом Майкельсона или Фурье-преобразования и импульсного спектрографа Фурье-преобразования (который является более чувствительным и имеет гораздо более короткое время выборки, чем обычные спектроскопические методы, но только применимые в лабораторных условиях).

Цель абсорбционной спектроскопии (Инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием, ультрафиолетовая видимая спектроскопия и т. д.) состоит в том, чтобы измерить, насколько хорошо образец поглощает свет на каждой длине волны. Самый простой способ сделать это - метод «дисперсионной спектроскопии» - это светить монохроматический световой

пучок на образце, измерить, сколько света поглощается, и повторять для каждой разной длины волны.

Фурье-спектроскопия является менее интуитивным способом получения той же информации. Вместо того, чтобы сиять монохроматический луч света на образце, этот метод сияет луч, содержащий много частот света сразу, и измеряет, какая часть этого пучка поглощается образцом. Затем пучок модифицируется, чтобы содержать другую комбинацию частот, предоставляя вторую точку данных. Этот процесс повторяется много раз. Затем компьютер берет все эти данные и работает назад, чтобы определить, что такое поглощение на каждой длине волны.

Описанный выше пучок генерируется пуском с широкополосного источника света, который содержит весь спектр измеряемых длин волн. Свет светит в интерферометр Майкельсона - определенную конфигурацию зеркал, одна из которых движется двигателем. По мере перемещения этого зеркала каждая длина волны света в пучке периодически блокируется, передается, блокируется, передается интерферометром из-за волновых помех. Различные длины волн модулируются с разной скоростью, так что в каждый момент луч, выходящий из интерферометра, имеет другой спектр.

Как уже упоминалось, требуется компьютерная обработка, чтобы превратить необработанные данные (поглощение света для каждого положения зеркала) в желаемый результат (поглощение света для каждой длины волны). Необходимая обработка оказывается общим алгоритмом, называемым преобразованием Фурье (отсюда и название «спектроскопия Фурье-преобразования»). Необработанные данные иногда называют «интерферограммой» [44].

### **2.3.3 Метод титрования**

Важной характеристикой ПОМ является Обменная емкость модифицированного полимера. Для количественного определения обменной емкости полимеров, в данной работе были использован метод титрования.

Титрование представляет собой общий лабораторный метод количественного химического анализа, который используется для определения концентрации идентифицированного аналита. Поскольку измерения объема играют ключевую роль в титровании, он также известен как объемный анализ. Реагент, называемый титрованием, готовят в качестве стандартного решения. Известная концентрация и объем титрования реагирует с раствором аналита или титра и для определения концентрации (рисунок 15).

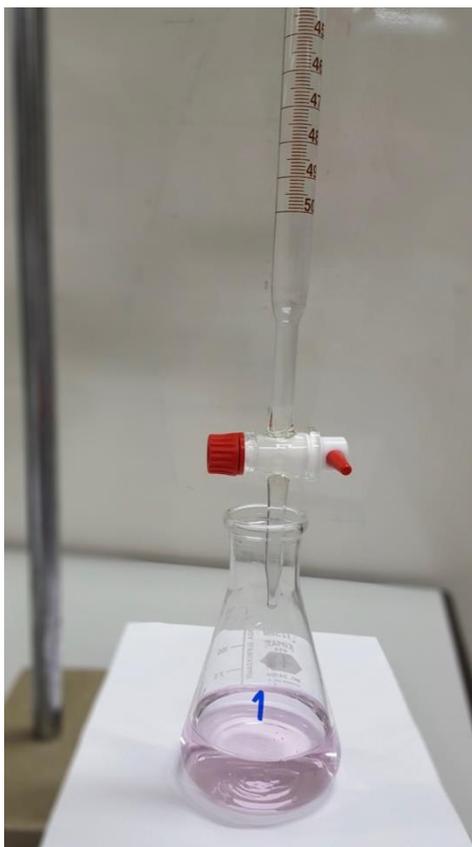


Рисунок 15 – Процесс титрования [45]

Типичное титрование начинается с стакана или колбы Эрленмейера, содержащей очень точный объем аналита и небольшого количества индикатора (например, фенолфталеина), помещенного под калиброванную bureтку или химический пипетирующий шприц, содержащий титрование. Затем к аналиту и индикатору добавляют небольшие объемы титрования, пока индикатор не изменит цвет в реакции на порог насыщения титрования, отражающий приход в конце титрования. В зависимости от желаемой конечной точки одиночные

капли или меньше одной капли титрования могут различать постоянное и временное изменение индикатора. Когда достигается конечная точка реакции, измеряемый объем потребляемого реагента измеряется и используется для расчета концентрации аналита путем:

$$C_a = C_t V_t M / V_a, \quad (4)$$

где  $C_a$  представляет собой концентрацию аналита, обычно в молярности;

$C_t$  - концентрация титрования, обычно в молярности;

$V_t$  - объем используемого титрования, обычно в литрах;

$M$  - мольное отношение аналита и реагента из сбалансированного химического уравнения;

$V_a$  - объем используемого аналита, обычно в литрах [45].

Обменная емкость мембраны определяется числом миллиграмм-эквивалентов противоиона, отнесенным к единице массы отмытой от адсорбированных веществ и высушенной мембраны в  $H^+$ - или  $OH^-$ -форме.

Расчет обменной емкости результата  $OE$  (мг-экв / г) показывает число обменных протонов на единицу массы сухой мембраны в  $H^+$ -форме. Расчет проводился с учетом результатов обратного титрования в насыщенном растворе  $NaCl$ .

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

$OE$  находили по формуле:

$$OE = 0,1 \cdot V_{NaOH} / m_{сух}, \quad (5)$$

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

$m_{сух}$  – масса сухой мембраны в  $H^+$ -форме [33].

## 2.4 Результаты и обсуждения

В качестве объекта исследования в данном эксперименте были выбраны образцы ПВДФ  $(-(C_2H_2F_2)_n-)$ , ПП  $(-(C_3H_6)_n-)$ , ПТФЭ  $(-(C_2F_4)_n-)$  и ЭТФЭ  $(-(C_4H_4F_4)_n-)$ . Данные образцы были облучены на циклотроне Р-7М пучком  $\alpha$ -частиц (с энергией  $\sim 28$  МэВ). Схема облучения показана на рисунке 16 (толщины титановой фольги и слоя воздуха равны 40 мкм и 30 мм, соответственно).

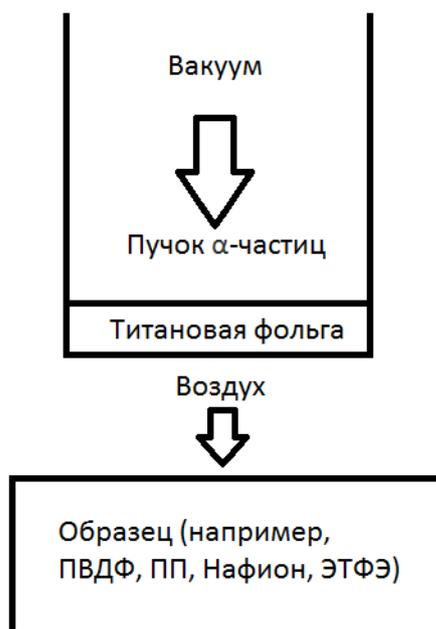


Рисунок 16 – Схема облучения образцов

Расчет потерь энергии  $\alpha$ -частиц, показал следующие результаты:

$$E_{нач} = 28 \text{ МэВ};$$

после прохождения титановой фольги толщиной 40 мкм, потери энергии были равны  $E_{n1} = 2,89$  МэВ, тогда оставшееся энергия соответственно:

$$E_1 = 25,11 \text{ МэВ},$$

а при прохождении слоя воздуха толщиной 30 мм;

потери энергия составили  $E_{n2} = 0,86$  МэВ. Таким образом, до исследуемого образца  $\alpha$ -частиц долетают с энергией равной:

$$E_2 = 24,25 \text{ МэВ}.$$

Пробеги и потери  $\alpha$ -частиц до попадания на образец, были рассчитаны с помощью программы Lise++ [46].

### 2.4.1 Результаты дозы облучения

В работе полимеры ПВДФ, ПП и ПТФЭ были облучены с разными дозами. Результаты расчета поглощенных доз облучения исследуемых полимеров проводились по формуле:

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

и результаты расчетов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Расчетные дозы поглощения полимерными материалами

Материал	$d$ , мкм	$I$ , мкА	$t$ , сек	$dE / dx$ , кэВ / мкм	$D$ , МГр	$R_{max}$ , мкм	$\rho$ , г / см <sup>3</sup>
ПВДФ	20	0,1	30	44,128	0,373	316,69	1,78
			60		0,745		
			90		1,118		
	50		30	45,266	0,382		
			60		0,764		
			90		1,146		
	100		30	47,312	0,399		
			60		0,799		
			90		1,198		
ПП	40	0,05	30	28,855	0,471	479,15	0,92
			60		0,943		
			90		1,414		
		30	0,236				
		60	0,471				
		90	0,707				
	30	0,1	10	28,684	0,157		
ПТФЭ	60	0,1	30	52,695	0,360	278,13	2,2
			45		0,540		
			60		0,720		
			75		0,900		
			90		1,080		

где  $d$  – толщина пленок;

$I$  – ток пучка;

$t$  – время облучения;

$dE / dx$  – потери энергий;

$D$  – поглощенная доза;

$R_{max}$  – максимальный пробег  $\alpha$ -частиц в полимере;

$\rho$  – плотность полимера.

По результатам расчетов были построены зависимости  $f = D(t)$  (рисунок 17).

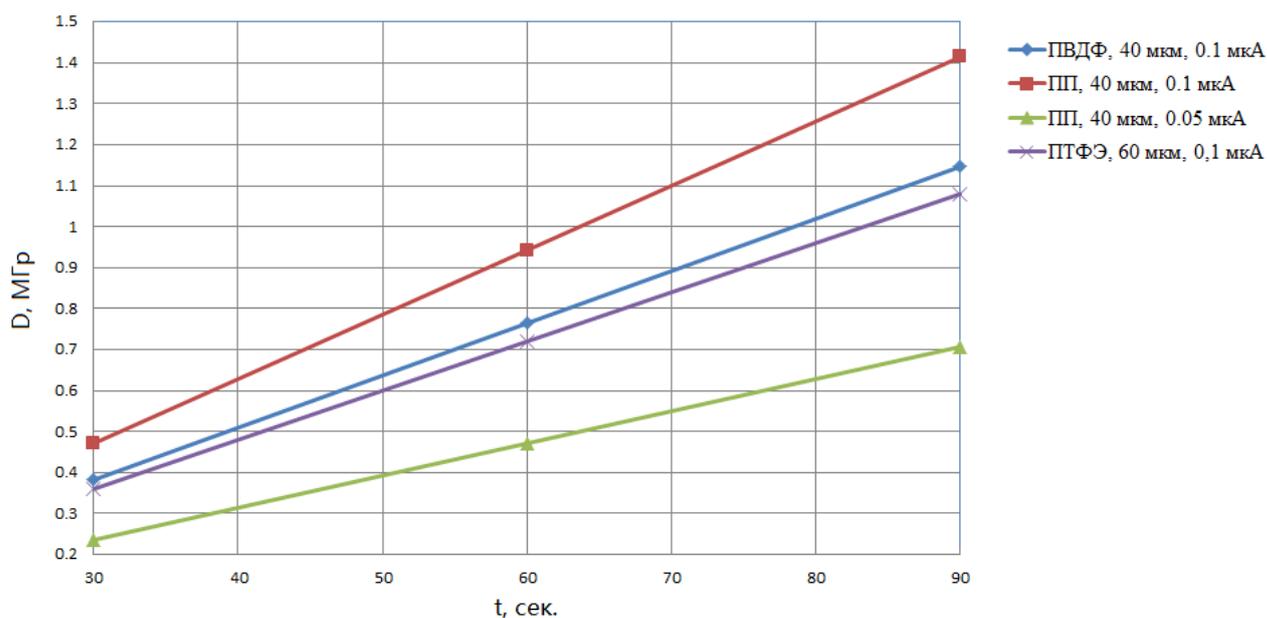


Рисунок 17 – График зависимости  $f = D(t)$

Анализируя данный график можно сделать следующие выводы, что при одинаковом токе пучка ионов гели-4 доза ( $D$ ) линейно увеличивается от времени облучения ( $t$ ). Для пленок из ПТФЭ и ПВДФ доза облучения со временем не зависит от толщины пленки, это обусловлено разницей в плотности ( $\rho$ ) полимеров. Для пленок из ПП плотность, которых отличается практически в два раза и  $dE / dx$  соответственно меньше чем в пленок ПВДФ и ПТФЭ, поглощенная доза значительно меньше.

