## ТЕХНІКА ТА МЕТОДИ ЕКСПЕРИМЕНТУ
## ENGINEERING AND METHODS OF EXPERIMENT

УДК 539.128.4.04+539.1.05 https://doi.org/10.15407/jnpae2018.04.400

**А. Є. Борзаковський, Т. В. Ковалінська*, В. І. Сахно, І. А. Хомич**

*Інститут ядерних досліджень НАН України, Київ, Україна*

*Відповідальний автор: sungel@i.ua

# УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ВИГОТОВЛЕННЯ ТРЕКОВИХ МЕМБРАН

Описано вдосконалену технологію опромінювання альфа-частинками полімерних плівок великих розмірів на циклотроні У-120 ІЯД НАН України. Опромінення альфа-частинками і фотонами високих енергій дозволяє виготовляти нанопористі фільтрувальні матеріали з нових вітчизняних полімерів [1], які мають більш високі фізико-механічні показники і забезпечують отримання ядерних мембран підвищеної міцності. Технологія також удосконалена на етапі сенсибілізації матеріалу [2].

*Ключові слова:* трекові мембрани, альфа-частинки, циклотрон.

## 1. Вступ

Трекові технології – процес виготовлення унікальних фільтрувальних матеріалів, відомих як трекові ядерні мембрани. Це тонкі плівки з наскрізними отворами (порами нанорозмірних діаметрів), строго паралельні та однакові за розмірами. В основі технологій трекових наномембран фундаментальні процеси взаємодії іонів з різноманітними матеріалами та використання цих процесів для отримання промислововигідних нанопористих фільтрувальних плівок. Процес виробництва і розробки трекових ядерних мембран є надзвичайно наукоємним і дорогим, про що свідчать численні публікації [3 - 5]. Виробництво, удосконалення і розробка нових типів трекових мембран – це область високих технологій, яка може реалізуватися висококваліфікованими спеціалістами з хімії, фізики, наявністю матеріальної бази високого рівня. Трекові технології реалізуються на спеціальній електрофізичній техніці генерування високоенергетичних іонів важких елементів, яка має високу одиничну вартість. Для бажаючих реалізувати виробництво ядерних мембран в Україні така техніка надто дорога. Дослідження, спрямовані на зниження собівартості такого виробництва, є актуальною науково-технічною задачею, яка повинна комплексно вирішуватися. Перш за все, це розробка нових покращених полімерних плівок – більш міцних і хімічно стійких, а також пошуки дешевших методів напрацювання треків. Альтернативою дорогим прискорювачам важких іонів є застосування більш легких (дешевших) іонів. Простим і доступним вітчизняним прискорювачем цього типу є дейтронний циклотрон У-120 ІЯД НАН України. Він здатний генерувати потоки альфа-частинок досить високих енергій. На прискорювачі нагромаджено величезний досвід робіт із цими частинками [6] і сформовано відповідний експлуатаційний персонал.

Застосування альфа-частинок виправдане, бо вони мають найбільшу масу з усіх іонів водневої групи елементів. Частинки, які використовують для формування треків, повинні прошивати товщу матеріалу по прямій, а треки повинні бути прямолінійними, щоб мати мінімальний опір для проходження фільтратів [7]. У цьому полягає основна перевага ядерних мембран перед усіма іншими фільтруючими матеріалами [8]. Хімічними методиками отримувати такі селективні фільтри неможливо. Мова може йти лише про нанопористі фільтруючі матеріали.

Трекові технології забезпечують пористі мембрани з прямими і однаковими порами, рівномірними по усій площі фільтруючої мембрани. На прямолінійній траєкторії в матеріалі заряджену частинку втримує момент маси іонів. Чим важчі іони, тим менше вони розсіюються в тілі матеріалу і надають можливість формувати необхідні параметри трекової мембрани. Власне тому для виробництва високоякісних фільтруючих матеріалів у поширених трекових технологіях використовують максимально важкі іони [9]. Але для важких іонів діє обмеження на товщину опромінюваної плівки, яка за звичай знаходиться в межах кількох мікрометрів. Звідси і проблеми міцності трекових наномембран, і проблеми їхнього поширення в широкому промисловому виробництві. Альфа-частинки мають вищу проникаючу здатність і розглядаються як можлива перспектива для створення більш міцних та якісних фільтруючих матеріалів і виробів.