#### 2.4.2 Результаты спектрофотометрии

Для верификации существования радиационных дефектов после облучения в полимере, в данной работе был использован метод

спектрофотометрии (рисунок 18).

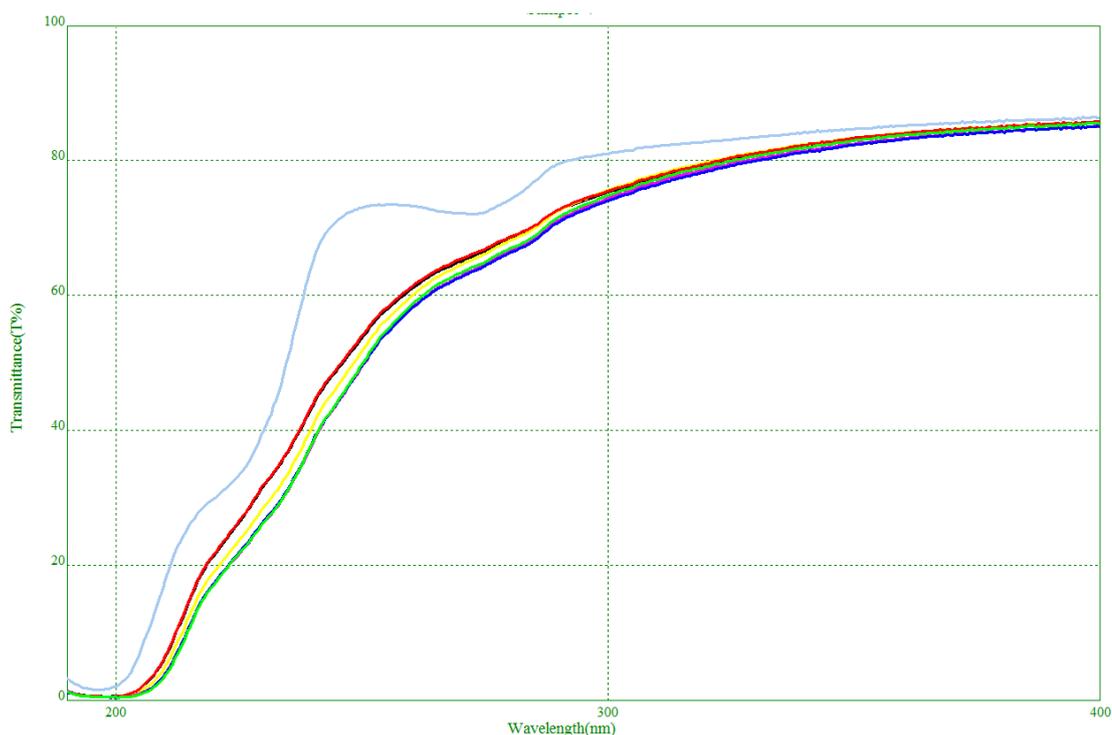


Рисунок 18 – Результаты спектрофотометрии для образцов ПП с одинаковой дозой (голубая линия – исходный образец ПП)

Из рисунка 18 видно, что линии для исследуемых образцов после облучения сильно отличаются от исходного образца. Спектральная кривая проницаемости исходного образца значительно выше, чем у облученных, это хорошо видно на графике в диапазоне длин волн (200 - 300) нм. Это означает что процесс облучения приводит к изменению структур образцов ПП, к возникновению радиационных дефектов (свободных радикалов) в них.

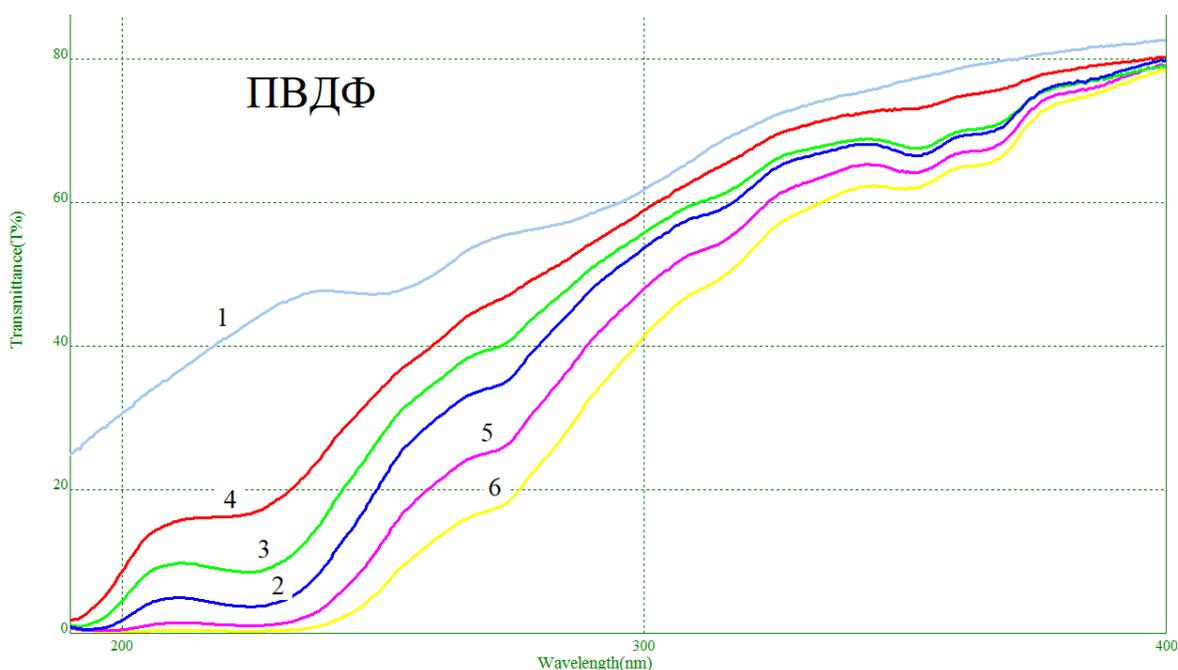


Рисунок 19 – Результаты спектрофотометрии для облученных образцов ПВДФ в течение 0 – 90 сек (1 – исходный, 2 – 30 сек, 3 – 45 сек, 4 – 60 сек, 5 – 75 сек, 6 – 90 сек)

Анализируя результаты образцов ПВДФ, представленные на рисунке 19 можно сделать вывод что спектральная кривая пропускания для исходного образца располагается выше чем спектральные кривые пропускания для облученных образцов (прозрачность для исходного образца ПВДФ выше чем для радиационных дефектов), а параметр прозрачности для облученного образца с временем 30 сек меньше чем для облученного образца с временем 45 сек, а также меньше чем для облученного образца с временем 60 сек. Параметр прозрачности для облученного образца с временем 60 сек больше чем для облученного образца с временем 75 сек, а со временем облучения 90 сек этот параметр еще больше уменьшается. Это можно объяснить тем, что процесс облучения приводит к изменению структур образцов ПВДФ, и созданию радиационных дефектов (свободных радикалов) в них. Ионизирующее облучение при разных временных экспозициях приводит к образованию дефектов разных типов, что приводит к уменьшению параметра прозрачности с увеличением времени облучения.

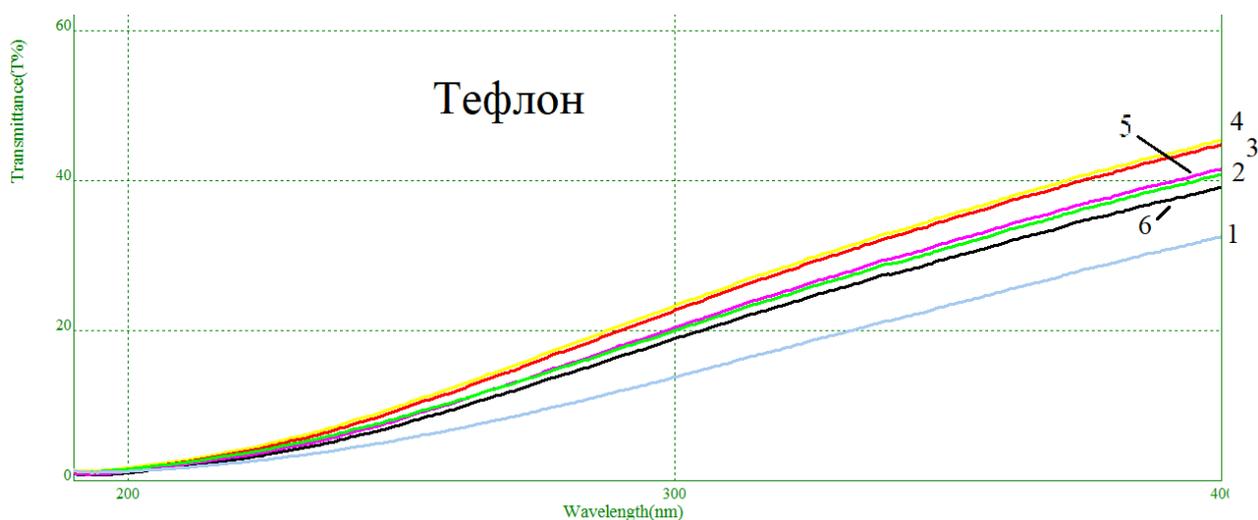


Рисунок 20 – Результаты спектрофотометрии для облученных ПТФЭ в течение 0 – 90 сек (1 – исходный, 2 – 30 сек, 3 – 45 сек, 4 – 60 сек, 5 – 75 сек, 6 – 90 сек)

Анализируя результаты образцов ПТФЭ, представленные на рисунке 20 можно сделать вывод что спектральная кривая пропускания для исходного образца располагается ниже чем спектральные кривые пропускания для облученных образцов (прозрачность для исходного образца ПТФЭ ниже чем для радиационных дефектов), а параметр прозрачности для облученного образца с временем 30 сек меньше чем для облученного образца с временем 45 сек, а также меньше чем для облученного образца с временем 60 сек. и параметр прозрачности для облученного образца с временем 60 сек больше чем для облученного образца с временем 75 сек, а также больше чем для облученного образца с временем 90 сек. Это говорит о том, что процесс облучения приводит к изменению структур образцов ПТФЭ, и созданию радиационных дефектов (свободных радикалов) в них. Ионизирующее облучение при разных временных экспозициях приводит к образованию дефектов разных типов, что приводит к уменьшению параметра прозрачности с увеличением времени облучения.

### 2.4.3 Процессы и результаты прививки

Облучение  $\alpha$ -частиц приводит к изменению структуры кристалла полимеров и образованию дефектов (свободных радикалов). Стирол в растворе

пропанола с разным соотношением образуют связи с этими свободными радикалами, что приводит к изменению структуры этих пленок. Процесс нагревания приводит к ускорению скорости реакции. Данный процесс называется процессам прививки.

Время прививки варьировалось в течение 3 - 5 часов. Нагрев раствора с образцами проходил в погружном термостате LOIP LT-105a. В процессе прививки раствор постоянно аэрировался газообразным азотом.

В данной работе был использован раствор, который состоит из стирола и пропанола, с разными концентрациями, при разных температурах в течение разные время (таблицы 1 - 3).

Для сравнения эффективности прививки от концентрации компонентов раствора, в данной работе были поставлены результаты прививки образцов в следующем растворе: (60 мл стирол + 35 мл пропанол), при температуре 80°C в течение 3 и 5,5 часов.

После прививки проводилось исследования образцов на определение степени прививки.

Степень прививки определялась гравиметрическим способом по формуле:

$$R_g = (W_f - W_i) \cdot 100 \% / W_i, \quad (7)$$

где  $W_i$  и  $W_f$  – масса образца до и после прививки [47].

Результаты определения степени прививки представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Эффективность времени для степени прививки.

Типа образцов (время облучения)	Исходный вес, г	Вес (3 ч.), г	Степень прививки, %	Вес (5,5 ч.), г	Степень прививки, %
ПП (10 с)	0,058	0,062	6,9	0,062	6,9
ПВДФ (45 с)	0,186	0,196	5,4	0,196	5,4
ПТФЭ (30 с)	0,056	0,056	-	0,058	3,6

Из таблицы 2 видно, что для образцов ПВХДФ и ПП, 3 часа уже достаточно для прививки, а для образца из ПТФЭ, время прививки необходимо было увеличить на 3 часа.

Для сравнения эффективности концентрации раствора, в данной работе прививка образцов (ПВДФ и ПП) была проведена в растворе (стирол + пропанол), при температуре 80°C в течение 3 и 4 часов, и были получены следующие результаты (таблица 3).

Таблица 3 – Эффективность концентрации раствора

Типа образцов (толщина, время прививки)	Концентрация раствора (стирол : пропанол)				
	Степень прививки, %				
ПВДФ (50 мкм ,3 часа)	1 : 0	1 : 1	1,44 : 1	1,75 : 1	1,875 : 1
	15	14,7	12,4	13,1	15,2
ПП (40 мкм, 4 часа)	1 : 0	1 : 1	1,75 : 1	1,875 : 1	3 : 1
	0	5,2	12	19,6	10

Из таблицы 3 следует, что для образцов ПВХДФ, соотношения концентрации компонентов растворов 1 : 0 и 1,875 : 1 являются лучшими вариантами, а для образца ПП, при концентрации 1,875 : 1 можно получить лучший результат (степень прививки для данного образца равна 19,6 %).

На рисунке 21 представлена зависимости степени прививки от концентрации раствора.



Рисунок 21 – Зависимость степени прививки от концентрации раствора

Из рисунка 21 видно, что в диапазоне (0,59, 0,65), увеличение концентрации стирола приводит к увеличению степени прививки. Поэтому в данной работе была увеличена концентрация стирола в растворе, и был получен лучший результат (степень прививки) 43 % (ПВДФ 100 мкм), тогда концентрация стирола равна 80 % (стирол : пропанол = 4 : 1).

Для сравнения эффективности температур, в данной работе образцы ПВДФ были помещены в раствор (45 мл стирол + 15 мл пропанол), при температурах 50, 60, 70 и 80 °С в течение 3 часов, и были получены следующие результаты (таблица 4).

Таблица 4 – Эффективность температур для степени прививки

Температура, °С	50	60	70	80
Степень прививки, %	10,2	10,7	8,7	7,8

Из таблицы 4 следует, для образца ПВДФ, 60 °С является лучшая температура для эксперимента прививки.

На основании приведенных экспериментальных исследованиях и оценке полученных результатов были сделаны следующие выводы: степень прививки ПВДФ 100 мкм – 43 и 30,3 %; степень прививки ПП 40 мкм – 19,6 %.

Результаты степени прививки ПТФЭ оказались значительно меньше, вероятно образцы не были достаточно облучены, в них мало свободных радикалов.

#### 2.4.4 Процессы и результаты сульфирования

Для придания протон-проводящих свойств привитым полимером после прививки, образцы с высокими значениями степени прививки сульфировались в серной кислоте ( $H_2SO_4$ ) при температуре  $80\text{ }^{\circ}C$  в течение 3 часов (таблица 5). Сульфированием называется процесс введения сульфогруппы  $-SO_3H$  в молекулу органического соединения [48]. К данным процессам сульфирования реакции замещения атома водорода на сульфогруппу (рисунок 22).

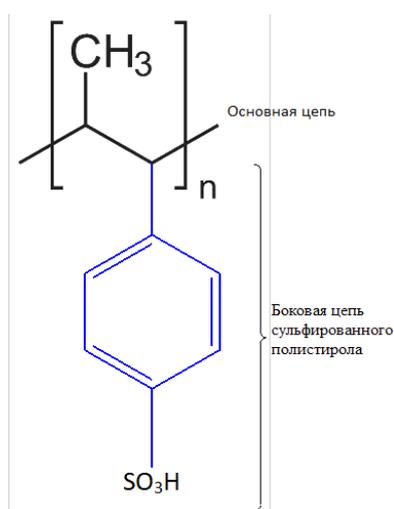


Рисунок 22 – Структура модифицированного ПП

Степень сульфирования, как и степень прививки определялась гравиметрическим способом по формуле:

$$R_s = (W_{fs} - W_{is}) \cdot 100 \% / W_{is}, \quad (8)$$

где  $W_{is}$  и  $W_{fs}$  – масса образца до и после сульфирования [47].

Таблица 5 – Результаты сульфирования

Типа образцов (время облучения)	$W_i$ , г	$W_f$ , г	$R_g$ , %	$W_{fs}$ , г	$R_s$ , %
ПВДФ (60 с)	0,186	0,266	43,0	0,341	28,2
ПВДФ (30 с)	0,175	0,228	30,3	0,276	21,1
ПП (30 с)	0,373	0,446	19,6	0,446	-

Из таблицы 5 видно, что образцы ПВДФ хорошо сульфировались в  $H_2SO_4$ , а ПП не сульфировался.

Сульфированные образцы ПВДФ были помещались в дистиллированную воду для определения влагопоглощения. Для этого взвешивали сухую мембрану затем ее помещали в колбу с дистиллированной водой, выдерживали некоторое время, затем влажную мембрану взвешивали. Результаты изменений представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Результаты влагопоглощения

Типа образцов (время облучения)	Сухой вес, г	Вес с водой, г	Влагопоглощение, %
ПВДФ (60 с)	0,341	0,514	50,7
ПВДФ (30 с)	0,276	0,404	46,4

На хорошую гидрофильность пленок ПВДФ указывают результаты измерения влагопоглощения, представленные в таблице 6.

#### **2.4.5 Результаты определения протонной проводимости полимеров и обменной емкости**

Основные рабочие характеристика протон-проводящих мембран – это их протонная проводимость. Для тестирования и сравнения с образцами, полученными в результате наших исследований необходимо сравнить эту характеристику с проводимостью для полимера «Нафион». Для этого измеряется электрическое сопротивление полимера, а величина проводимости

затем вычисляется по формуле [49]:

$$\sigma = L / (R_{real} \cdot A). \quad (9)$$

где  $\sigma$  - протонная проводимость (См / см);  $R_{real}$  - активное сопротивление электролита;  $L$  - толщина (см) полимерной пленки;  $A$  - площадь (см<sup>2</sup>) контакта между электродами и полимерной пленкой (в данной работе  $A$  равна 4 см<sup>2</sup>).

В данной работе для измерений был использован импедансметр (рисунок 23) электрохимическая рабочая станция ZIVE (Корея), с программным обеспечением Smart Manager (SRIM). Для измерения общего сопротивления (импеданса), образец мембраны перед измерением помещали на 24 часа в 0,1 Н соляную кислоту при комнатной температуре. Затем исследуемый полимерный материал помещали в измерительную ячейку, при наложении на электроды ячейки переменного синусоидального напряжения [33].



Рисунок 23 – Импедансметр и измерительная электрохимическая ячейка [33]

При наложении переменного напряжения ток, возникающий в ячейке, также имеет переменный характер. Увеличение его частоты (скорости изменения направления тока) сопровождается тем, что скорость электродных реакций перехода ионов в атомы и наоборот приближается к нулю. В результате ток, который протекает через ячейку, расходуется только на перезарядку двойного электрического слоя, который образуется на границе электрод/электролит. В системе таким образом, возникает емкостная составляющая.

Электрохимическая ячейка представляет собой простой плоский конденсатор (рисунок 24), в котором проводимость исследуемого электролита определяется величиной его активного сопротивления  $R$ , зашунтированного объемной емкостью, образованной двойными электрическими слоями [33].



Рисунок 24 – Измерительная электрохимическая ячейка [33]

С помощью программы SRIM, в данной работе были получены результаты исследования пленки Нафион (с толщиной 180 и 200 мкм) и модифицированных образцов ПВДФ (с времени облучения 30 и 60 сек.) с толщиной 100 мкм (рисунок 25, соответственно) при температуре 18 °С.

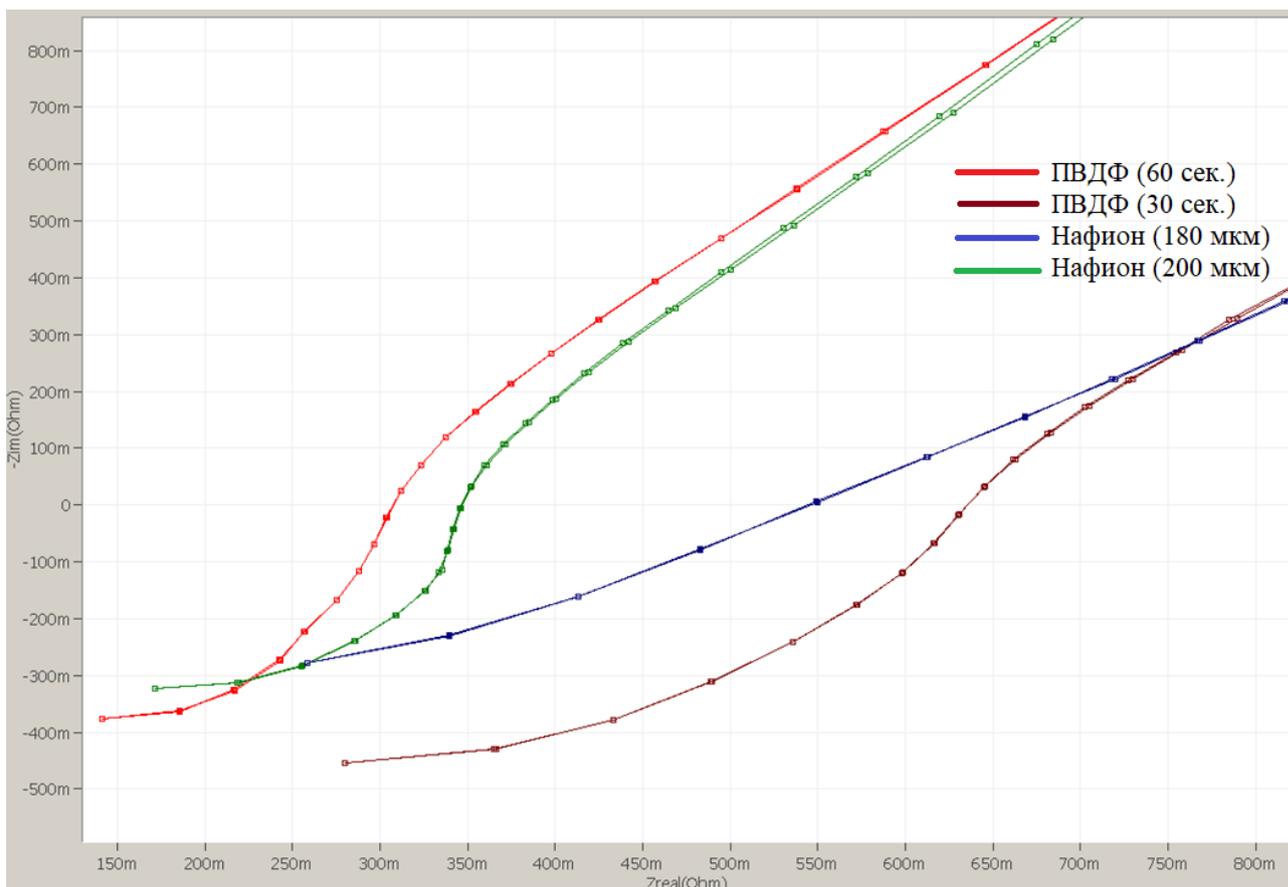


Рисунок 25 – Результаты программы SRIM

Из рисунка 25 видно, что сопротивление образца ПВДФ (с времени облучения 30 сек.) больше чем сопротивление пленки Нафион (с толщиной 180 мкм), а также больше чем сопротивление пленки Нафион (с толщиной 200 мкм) и образца ПВДФ (с времени облучения 60 сек.), и сопротивление образцов равны 279,74, 258,29, 171,46, и 141,16 мОм, соответственно.