© А. Є. Борзаковський, Т. В. Ковалінська, В. І. Сахно, І. А. Хомич, 2018

Зараз важко прогнозувати характеристики новітніх полімерних плівок – їхніх оптичних властивостей, міцності, щільності. З урахуванням відомих проблем опромінення альфа-частинками, активності матеріалу можна сформулювати вимоги до структури нових полімерних матеріалів – вони не повинні містити елементів, здатних утворювати радіоактивні ізотопи. Було встановлено, що традиційний лавсан не зовсім придатний для виробництва ядерних мембран за допомогою альфа-частинок.

Позитивним аргументом застосування циклотрона У-120 ІЯД НАН України (далі – У-120) є великий досвід роботи з альфа-частинками, виміряно їхні перебіги в багатьох матеріалах [10, 11]. Отримана інформація дає змогу вибрати необхідні режими опромінення, опираючись на наявний досвід і на характеристики нових полімерних матеріалів.

Такі попередні розрахунки були здійснені для групи нових вітчизняних полімерних матеріалів групи поліціануратів [12] з урахуванням необхідності попереднього випуску пучка альфа-частинок в атмосферу. Останній є чи не найголовнішою проблемою таких теркових технологій, бо при опроміненні в атмосфері можна реалізувати максимально рентабельну технологію виробництва. Було розраховано максимально можливу товщину випускної фольги з розрахунку подальшого проходження через товщу полімерних плівок для отримання трекових мембран.

Оптимальною виявилась фольга з міді товщиною 20 мкм. Міцність такої фольги достатня для надійної ізоляції вакууму в циклотроні від атмосфери в камері опромінення. При такій товщині, згідно з даними попередніх вимірювань, альфа-частинка буде втрачати близько 3 МеВ кінетичної енергії. Далі розрахунки більш прості, виходячи з раніше встановлених [9], втрати енергії альфа-частинок близько 0,2 МеВ/см при нормальному атмосферному тиску і вологості 50 - 60 %.

Розрахована таким чином початкова енергія альфа-частинок при опроміненні матеріалу на циклотроні У-120 буде становити не менше 23,0 - 23,5 МеВ. Усі необхідні параметри матеріалу легко оцінити з урахуванням реальної щільності матеріалу і вмісту там важких атомів, здатних активуватися. Моделювання на матеріалах зі щільністю 1,33 г/см$^3$ дають підставу стверджувати про можливість на циклотроні У-120 опромінювати більш товсті плівки в порівнянні із традиційними трековими мембранами. У всякому випадку енергії альфа-частинок на циклотроні У-120 достатньо для опромінення в атмосфері плівок завтовшки до 350 мкм. Це суттєво спрощує завдання хіміків щодо параметрів новітніх плівкових матеріалів для трекових мембран. Крім того, у трекових технологіях ІЯД НАН України сенсибілізація здійснюється фотонами високих енергій, що спрощує вимоги до оптичних властивостей нових полімерів. Високоенергетичні фотони здатні глибше проникати в товщу нових матеріалів, навіть якщо вони більш оптично щільні.

З урахування вищенаведених положень були продовжені дослідження нових ядерних технологій, розробки покращених новітніх полімерних матеріалів саме з використанням альфа-частинок з енергією 27 МеВ циклотрона У-120, їхньої сенсибілізації високоенергетичними фотонами на радіаційній установці 4 МеВ.

Згідно з такими положеннями було вибрано схему опромінення, наведену на рис. 1.