С помощью формулы 9, были рассчитаны результаты протонной проводимости данных образцов (таблица 7).

Таблица 7 – Результаты расчета протонной проводимости данных

Типа образцов (время облучения)	Толщина, см	Обменная емкость, мг-экв/г	Протонная проводимость, См / см
ПВДФ (60 с)	0,015	1,55	0,0266
ПВДФ (30 с)	0,01	1,81	0,0089
Нафион	0,018	0,7	0,0174
Нафион	0,02	0,71	0,0192

Из таблицы 7 видно, что обменная емкость и протонная проводимость для модифицированных полимерных образцов ПВДФ (доза облучения 60 с) выше чем для «Нафион».

### **Глава 3 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективности ресурсосбережение**

Целью работы является разработка метода РХ модификации полимеров поливинилиденфторида (ПВДФ), полипропилена (ПП), тефлона и этилентетрафторэтилен (ЭТФЭ), придания им протон-проводящих свойств, а также исследования их основных характеристик.

ПОМ имеют множество преимуществ, таких как низкая рабочая температура, постоянная работа при высокой плотности тока, малый вес, компактность, потенциал для низкой стоимости и объема, длительный срок службы, быстрые стартапы и пригодность для прерывистой работы. Эти функции делают ПОМ наиболее перспективным и привлекательным кандидатом для широкого спектра энергетических применений: от портативных микроэлектростанций и транспортировки до крупномасштабных стационарных энергосистем для зданий и распределенной генерации. По этим причинам многие компании, включая технологию топливных элементов, автомобиль и электроэнергию, объявили о различных применениях, новых технологиях и прототипах автомобилей, использующих встроенные ПОМ. Кроме того, многие технологии, использующие ПОМ для различных приложений, в настоящее время находятся в стадии разработки и вскоре ожидают выхода на рынок, действующий во всем мире.

В настоящее время основными областями применения является транспорт; стационарное приложение и портативная система связи.

Для введения результатов выпускной квалификационной работы на тему «Радиационно-химически модифицированная функциональная трековая мембрана для альтернативной энергетики» на целевой рынок, необходимо прежде всего произвести анализ потребителей результатов исследования и в свою очередь выявить сегмент рынка.

### **3.1 Анализ конкурентных технических решений**

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

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

### 3.2 SWOT-анализ

Для исследования внешней и внутренней среды проекта применяют анализ SWOT – комплексный анализ научно-исследовательского проекта. Специфика данного анализа формируется несколькими этапами.

На первом этапе выявляются сильные и слабые стороны реализованного проекта в выпускной работе, которые оказывают свое действие в внешней среде. Далее выявляют Возможности, включающие в себя любую предпочтительную ситуацию, возникающую в условиях окружающей среды проекта. Последним этапом является выявление угроз проекта, представляющих собой любую нежелательную ситуацию, тенденцию или изменение в условиях окружающей среды проекта. К конечному счету производится анализ интерактивной таблицы в форме записи сильно коррелирующих сильных сторон и возможностей, или слабых сторон и возможностей.

Итогом данного анализа является матрица SWOT, в которой приведены все составляющие данного проекта.

Таблица 8 – SWOT-анализ

	<b>Сильные стороны научно исследовательского проекта:</b>	<b>Слабые стороны научно-исследовательского проекта:</b>
	<p>С1. Оригинальные методы и подходы модифицирования для создания нового типа ППМ.</p> <p>С2. Низко затратные высокоэффективные мембранные материалы для топливных элементов.</p> <p>С3. Радиационно-</p>	<p>Сл1. Литературные данные о полимерных наполнителях немногочисленны.</p> <p>Сл2. Широкий спектр используемых</p>

	<p>прививочная полимеризация не требует использования инициаторов, что обеспечивает чистоту продукта.</p> <p>С4. Большие возможности управления структурой и морфологией матрицы ППМ.</p> <p>С5. Экологичность технологии.</p>	<p>методов иницируемой прививки не всегда позволяет получить должного результата.</p> <p>Сл3. Недостаток финансовых средств.</p> <p>Сл4. Проблемы материального обеспечения.</p>
<p><b>Возможности:</b></p> <p>В1. Использование научно-исследовательские достижения ТПУ.</p> <p>В2. Появление дополнительного спроса на новый продукт.</p> <p>В3. Повышение стоимости конкурентных разработок.</p>		
<p><b>Угрозы:</b></p> <p>У1. Отсутствие спроса на новые технологии.</p> <p>У2. Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования</p>		

со стороны государства. У3. У руководства НИР проблемы с материально- техническим обеспечением.		
--	--	--

В таблице 9 представлена интерактивная матрица проекта, в которой показано соотношение сильных сторон с возможностями, что позволяет более подробно рассмотреть перспективы разработки.

Таблица 9 – 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		Сл.1	Сл.2	Сл.3	Сл.4
	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		Сл.1	Сл.2	Сл.3	Сл.4
	У1	-	-	0	+
	У2	+	+	+	+
	У3	+	+	-	+

В рамках третьего этапа составлена итоговая матрица SWOT-анализа (таблица 10).

Таблица 10 – Итоговая матрица SWOT – анализа

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

	С5. Экологичность технологии.	Сл4. Проблемы материального обеспечения.
<p><b>Возможности:</b></p> <p>В1. Использование научно-исследовательские достижения ТПУ.</p> <p>В2. Появление дополнительного спроса на новый продукт.</p> <p>В3. Повышение стоимости конкурентных разработок.</p>	<p>При использовании инновационной инфраструктуры ТПУ упрощается проведения процессов модифицирования полимерных пленок, с помощью которого появиться возможность получения ТМ различного состава. Для проведения радиационно-прививочной полимеризации применяют широкий спектр различных источников ионизирующего излучения, что возможно при использовании инновационной инфраструктуры ТПУ.</p> <p>Появление спроса на новый продукт может быть увеличен за счет технологичности и экологичности продукта.</p>	<p>Малые источники информации по полимерным наполнителям. Естественные ограничения по радиационной безопасности не всегда позволяют выбирать желаемые интенсивности излучения и энергетический спектр. Если использовать инновационную инфраструктуру ТПУ, то появится возможность избавиться от недостатка финансовых средств.</p>
<p><b>Угрозы:</b></p> <p>У1. Отсутствие спроса</p>	<p>С1У1 - Актуальность тематики, экономичность</p>	<p>У1Сл1 - усилить сотрудничество и</p>

<p>на новые технологии.  У2. Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства.  У3. У руководства НИР проблемы с материально-техническим обеспечением.</p>	<p>технологии и квалифицированный персонал может привлекать государственные финансовые ресурсы.  С2У2 - Низко затратные мембранные материалы приводят к уменьшению финансовых потребности.</p>	<p>обмен с другими университетами.  У2Сл3 - использоваться низко затратные материалы с хорошей характеристиками в процессе исследования.</p>
---	--	--

### 3.3 Структура работ в рамках научного исследования

Для достижения и выполнения конкретной цели при выполнении научных исследований в выпускной квалификационной работе, необходимо формирование рабочей группы. По каждому виду запланированных работ устанавливается соответствующая должность исполнителей. В таблице 11 приведен перечень этапов и работ в рамках проведения научного исследования в выпускной работе.

Таблица 11 – Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ раб	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка технического задания	1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель
Выбор направления исследований	2	Подбор и изучение материалов по теме	Руководитель
	3	Выбор направления исследований	Инженер
	4	Календарное планирование работ по теме	Инженер
Теоретические и экспериментальные исследования	5	Проведение теоретических расчетов и обоснований	Инженер
	6	Построение макетов (моделей) и проведение экспериментов	Инженер
	7	Разработка экспериментальной модели	Инженер
	8	Изготовление необходимых конструкций и деталей	Инженер
	9	Сборка экспериментальной установки и отработка методики работы	Инженер

	10	Сопоставление результатов экспериментов с теоретическими исследованиями	Инженер
Обобщение и оценка результатов	11	Оценка эффективности полученных результатов	Инженер
	12	Определение целесообразности проведения ОКР	Инженер

### 3.4 Определение трудоемкости выполнения работ

Главным фактором отражения основной части стоимости научной разработки являются трудовые зарплаты. Исходя из этого, важным моментом является определение трудоемкости работ каждого из участников научного исследования.

Для оценки трудоёмкости выполнения научного исследования выпускной квалификационной работы используют экспертный путь, определяемый человеко-днями. Для определения ожидаемого значения трудоемкости используют следующее соотношение:

$$t_{ожi} = (3t_{mini} + 2t_{maxi}) / 5, \quad (10)$$

где  $t_{ожi}$  – ожидаемая трудоемкость выполнения  $i$ -ой работы чел.-дн.;

$t_{mini}$  – минимально возможная трудоемкость выполнения заданной  $i$ -ой работы чел.-дн.;

$t_{maxi}$  – максимально возможная трудоемкость выполнения заданной  $i$ -ой работы, чел.-дн.

Расчитав ожидаемую трудоемкость работ, определим продолжительность каждой работы в рабочих днях  $T_p$ , учитывая параллельность выполнения работ несколькими исполнителями, по следующему соотношения:

$$T_{pi} = t_{ожi} / Ч_i, \quad (11)$$

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

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

### 3.5 Разработка графика проведения научного исследования

Для проведения научного исследования, представленного в выпускной квалификационной работе, выбирают специальную узко направленную научную тему. Для этого строится специальный ленточный график проведения научных работ в форме диаграммы Ганта.

Для построения графика необходимо перевести рабочие дни в календарные дни, для чего воспользуемся следующим соотношением:

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{\text{кал}}, \quad (12)$$

где  $T_{ki}$  – продолжительность выполнения  $i$ -й работы в календарных днях;

$T_{pi}$  – продолжительность выполнения  $i$ -й работы в рабочих днях;

$k_{\text{кал}}$  – коэффициент календарности, определяющийся выражением:

$$k_{\text{кал}} = T_{\text{кал}} / (T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}), \quad (13)$$

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

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

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

Рассчитаем коэффициент календарности:

$$k_{\text{кал}} = 365 / (365 - 105 - 13) = 1,48.$$

Все рассчитанные значения представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Временные показатели проведения научного исследования

Название работ	Трудоемкость работ			Исполнители	Длительность работ в рабочих днях $T_{pi}$	Длительность работ в календарных днях $T_{ki}$
	$t_{min}$ , чел-дни	$t_{max}$	$t_{ожi}$			
1	1	2	1,4	Руководитель, инженер	1,4	2
2	2	3	2,4	Инженер	2,4	3
3	3	4	3,4	Инженер	3,4	4
4	4	8	5,6	Инженер	5,6	7

5	3	4	3,4	Руководитель, инженер	1,7	2
6	2	5	3,2	Руководитель, инженер	1,6	2
7	5	7	5,8	Инженер	5,8	7
8	4	6	4,8	Руководитель, инженер	2,4	3
9	12	16	13,6	Инженер	13,6	16
10	8	13	10	Инженер	10	12
Итого			53,6		47,9	58

График строится в виде таблицы 12 разбивкой по месяцам за период времени полтора выполнения научного проекта. При этом работы на графике выделены различной штриховкой в зависимости от исполнителей, ответственных за ту или иную работу.

Таблица 13 – Календарный план-график проведения НИРМ по теме

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

■ - Дипломник    ■ (штриховка) - Руководитель

### 3.6 Расчет материальных затрат научно-технического исследования

Расчет материальных затрат включает стоимость всех материалов, используемых при разработке проекта:

- приобретаемые со стороны сырье и материалы;
- покупные материалы, используемые в процессе создания научно-технической продукции;
- покупные комплектующие изделия и полуфабрикаты, подвергающиеся в дальнейшем монтажу или дополнительной обработке;
- сырье и материалы, покупные комплектующие изделия и полуфабрикаты, используемые в качестве объектов исследований и для эксплуатации, технического обслуживания и ремонта изделий.

Таблица 14 – Материальные затраты

Наименование	Единица измерения	Количество	Цена за ед.,руб.	Затраты на материалы, (Зм), руб.
ПЭТФ	кг	0,01	1310,1	1,31
Платина	г	0,05	1500	75
Хлорид магния	кг	0,78	300	23,4
Хлорид кальция	кг	0,041	43	1,76
Гидроксид натрия	кг	0,04	80	3,2
Уксусная кислота	кг	0,05	130	6,5
Стирол	л	0,03	3000	90
Азот газообразный технический	л	0,05	350	17,5
Итого				218,67

### 3.7 Расчет затрат на специальное оборудование для научных работ

Для выполнения выпускной квалификационной работы, был приобретен специального контрольно-измерительной прибор – Циклотрон Р-7М, необходимых для проведения работ по научной теме.

Все расчеты по приобретению, приведены в таблице 15.

Таблица 15 – Затраты на специальном оборудовании

№ п/п	Наименование оборудования	Норма амортизации, %	Цена единицы оборудования, тыс. руб.	Время использования, дней	Амортизационные отчисления, руб.
1	Циклотрон Р-7М	15	10000	1	5060,73
Итого					5060,73

Сумма амортизационных отчислений рассчитывается по следующей формуле:

$$C_a = C_{бал} \cdot H_a \cdot g_j \cdot t / \Phi_{эф}, \quad (14)$$

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

$H_a$  – норма годовых амортизационных отчислений, %;

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

$t$  – время работы  $i$ -го вида оборудования в проекте, дни;

$\Phi_{эф}$  – эффективный фонд времени работы оборудования, определяющийся выражением:

$$\Phi_{эф} = (T_{кал} - T_{вых} - T_{пр}) \cdot k_{см} \cdot k_{н.п.} = (365 - 105 - 13) \cdot 1 \cdot 1,2 = 296,4.$$

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

$k_{н.п.}$  – коэффициент неучтенных потерь ( $k_{н.п.} = 1,2$ ).

Поэтому,

$$C_a = 10^7 \cdot 0,15 \cdot 1 \cdot 1 / 296,4 = 5060,73 \text{ руб.}$$

### 3.8 Заработная плата исполнителей темы

Для вычисления основной заработной платы необходимо учесть научных и инженерно-технических работников, рабочих макетных мастерских и опытных производств, участвующих в выполнении выпускной квалификационной работе.

Для расчета основной заработной платы необходимо сформировать баланс рабочего времени, приведенного в таблице 16.

Таблица 16 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Инженер
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней		
- выходные дни	53	105
- праздничные дни	13	13
Потери рабочего времени отпуска	48	24
Действительный годовой фонд рабочего времени	251	223

Таблица 17 – Расчёт основной заработной платы

Исполнители	$Z_{мс}$ , руб.	$k_p$	$Z_m$ , руб.	$Z_{дн}$ , руб.	$T_p$ , раб. дн.	$Z_{осн}$ , руб.
Руководитель	36000	1,3	46800	1939,12	6,6	12798,22
Инженер	9489	1,3	12335,7	619,55	75,6	46837,98
Итого						59636,2

### 3.9 Отчисления во внебюджетные фонды

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

$$Z_{доп} = K_{доп} \cdot Z_{осн}, \quad (15)$$

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

$K_{доп}$  – коэффициент дополнительной зарплаты;

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

Дополнительная заработная плата руководителя:

$$Z_{доп} = 59636,2 \cdot 0,12 = 7156,34 \text{ руб.}$$

Отчисления во внебюджетные фонды является обязательным фактором, согласно законодательству Российской Федерации, нормам органам государственного социального страхования (ФСС), пенсионного фонда (ПФ) и медицинского страхования (ФФОМС) от затрат на оплату труда работников.

Для расчета отчислений во внебюджетные фонды воспользуемся формулой:

$$Z_{внеб} = k_{внеб} \cdot Z_{полн}, \quad (16)$$

где  $k_{внеб}$  – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды, равный 27,1 %.

Для научного руководителя отчисления во внебюджетные фонды:

$$Z_{внеб} = 0,271 \cdot (59636,2 + 7156,34) = 18100,78 \text{ руб.}$$

### 3.10 Накладные расходы

Накладные расходы – расходы на организацию, управление и обслуживание процесса производства товара, оказания услуги; носят комплексный характер, т.е. включают различные экономические элементы затрат.

Расчет накладных расходов ведется по следующей формуле:

$$Z_{\text{накл}} = k_{\text{нр}} \cdot Z_{\text{полн}}, \quad (17)$$

где  $k_{\text{нр}}$  – коэффициент, учитывающий накладные расходы. Величину коэффициента накладных расходов можно взять в размере 30 %.

Поэтому, накладные расходы:

$$Z_{\text{накл}} = 0,3 \cdot (59636,2 + 7156,34) = 20037,76 \text{ руб.}$$

### 3.11 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта

Формирование бюджета научно-исследовательского проекта является основой для определения бюджета затрат проекта, и формируется исходя их вышеприведенных расчетов.

Таблица 18 – Расчет бюджета затрат НИИ

Наименование статьи	Сумма, руб.
1) Материальные затраты НИИ	218,67
2) Амортизационные отчисления	5060,73
3) Зарботной плате исполнителей темы	59636,2
4) Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы	7156,34
5) Отчисления во внебюджетные фонды	18100,78
6) Накладные расходы	20037,76
Итого	110210,48

### 3.12 Ресурсоэффективность

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

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

Социальный эффект можно рассматривать как совокупность его основных разновидностей:

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

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

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

$$H_r = \sum_{i=1}^4 r_i k_i, \quad (18)$$

где  $r_i$  - весовой коэффициент  $i$ -го признака научно – технического эффекта;

$k_i$  – количественная оценка  $i$ -го признака.

Количественная оценка уровня новизны определяется на основе значений баллов. Теоретический уровень полученных результатов проекта определяется на основе значений баллов, приведенных в таблице 19.

Таблица 19 – Весовые коэффициенты признаков научно-технического эффекта

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

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

Таблица 20 – Баллы уровней новизны

Уровень новизны	Характеристика уровня новизны	Баллы
Принципиальное	По новому или впервые улучшены известные факты, закономерности. Разработано существенное усовершенствование.	8 - 10
Новое	Разработано усовершенствование. Впервые прощены расчеты. Разработаны более простые способы для достижения прежних результатов.	5 - 7
Относительно новое	Результаты исследований систематизируются и обобщаются имеющиеся с ведения. Определяют пути дальнейшего исследования. Проведена рациональная частичная модификация.	2 - 4
Традиционные	Работа выполнена по традиционной методике. Результат исследований носит	1

	информационный характер. Подтверждены или поставлены под сомнения известные представления, нуждающиеся в проверке.	
Не обладающие новизной	Получен результат, который был ранее известен.	0

Таблица 21 – Вероятность реализации научных результатов (теоретических работ) по времени и масштабу реализации

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

Таблица 22 – Масштабы реализации.

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

Настоящая дипломная работа оценивается следующим образом:

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

Коэффициент научно-технического эффекта дипломной работы составляет:

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

Максимальный возможный коэффициент:

$$H_{\max} = 10,4.$$

Минимально возможный коэффициент:

$$H_{\min} = 1.$$

### **3.13 Выводы по финансовой части**

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

Полученные в ходе исследования результаты, при затрате 110210,48 рублей на реализацию, могут быть использованы для дальнейших исследований систем, а также в целях разработки методик подготовки образцов посредством нанесения модификации. Работа имеет большую практическую ценность и в полной мере способствует решению многих фундаментальных задач.

## Глава 4 Социальная ответственность

Протон-проводящие полимеры в виде тонких мембран являются неотъемлемой частью небольших недорогих топливных элементов. Основное преимущество полимерных мембран – это высокая технологичность и большие возможности по управлению свойствами и структурой мембраны путем небольших химических или технологических вариаций процесса изготовления. Широко известный в настоящее время протон-проводящий полимер «Нафион», использующийся в современных ПОМ обладает достаточно высокой протонной проводимостью, однако химически и термически не стабилен. Кроме того, коммерческая стоимость «Нафиона» достаточно высока, что ограничивает его широкое применение в ПОМ. Стремление уменьшить стоимость топливных элементов инициировало развития методов модификации коммерчески доступных известных полимерных материалов, путем придания им протон-проводящих свойств. Метод радиационно-химической модификации (РХ) линейных полимеров наиболее перспективный и менее затратный.

Метод радиационно-химической модификации состоит из трёх методов: метод облучения, метод прививки и метод сульфирования. Метод облучения может быть использован для создания радиационных дефектов в полимере. Методы прививки и сульфирования были использованы для модификации полимеров по реакции связи с этими дефектами.

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

Предложены мероприятия по снижению их воздействий и защиты от них.

#### 4.1 Анализ опасных и вредных производственных факторов

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

Таблица 23 – Основные элементы, формирующие опасные и вредные факторы

Наименование видов и параметров	Факторы ГОСТ 12.0.003-74ССБТ		Нормативные документы
	Вредные	Опасные	
НЛРВТ ИЯТШ ТПУ, радиационно-прививочная полимеризация полимерных пленок, работа ПК		Электрический ток	ГОСТ 12.1.038-82 ССБТ. Электробезопасность. Предельно допустимые уровни напряжений прикосновения и токов.
	Воздействие радиации		СанПин 2.2.2/2.4.1340-03. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы «Гигиенические требования к ПЭВМ и организации работы».
		Пожарная опасность	Федеральный закон от 22.07.2013 г № 123 – ФЗ. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности.
	Химические вещества		ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества.

			Классификация и общие требования безопасности.
	Воздействие ионизирующего излучения		СП 2.6.1-758-99. Нормы радиационной безопасности, НРБ-99.

## **4.2 Обоснование и разработка мероприятий по снижению уровней опасного и вредного воздействия на персонал**

### **4.2.1 Организационные мероприятия**

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

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

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

### **4.2.2 Технические мероприятия**

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

То, что требуется для выполнения работ чаще должно располагаться в зоне легкой досягаемости рабочего пространства, как показано на рисунке 26.

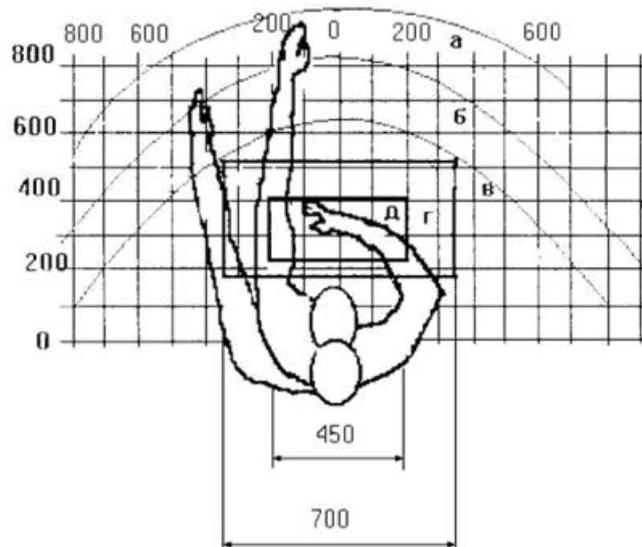


Рисунок 26 – Зоны досягаемости рук в горизонтальной плоскости: а – зона максимальной досягаемости рук; б – зона досягаемости пальцев при вытянутой руке; в – зона легкой досягаемости ладони; г – оптимальное пространство для грубой ручной работы; д – оптимальное пространство для тонкой ручной работы.

Оптимальное размещение предметов труда и документации в зонах досягаемости рук:

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

При проектировании письменного стола должны быть учтены следующие требования.