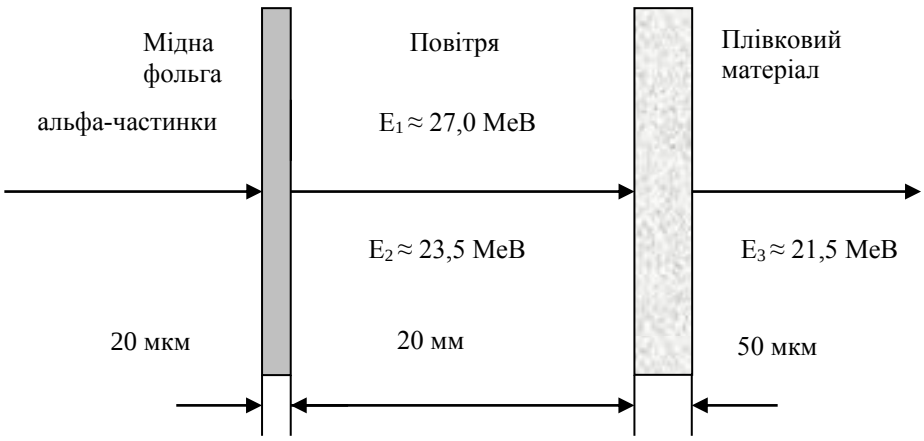


Рис. 1. Схема опромінення альфа-частинками плівкових матеріалів на циклотроні У-120.

За такою методикою опромінення здійснюється в системі «мідна фольга – повітря – матеріал». Вибір товщини матеріалу визначався реальними можливостями виробників нових полімерних плівок, технологічно обмежених мінімальною товщиною 50 мкм [13].

Розрахунки показали, що в такій схемі альфа-частинки проходять з невеликими втратами енергії і відповідно мають незначне (не більше 7 - 10 %) відхилення від початкового напрямку [14]. Отже, можна очікувати отримання плівкових трекових мембран високої якості. Питання лише в щільності розташування нанопорів по поверхні матеріалів та їхній рівномірності. Остання вимагає реалізації додаткових заходів щодо рівномірності опромінення. З цією метою були здійснені розробки спеціального вузла опромінення плівкових матеріалів в експериментальній камері циклотрона У-120.

## 2. Вузол опромінення

Вузол опромінення плівок розташовувався в реакційній залі за захисною бетонною стіною на іонопроводі, що знаходиться під кутом θ = 15° до осі «прямого» пучка (рис. 2). Відстань між виходом пучка з циклотронної камери до камери опромінення приблизно 7 м.

Пучок альфа-частинок, прискорених до енергії E = 27,2 МеВ, після виведення з прискорювальної камери циклотрона (Ц) через магнітні лінзи ($M_1$ і $M_2$) потрапляє в поворотний магніт (ПМ), де відхиляється на кут θ = 15° і по іонопроводу поступає в камеру опромінення (КО). Кінець іонопроводу закінчується діафрагмою (Д) діаметром 10 мм, закритою мідною фольгою (Cu) товщиною 20 мкм, для роз'єднання вакуумних об'ємів циклотрона і камери опромінення (КО). Камера опромінення має автономну систему відкачування повітря, що дає змогу отримувати в її об'ємі вакуум до $10^{-1}$ Па.

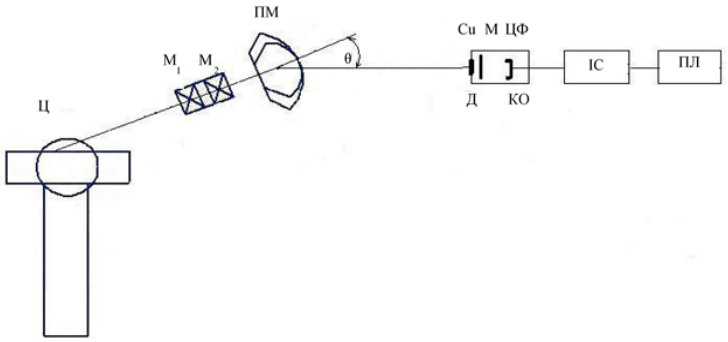


Рис. 2. Схема методики опромінення плівок на циклотроні У-120.