Высота рабочей поверхности стола рекомендуется в пределах ~ 680 – 800 мм. Высота рабочей поверхности, на которую устанавливается клавиатура,

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

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

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

Должна предусматриваться возможность регулирования экрана:

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

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

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

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

#### 4.2.3 Условия безопасной работы

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

Воздух рабочей зоны (микроклимат) производственных помещений определяют следующие параметры: температура, относительная влажность, скорость движения воздуха. Эти параметров от нормы приводит к ухудшению самочувствия работника, снижению производительности труда и к возникновению различных заболеваний. Оптимальные и допустимые значения характеристик микроклимата устанавливаются в соответствии с [50] и приведены в таблице 24.

Таблица 24 – Оптимальные параметры микроклимата (СанПиН 2.2.4.548-96)

Период года	Температура, °С	Относительная влажность, %	Скорость движения воздуха, м / с
Холодный	22 – 24	40 – 60	0,1
Теплый	23 – 25	40	0,1

Для удобства работы в помещении необходима нормирование параметров микроклимата. Необходимо применение защитных мероприятий по способам и средствам защиты от высоких и низких температур, системы отопления, вентиляции и кондиционирования воздуха, искусственное освещение и т.п.

К мероприятиям по оздоровлению воздушной среды в производственном помещении относятся: правильная организация вентиляции и кондиционирования воздуха, отопление помещений. Вентиляция может осуществляться естественным и механическим путем. В помещение должны

подаваться следующие объемы наружного воздуха: при объеме помещения до 20 м<sup>3</sup> на человека – не менее 30 м<sup>3</sup> в час на человека; при объеме помещения более 40 м<sup>3</sup> на человека и отсутствии выделения вредных веществ допускается естественная вентиляция.

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

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

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

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

Плотность магнитного потока должна быть не более:

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

Существуют следующие способы защиты от ЭМП:

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

При работе с компьютером источником ионизирующего излучения является дисплей. Под влиянием ионизирующего излучения в организме может происходить нарушение нормальной свертываемости крови, увеличение хрупкости кровеносных сосудов, снижение иммунитета и др. Доза облучения при расстоянии до дисплея 20 см составляет 50 мкР / час. По нормам [50] конструкция ЭВМ должна обеспечивать мощность экспозиционной дозы рентгеновского излучения в любой точке на расстоянии 0,05 м от экрана не более 100 мкР / час.

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

### 4.3 Химическая безопасность

При работе в химической лаборатории необходимо соблюдать требования техники безопасности по [51]. Рабочие столы и вытяжные шкафы, предназначенные для работы с кислотами и щелочами – должны быть покрыты антикоррозионным материалом.

Лаборатория, в которой проводились эксперименты, характеризуются наличием значительного количества вредных для человеческого организма паров, газов и пыли различных химических веществ. Вредные вещества, их основные свойства, характер воздействия на организм человека, класс опасности и предельно-допустимые концентрации в воздухе рабочей зоны (ПДК р.з.) приведены в таблице 25.

Таблица 25 – ПДК химических веществ

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

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

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

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

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

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

3) Для защиты рук от действия кислот, щелочей, солей, растворителей применяют резиновые перчатки. На перчатках не должно быть порезов,

проколов и других повреждений. Надевая перчатки, следует посыпать их изнутри тальком.

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

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

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

7) Набирать химические реактивы только специальными приборами.

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

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

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

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

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

#### 4.4 Радиационная безопасность

Основные требования к защите людей от облучения в результате воздействия ионизирующего излучения и к безопасности источников излучения обычно излагаются в нормах радиационной безопасности. Основным сборником таких норм являются «Нормы радиационной безопасности НРБ-99». Экспериментальные работы на циклотроне включают в себя работу, связанную с подготовкой мишени к облучению, работу во втором канале по ее установке и снятию, а также работу, связанную с дальнейшим измерением наведенной активности. Основными факторами радиационной опасности на циклотроне являются:

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

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

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

Внутренне воздействие ионизирующего излучения происходит, когда радионуклиды вдыхаются, поглощаются или иным образом попадают в кровообращение (например, в результате инъекции, ранения). Внутреннее

воздействие прекращается, когда радионуклид выводится из организма либо самопроизвольно (с экскрементами), либо в результате лечения.

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

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

По отношению к облучению население делится на 3 категории.

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

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

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

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

Организационные мероприятия, проводимые перед началом работы:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

e) место хранения источников должно быть обозначено знаком радиационной опасности;

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

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

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

## 4.5 Электробезопасность

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

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

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

Правила работы с электрическими приборами в лаборатории.

- 1) Нельзя переносить с места на место включенные в электросеть приборы, а также ремонтировать электрооборудование, находящиеся под током.
- 2) В случае перерыва в подаче тока все электроприборы следует немедленно выключить.

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

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

Основными техническими средствами защиты являются защитное заземление и защитное отключение.

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

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

Системой защитного отключения называется быстродействующая защита, обеспечивающая автоматическое отключение электроустановки при возникновении в ней опасности пробоя на корпус, и обеспечивают наибольшую электробезопасность при прикосновении к корпусам электроустановок. Но применяются они только в сочетании с защитным заземлением и защитным занулением.

## 4.6 Пожарная и взрывная безопасность

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

Возможные причины загорания:

- 1) неисправность токоведущих частей установок;
- 2) работа с открытой электроаппаратурой;
- 3) короткие замыкания в блоке питания;
- 4) несоблюдение правил пожарной безопасности;
- 5) наличие горючих компонентов: документы, двери, столы, изоляция кабелей и т.п.

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

а) Строго запрещается проводить работы с легко воспламеняющимися веществами вблизи огня.

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

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

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

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

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

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

Если случайно прольется легковоспламеняющаяся жидкость, необходимо:

- немедленно погасить в лаборатории все горелки и выключить электрические нагреватели;
- закрыть двери, выключить вентиляцию, открыть все окна и форточки;
- при уборке использовать защитные очки и перчатки;
- пролитую кислоту следует засыпать песком. После уборки песка место, где была разлита кислота, посыпают известью или содой, а затем промывают водой.
- проветривание закончить после полного исчезновения запаха пролитой в лаборатории жидкости.

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

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

В качестве средства первичного пожаротушения нашли широкое применение огнетушители, благодаря простому использованию и легкости

переноски к очагу пожара.

Огнетушители в свою очередь могут различаться по рабочему веществу, это обусловлено неодинаковой эффективностью пожаротушения разными моделями огнетушителей в зависимости от условий и места возникновения пожара. Углекислотные огнетушители в основном предназначены для тушения электроустановок до 1000 В, к таким огнетушителям относятся: ОУ-2А; ОУ-5; ОУ-8. Порошковый огнетушитель служит для тушения небольших очагов возгорания щелочных металлов и электроустановок, к ним относят: ОПС-6; ОПС-10. Химический пенный огнетушитель используют для ликвидации возгораний твердых материалов и горючих жидкостей при малых площадях, на практике наибольшее распространение получил огнетушитель ОХП.

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

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

План эвакуации изображен на рисунке 27.

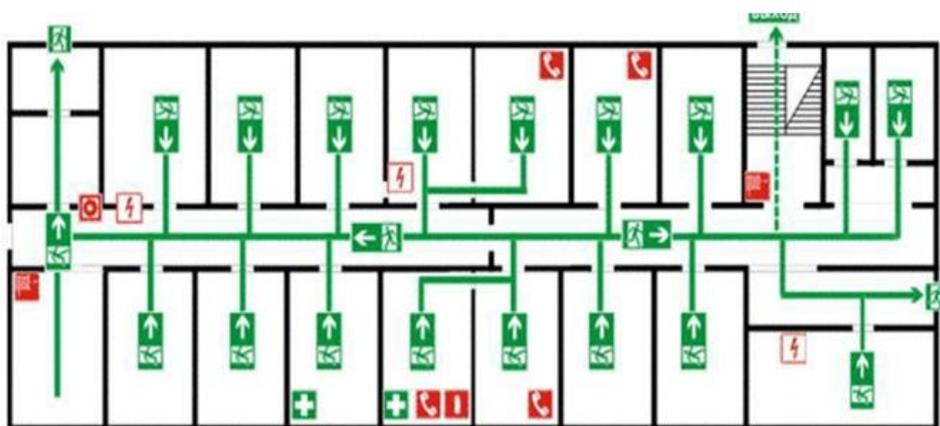


Рисунок 27 – План эвакуации

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

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

1) исключение образования горючей среды (герметизация оборудования, контроль воздушной среды, рабочая и аварийная вентиляция);

2) применение при строительстве и отделке зданий негорюемых или трудно сгораемых материалов;

3) правильная эксплуатация оборудования (правильное включение оборудования в сеть электрического питания, контроль нагрева оборудования);

4) правильное содержание зданий и территорий (исключение образования источника воспламенения – предупреждение самовозгорания веществ, ограничение огневых работ);

5) обучение производственного персонала правилам противопожарной безопасности;

6) издание инструкций, плакатов, наличие плана эвакуации;

7) соблюдение противопожарных правил, норм при проектировании зданий, при устройстве электропроводов и оборудования, отопления, вентиляции, освещения;

8) правильное размещение оборудования;

9) своевременный профилактический осмотр, ремонт и испытание оборудования.

При возникновении аварийной ситуации необходимо:

а) сообщить руководству (дежурному);

б) позвонить в аварийную службу или МЧС – тел. 112;

в) принять меры по ликвидации аварии в соответствии с инструкцией.

## **Выводы**

1. В ходе проделанной работы была разработан метод и проведено исследование процессов радиационно-химической модификации полимерных пленок поливинилиденфторида, полипропилена и политетрафторэтилена, путем проведения радикальной полимеризации мономера стирола с добавлением высокомолекулярных спиртов.

2. Сформированы полимерные пленки с протон-проводящими свойствами путем радиационно-химической поляризации полимеров и последующего сульфирования в растворе серной кислоты.

3. Проведено исследование протонной проводимости модифицированных пленок и изучено влияние изменения температуры на стабильность, влагопоглощения и физико-механические свойства мембран.

4. Изучены основные характеристики (протонная проводимость и обменная емкость) на исследуемые полимеры (поливинилиденфторид, полипропилен и политетрафторэтилен), и был получен лучший результат образца поливинилиденфторида (оригинальная толщина: 100 мкм).

## Заключение

Топливный элемент с полимерным электролитом (ПОМ) постепенно более широко используется в нашей жизни. Однако, основные материалы в топливных элементах – протон-проводящие полимеры «Нафийон» более затратные. Поэтому, в данной работе были изучены полимеры после радиационно-химической модификации с хорошими характеристиками.

В процессе выполнения диссертационных работ были проведены исследования методов модификации полимерных пленок для придания им протон-проводящих свойств. На основании результатов исследования был разработан метод формирования протон-проводящих свойств в широко распространенных коммерчески доступных полимерах с протонной проводимостью ( $\sigma$ ) - 0,0266 См/см (для сравнения «Нафийон»  $\sigma$  – 0,019 См/см), и влагопоглощением - 50,7 % (а влагопоглощением «Нафийон» – 100 %).

Полученные результаты протонной проводимости сравнимы с результатами проводимости известного полимерного материала «Нафийон», а влагопоглощение даже ниже чем в «Нафийон».

Протонная проводимость полипропилена и политетрафторэтилена была значительно хуже чем в поливинилиденфторид. Что касается полимера политетрафторэтилена, то при облучении высокоэнергетическими ионами гелия структура его нарушалась, полимерная пленка разрушалась на равномерные полоски. Можно предположить, что политетрафторэтилен разрушался по линейным связям.

Таким образом, разработанные в процессе выполнения магистерской диссертации подходы к модифицированию полимеров поливинилиденфторида могут быть использованы для создания нового типа коммерчески доступных ПОМ.

В дальнейших исследованиях предполагается использовать для модификации более высокотемпературный полимер этилентетрафторэтилена.

## Список использованных источников

1. Proton conductor // Материал из Википедии — свободной энциклопедии. [Электронный ресурс]. - 2017. - Режим доступа: [https://en.wikipedia.org/wiki/Proton\\_conductor](https://en.wikipedia.org/wiki/Proton_conductor).
2. Wang Y., Chen S. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research // Applied Energy. Volume 88, Issue 4, April 2011, Pages 981-1007.
3. Proton-exchange membrane fuel cell // Материал из Википедии — свободной энциклопедии. - Режим доступа: [https://en.wikipedia.org/wiki/Proton-exchange\\_membrane\\_fuel\\_cell](https://en.wikipedia.org/wiki/Proton-exchange_membrane_fuel_cell).
4. Matolín V. Pt and Sn Doped Sputtered  $CeO_2$  Electrodes for Fuel Cell Applications // Fuel Cells. – 2010. doi:10.1002/fuce.200900036.
5. Proton-exchange membrane // Материал из Википедии — свободной энциклопедии. [Электронный ресурс]. - 2017. - Режим доступа: [https://en.wikipedia.org/wiki/Proton-exchange\\_membrane](https://en.wikipedia.org/wiki/Proton-exchange_membrane).
6. Nafion // Материал из Википедии — свободной энциклопедии. [Электронный ресурс]. - 2017. - Режим доступа: <https://en.wikipedia.org/wiki/Nafion>.
7. Schmidt-Rohr, K.; Chen, Q. Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes // Nature Materials. - 2007. 7: 75–83. doi:10.1038/nmat2074.
8. Tsushima S., Teranishi K. and Hirai S. Experimental Elucidation of Proton Conducting Mechanism in a Polymer Electrolyte Membrane of Fuel Cell by Nuclei Labeling MRI // Proton exchange membrane fuel cells 6. Research Center for Carbon Recycling & Energy, Tokyo Institute of Technology. - 2006, Pages 91 - 96.
9. Carrette L., Friedrich K., Stimming U. Fuel cells-fundamentals and applications // Fuel Cells. – 2001. 1(1):5–39.
10. Rajashekara K. Propulsion system strategies for fuel cell vehicles // Fuel Cell Technol for Vehicles. – 2000. 1:179–187.

11. Jeong K. Fuel economic and life-cycle cost analysis of a fuel cell hybrid vehicle // J Power Sources. - 2002. 105:58–65.
12. Friedman D., Moore R. PEM fuel cell system optimization // In: Proc Electrochem Soc. - 1998. 27:407–423.
13. Feroldi D., Basualdo M. Description of PEM Fuel Cells System // PEM Fuel Cells with Bio-Ethanol Processor Systems. – 29.10.2011. pp 49-72.
14. Jung-HoWee Applications of proton exchange membrane fuel cell systems // Renewable and Sustainable Energy Reviews. Volume 11, Issue 8, October 2007, Pages 1720 - 1738.
15. McNicol B. D., Rand D. A. J., WilliamsFuel K. R. Fuel cells for road transportation purposes—yes or no? // J Power Sources, 100 (2001), pp. 47 - 59.
16. Dyer C. K. Fuel cells for portable applications // J Power Sources, 106 (2002), pp. 31 - 34.
17. Polyvinylidene fluoride // Материал из Википедии — свободной энциклопедии. [Электронный ресурс]. – 2018. - Режим доступа: [https://en.wikipedia.org/wiki/Polyvinylidene\\_fluoride](https://en.wikipedia.org/wiki/Polyvinylidene_fluoride).
18. Поливинилиденфторид // Материал из Википедии — свободной энциклопедии. [Электронный ресурс]. – 2018. - Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Поливинилиденфторид>.
19. Polypropylene // Материал из Википедии — свободной энциклопедии. [Электронный ресурс]. – 2018. - Режим доступа: <https://en.wikipedia.org/wiki/Polypropylene>.
20. Полипропилен // Материал из Википедии — свободной энциклопедии. [Электронный ресурс]. – 2018. - Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Полипропилен>.
21. Polytetrafluoroethylene // Материал из Википедии — свободной энциклопедии. [Электронный ресурс]. – 2018. - Режим доступа: <https://en.wikipedia.org/wiki/Polytetrafluoroethylene>.

22. Политетрафторэтилен // Материал из Википедии — свободной энциклопедии. [Электронный ресурс]. – 2018. - Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Политетрафторэтилен>.

23. ETFE // Материал из Википедии — свободной энциклопедии. [Электронный ресурс]. – 2018. - Режим доступа: <https://en.wikipedia.org/wiki/ETFE>.

24. Huang R. Y. M., Shao P., BURNS C. M., FENG X. Sulfonation of Poly(Ether Ether Ketone) (PEEK): Kinetic Study and Characterization // Department of Chemical Engineering, University of Waterloo, Waterloo, Ontario N2L 3G1, Canada. Accepted 24 January 2001.

25. Ślaski M. W. Radiation Grafted Fuel Cell Membranes with Improved Oxidative Stability // A dissertation submitted to the Swiss Federal Institute of Technology. – 2017. Diss. ETH No. 16995.

26. Alpha particle // Материал из Википедии — свободной энциклопедии. [Электронный ресурс]. – 2018. - Режим доступа: [https://en.wikipedia.org/wiki/Alpha\\_particle#Energy\\_and\\_absorption](https://en.wikipedia.org/wiki/Alpha_particle#Energy_and_absorption).

27. Bethe formula // Материал из Википедии — свободной энциклопедии. [Электронный ресурс]. - 2018. - Режим доступа: [https://en.wikipedia.org/wiki/Bethe\\_formula](https://en.wikipedia.org/wiki/Bethe_formula).

28. Chapiro A. Radiation effects in polymers // Encyclopedia of materials: Science and technology (2nd ed.). - Amsterdam: Elsevier. - 2004.

29. Smith B. W., Suzuki K. // Microlithography: science and technology (2nd ed.). - Boca Raton: CRC Press. - 2007.

30. Ferry M., Ngono Ravache Y., Aymes Chodur C., Clochard M. C., Coqueret X., Cortella L., Pellizzi E., Rouif S., Esnouf S. Ionizing radiation effects in polymers // Reference module in materials science and materials engineering. - Amsterdam: Elsevier. - 2016. - Режим доступа: <http://dx.doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01918-5>.

31. Matyjaszewski K., Davis T. P. // Handbook of free radical polymerization. - New York: John Wiley & Sons. - 2003.

32. Coqueret X. Radiation-induced polymerization // Applications of ionizing radiation in materials processing. Universite de Reims Champagne-Ardenne, CNRS UMR 7312, Institut de Chimie Moleculaire de Reims, BP 1039, 51687 Reims Cedex 2, France. - Режим доступа: <http://www.ichtj.waw.pl/ichtj/publ/monogr/sun2017/sun-chapter6.pdf>.

33. Акылтаева А. А. Исследование влияния наполнителей на изменение протон-проводящих свойств радиационно-модифицированного поливинилиденфторида : магистерская диссертация / Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ), Физико-технический институт (ФТИ), Кафедра технической физики (№23) (ТФ) ; науч. рук. В. В. Сохорева. — Томск, 2017.

34. Graft polymer // Материал из Википедии — свободной энциклопедии. [Электронный ресурс]. - 2018. - Режим доступа: [https://en.wikipedia.org/wiki/Graft\\_polymer](https://en.wikipedia.org/wiki/Graft_polymer).

35. Huang, R. Y. M.; Kim, J. J. J Appl Polym Sci 1984, 29, 4017.

36. Vigo, F.; Capannelli, G.; Uliana, C; Munari, S. Chem Ind 1982, 64, 2.

37. Bottino, A.; Capannelli, G.; Imperato, A.; Munari, S. J Membr Sci 1984, 21, 247.

38. Vigo, F.; Uliana, C. J Membr Sci 1984, 21, 295.

39. Araold, C.; Assink, R. A., Jr. J Membr Sci 1998, 38, 71.

40. Schauser, J.; Lopour, L. P.; Vacik, J. J Membr Sci 1986, 29, 169.

41. Shimidzu T., Yoshikawa M. In Pervaporation Membrane Separation Processes // Huang R.Y.M., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 1991.

42. Spectrophotometry // Материал из Википедии — свободной энциклопедии. [Электронный ресурс]. - 2018. - Режим доступа: <https://en.wikipedia.org/wiki/Spectrophotometry>.

43. Внесены в Государственный реестр средств измерений РФ под № 52298-12 // Группа компаний «ГРАНАТ». 190013, Санкт-Петербург, а/я 120.

44. Fourier-transform infrared spectroscopy // Материал из Википедии — свободной энциклопедии. - 2018. - Режим доступа: [https://en.wikipedia.org/wiki/Fourier-transform\\_infrared\\_spectroscopy](https://en.wikipedia.org/wiki/Fourier-transform_infrared_spectroscopy).

45. Titration // Материал из Википедии — свободной энциклопедии. [Электронный ресурс]. - 2018. - Режим доступа: <https://en.wikipedia.org/wiki/Titration>.

46. LISE++ group «Assistant professor M. Kuchera, Technical Aide K. Tarasova», NSCL / MSU.

47. Иль А. П. Исследование стабильности протон-проводящих трековых мембран с модифицированной ионами углерода поверхностью: дипломный проект / Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ), Физико-технический институт (ФТИ), Кафедра технической физики (№23) (ТФ) ; науч. рук. В. В. Сохорева. — Томск, 2016.

48. Сульфирование: Практикум / М.В. Леонова; Самар. гос. техн. ун-т. Самара, 2005. 57 с.

49. Franciéli Müller, Carlos A. Ferreira, Denise S. Azambuja, Carlos Alemán, Elaine Armelin Measuring the Proton Conductivity of Ion-Exchange Membranes Using Electrochemical Impedance Spectroscopy and Through-Plane Cell // J. Phys. Chem. B. – 2014. 118, 1102–1112.

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

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

**Radiation-chemically modified functional track membrane for  
alternative energy**

Студент

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
0AM6A	Му Юйчэнь		

Руководитель ВКР Отделения ядерно-топливного цикла ИЯТШ

<b>Должность</b>	<b>ФИО</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
Старший научный сотрудник	Сохорева В. В.		

Консультант-лингвист Отделения иностранных языков ШБИП

<b>Должность</b>	<b>ФИО</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
Старший преподаватель	Смирнова У. А.		

## **Abstract**

The purpose of this work is to develop a method of radiation-chemical modification of polymers: polyvinylidene fluoride (PVDF), polypropylene (PP) and Teflon, for imparting proton-conductive properties to them, and to study the performance of fuel cells with them.

## **Introduction**

For practical applications, proton conductors are usually solid materials. Typical materials are polymers or ceramics. The transfer of protons in polymers, if there is a hydrogen bond, is carried out by the Grotthus mechanism [1].

Solid-phase proton conduction was first suggested by Alfred Rene Jean Paul Ubbelohde and S. E. Rogers in 1950.

Proton conduction has also been observed in the new type of proton conductors for fuel cells - protic organic ionic plastic crystals (POIPCs), such as 1,2,4-triazolium perfluorobutanesulfonate and imidazolium methanesulfonate. In particular, a high ionic conductivity of 10 mS / cm is reached at 185 °C in the plastic phase of imidazolium methanesulfonate.

Proton-conductive polymers in the form of thin membranes are an integral part of small inexpensive fuel cells. The main advantage of polymeric membranes is high processability and great possibilities for controlling the properties and structure of the membrane by means of small chemical or technological variations in the manufacturing process. The currently widely known proton-conducting polymer, Nafion, used in modern PEM has sufficiently high proton conductivity, but is chemically and thermally unstable. In addition, the commercial value of Nafion is high enough, which limits its wide application in PEM. The desire to reduce the cost of fuel cells initiated the development of methods for modifying commercially available known polymeric materials by imparting them proton-conducting properties. The method of radiation-chemical modification for linear polymers is most promising and less expensive.

## **Chapter 1 Literature review**

### **1.1 Polymer electrolyte fuel cell**

The polymer electrolyte fuel cell (PEM), which directly and efficiently converts the chemical energy of hydrogen fuel, into electrical energy and water, as the only by-product, can reduce energy consumption, pollutant emissions and dependence on fossil fuels. In the past, fundamental research has been carried out and great efforts have been made to promote fuel cell technology PEM. Factors such as durability and cost still remain the main obstacles to the commercialization of fuel cells [2].