Таке роз'єднання вакуумних об'ємів циклотрона і камери опромінювання дозволяє більш оперативно міняти опромінені зразки без втручання у високий вакуум циклотронної камери, зменшує час очікування забороненого періоду видалення озонованого повітря в реакційній залі тощо. Тонка мідна плівка фактично являє собою розсіювач, що робить пучок більш однорідним по інтенсивності в перерізі. Треба зауважити, що при проходженні прискорених заряджених частинок через мідну фольгу вони втрачають частину своєї енергії і дещо збільшується емітанс пучка – кути його відхилення від осьового напрямку.

## 3. Камера опромінення

Опромінення плівкових матеріалів здійснюється в ізольованій від іонопроводу камері опромінення діаметром 350 і висотою 350 мм (рис. 3).

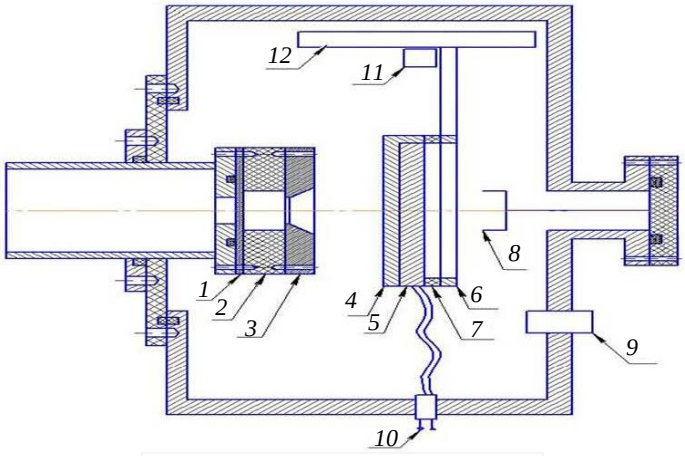


Рис. 3. Схема камери опромінення.

Камера встановлена на кінці іонопроводу через вузол розділу вакуумних об'ємів іонопроводу і самої камери, кріпиться фланцем з ізолюючого матеріалу. На протилежному боці камери опромінення є ізольований від неї циліндр Фарадея (ЦФ). До ЦФ під'єднано інтегратор струму (ІС), сигнал від якого подається на пропорційний лічильник (ПЛ) (див. рис. 2). Опромінюваний зразок розмірами 150 × 150 см$^2$ кріпиться на рамку скануючого пристрою (рис. 4), розташованого всередині камери опромінення.