Their distinguishing features include lower temperature/pressure ranges (50 to 100 °C) and a special proton-conducting polymer electrolyte membrane. PEMFCs generate electricity and operate on the opposite principle to PEM electrolysis, which consumes electricity. They are a leading candidate to replace the aging alkaline fuel-cell technology, which was used in the Space Shuttle.

PEMFCs are built out of membrane electrode assemblies (MEA) which include the electrodes, electrolyte, catalyst, and gas diffusion layers. An ink of catalyst, carbon and electrode, which are sprayed or painted onto the solid electrolyte and carbon paper, is hot pressed on either side to protect the inside of the cell and also act as electrodes. The pivotal part of the cell is the triple phase boundary (TPB) where the electrolyte, catalyst, and reactants mix and thus where the cell reactions actually occur. Importantly, the membrane must not be electrically conductive, so the half reactions do not mix. Operating temperatures above 100 °C are desired so the water byproduct becomes steam and water management becomes less critical in cell design [3].

#### **1.1.1 Reactions in fuel cells**

A proton exchange membrane fuel cell transforms the chemical energy liberated during the electrochemical reaction of hydrogen and oxygen to electrical energy, as opposed to the direct combustion of hydrogen and oxygen gases to produce thermal energy.

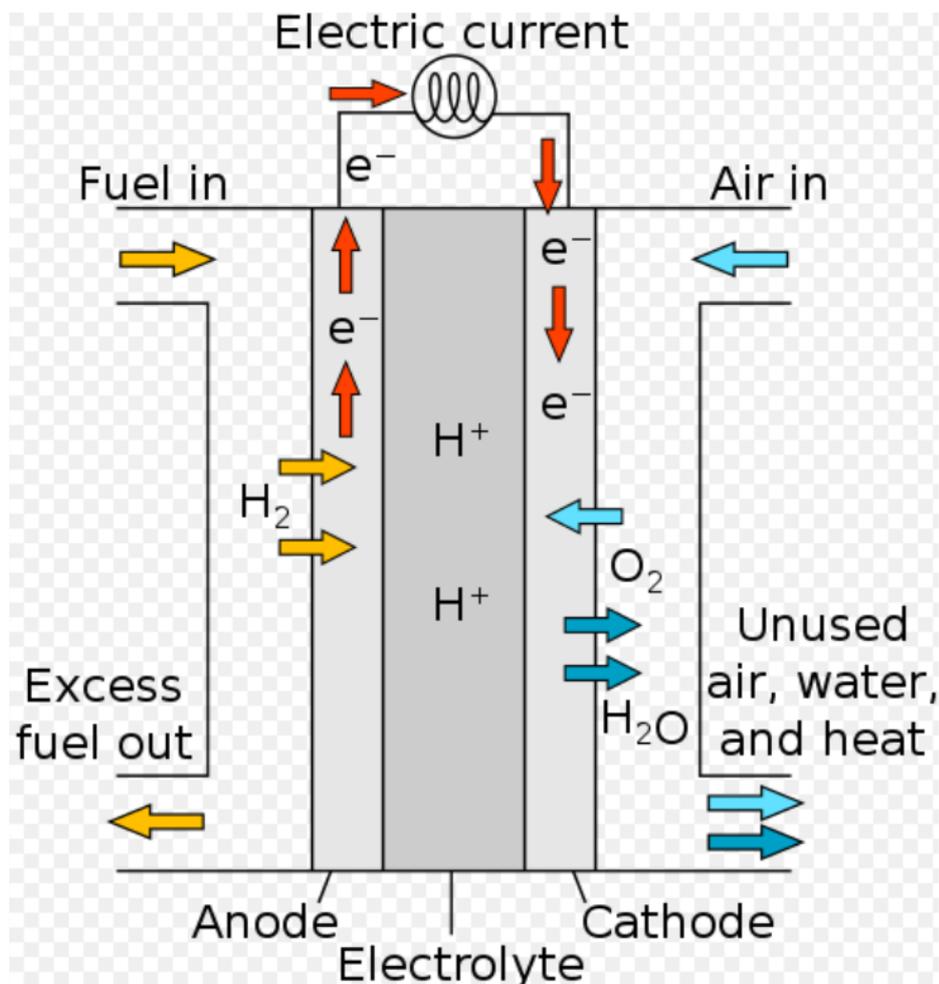


Figure 1 – Diagram of a fuel cell [3]

A stream of hydrogen is delivered to the anode side of the MEA. At the anode side it is catalytically split into protons and electrons. This oxidation half-cell reaction or hydrogen oxidation reaction (HOR) is represented by:

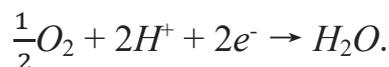
At the anode:



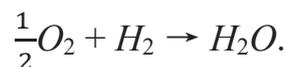
The newly formed protons permeate through the polymer electrolyte membrane to the cathode side. The electrons travel along an external load circuit to the cathode side of the MEA, thus creating the current output of the fuel cell. Meanwhile, a stream of oxygen is delivered to the cathode side of the MEA. At the cathode side oxygen molecules react with the protons permeating through the polymer electrolyte membrane and the electrons arriving through the external circuit

to form water molecules. This reduction half-cell reaction or oxygen reduction reaction (ORR) is represented by:

At the cathode:



Overall reaction:



The reversible reaction is expressed in the equation and shows the reincorporation of the hydrogen protons and electrons together with the oxygen molecule and the formation of one water molecule. The potentials in each case are given with respect to the standard hydrogen electrode [3].

### **1.1.2 Electrodes in fuel cells**

An electrode typically consists of carbon support, Pt particles, Nafion ionomer, and/or Teflon binder. The carbon support functions as an electrical conductor; the Pt particles are reaction sites; the ionomer provides paths for proton conduction, and the Teflon binder increases the hydrophobicity of the electrode to minimize potential flooding. In order to enable the electrochemical reactions at the electrodes, protons, electrons and the reactant gases (hydrogen or oxygen) must gain access to the surface of the catalyst in the electrodes, while the product water, which can be in either liquid or gaseous phase, or both phases, must be able to permeate from the catalyst to the gas outlet. These properties are typically realized by porous composites of polymer electrolyte binder (ionomer) and catalyst nanoparticles supported on carbon particles.

Typically platinum is used as the catalyst for the electrochemical reactions at the anode and cathode, while nanoparticles realize high surface to weight ratios (as further described below) reducing the amount of the costly platinum. The polymer electrolyte binder provides the ionic conductivity, while the carbon support of the catalyst improves the electric conductivity and enables low platinum metal loading. The electric conductivity in the composite electrodes is typically more than 40 times higher than the proton conductivity [3].

### 1.1.3 Efficiency of fuel cells

The maximal theoretical efficiency applying the Gibbs free energy equation is:

$$\Delta G = -237.13 \text{ kJ / mol},$$

and using the heating value of Hydrogen ( $\Delta H = -285.84 \text{ kJ / mol}$ ) is 83 % at 298 K.

$$\eta = \Delta G / \Delta H = 1 - T \cdot \Delta S / \Delta H. \quad (1)$$

The practical efficiency of a PEM's is in the range of 50 – 60 %. Main factors that create losses are.

- 1) Activation losses.
- 2) Ohmic losses.
- 3) Mass transport losses [3].

### 1.1.4 Gas diffusion layer (GDL)

The GDL electrically connects the catalyst and current collector. It must be porous, electrically conductive, and thin. The reactants must be able to reach the catalyst, but conductivity and porosity can act as opposing forces. Optimally, the GDL should be composed of about one third Nafion or 15 % PTFE. The carbon particles used in the GDL can be larger than those employed in the catalyst because surface area is not the most important variable in this layer. GDL should be around 15-35  $\mu\text{m}$  thick to balance needed porosity with mechanical strength.

Often, an intermediate porous layer is added between the GDL and catalyst layer to ease the transitions between the large pores in the GDL and small porosity in the catalyst layer. Since a primary function of the GDL is to help remove water, a product, flooding can occur when water effectively blocks the GDL. This limits the reactants ability to access the catalyst and significantly decreases performance. Teflon can be coated onto the GDL to limit the possibility of flooding. Several microscopic variables are analyzed in the GDLS such as: porosity, tortuosity and permeability. These variables have incidence over the behavior of the fuel cells. Two major GDL substrates, carbon cloth and paper, were compared, indicative of different cell performances [3].

### **1.1.5 PEM - functions and basic requirements**

To function, the membrane must conduct hydrogen ions (protons) but not electrons as this would in effect "short circuit" the fuel cell. The membrane must also not allow gas to pass to the other side of the cell either, a problem known as gas crossover. Finally, the membrane must be resistant to the reducing environment at the cathode as well as the harsh oxidative environment at the anode.

Splitting of the hydrogen molecule is relatively easy by using a platinum catalyst. Unfortunately however, splitting the oxygen molecule is more difficult, and this causes significant electric losses. An appropriate catalyst material for this process has not been discovered, and platinum is the best option.

A cheaper alternative to platinum is Cerium (IV) oxide catalyst used by the research group of professor Vladimir Matolin in the development of PEMFC.

The PEMFC is a prime candidate for vehicle and other mobile applications of all sizes including mobile phones, because of its compactness. However, the water management is crucial to performance: too much water will flood the membrane, too little will dry it; in both cases, power output will drop. Water management is a very difficult subject in PEM systems, primarily because water in the membrane is attracted toward the cathode of the cell through polarization. A wide variety of solutions for managing the water exists, including an integration of electroosmotic pumps. Furthermore, the platinum catalyst on the membrane is easily poisoned by carbon monoxide (no more than one part per million is usually acceptable) and the membrane is sensitive to things like metal ions, which can be introduced by corrosion of metallic bipolar plates, metallic components in the fuel cell system or from contaminants in the fuel / oxidant [3].

A proton-exchange membrane (PEM) is a semipermeable membrane generally made from ionomers and designed to conduct protons while acting as an electronic insulator and reactant barrier, e.g. to oxygen and hydrogen. This is their essential function when incorporated into a membrane electrode assembly (MEA) of a proton-exchange membrane fuel cell or of a proton-exchange membrane

electrolyser: separation of reactants and transport of protons while blocking a direct electronic pathway through the membrane.

PEMs can be made from either pure polymer membranes or from composite membranes, where other materials are embedded in a polymer matrix. One of the most common and commercially available PEM materials is the fluoropolymer (PFSA) Nafion, a DuPont product. While Nafion is an ionomer with a perfluorinated backbone like Teflon, there are many other structural motifs used to make ionomers for proton-exchange membranes. Many researchers use polyaromatic polymers, while others use partially fluorinated polymers.

Proton-exchange membranes are primarily characterized by proton conductivity ( $\sigma$ ), methanol permeability ( $P$ ), and thermal stability.

PEM fuel cells use a solid polymer membrane (a thin plastic film) as the electrolyte. This polymer is permeable to protons, when it is saturated with water, but it does not conduct electrons [4].

## References

1. Proton conductor // From Wikipedia, the free encyclopedia. [Electronic resource]. - 2017. – Access mode: [https://en.wikipedia.org/wiki/Proton\\_conductor](https://en.wikipedia.org/wiki/Proton_conductor).
2. Wang Y., Chen S., Mishler A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research // Applied Energy. Volume 88, Issue 4, April 2011, Pages 981-1007.
3. Proton-exchange membrane fuel cell // From Wikipedia, the free encyclopedia. [Electronic resource]. - Access mode: [https://en.wikipedia.org/wiki/Proton-exchange\\_membrane\\_fuel\\_cell](https://en.wikipedia.org/wiki/Proton-exchange_membrane_fuel_cell).
4. Proton-exchange membrane // From Wikipedia, the free encyclopedia. [Electronic resource]. - 2017. - Access mode: [https://en.wikipedia.org/wiki/Proton-exchange\\_membrane](https://en.wikipedia.org/wiki/Proton-exchange_membrane).