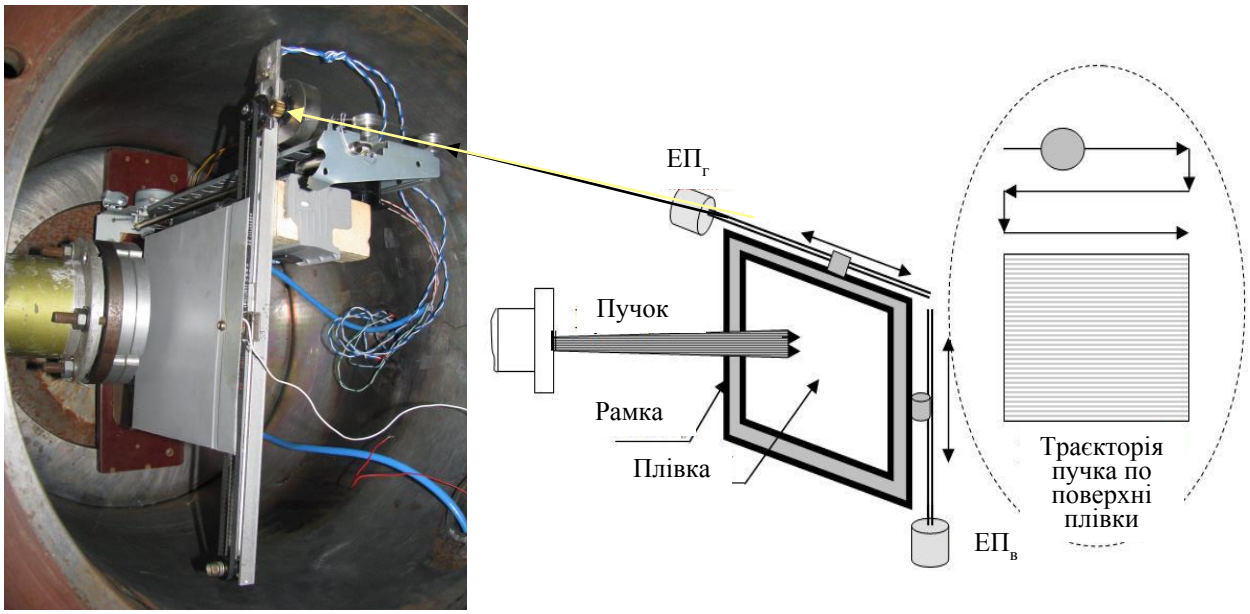


Рис. 4. Фото скануючого пристрою для опромінення листового полімерного матеріалу великих розмірів.

Відстань від вихідної фольги іонопроводу до зразка, що опромінюється, 20 мм (див. рис. 3). Мідна фольга *1* фактично є джерелом вторинних електронів при взаємодії з пучком альфа-частинок [14] і може стати причиною виникнення електричних полів, які будуть відхиляти траєкторію альфа-частинок від початого напрямку руху. Тому тут застосовано традиційний метод виключення цього ефекту за рахунок примусового електричного поля. Для цього через ізолюючу підкладку *2* до вузла виводу пучка закріплено металеве кільце *3*. На це кільце через вакуумний роз'єм *9* подається напруга для зменшення впливу вторинних електронів на пучок і одночасно спотворення результатів вимірювання струму пучка.

З цього ж роз'єму знімається інформація про величину струму на зразку – з утримувача зразка, якщо зразок «товстий», або з ЦФ *8*, що знаходиться всередині камери опромінення, якщо зразок «тонкий». Усередині камери розташований утримувач зразків *4, 5*, що може змінюватись і охолоджуватись водою *10*. Утримувач зразків закріплюється на ізольованій від камери *7* рамці скануючого пристрою *6*, яка за допомогою двох крокових двигунів *11*, закріплених на рамі *12*, дозволяє переміщувати зразок у горизонтальній площині на відстань 150 мм у різні боки від осі пучка та на 150 мм у вертикальній площині також у різні боки від осі пучка. Величина пересування залежить тільки від розмірів камери опромінення. Вузол опромінення дозволяє опромінювати як «тонкі», так і «товсті» зразки розміром до 150 × 150 мм$^2$.

### 4. Методики експериментів

Плівкові полімерні матеріали опромінювались альфа-частинками 27 МеВ при середній величині струму пучка 20 нА, діаметр пучка близько 10 мм (див. рис. 4). Сканер пересував зразок у горизонтальній площині зі швидкістю ≈ 0,5 см/с, величина кроку пересування зразка у вертикальній площині 5 мм. Кількість альфа-частинок, що пройшли через зразок, визначалася за показаннями пропорційного лічильника за рахунок імпульсів, що поступали з інтегратора стуму. Отриманий попередньо коефіцієнт перетворення інтегратора струму К = 28,62 відліків·с на кількість альфа-частинок, що пройшли через зразок і потрапили на ЦФ, визначали за формулою

$$N_\alpha = 1{,}083 \cdot 108\, N_{пл},$$

де $N_{пл}$ – показники пропорційного лічильника. Площа сканування була $S = 15 \times 15$ см$^2$, тому щільність альфа-частинок, що пройшли через зразок становила

$$n_\alpha = N\alpha/S.$$

Зразки – це полімерні плівки, що були синтезовані в Інституті хімії високомолекулярних сполук НАН України з диціанового етеру бісфенолу Е – ДЦБЕ (або бісфенолу А – ДЦБА) *in situ* з поліокситетраметиленгліколем – ПТМГ [15]. Товщина зразків розміром 150 × 150 мм$^2$ коливалась від 30 до 60 мкм.

## Висновки

1. Розроблено методику оперативного опромінення плівкових матеріалів альфа-частинками 27 МеВ на циклотроні У-120 ІЯД НАН України.

2. Розроблено і реалізовано спеціальну камеру опромінення плівкових зразків великих розмірів. Проведено низку експериментів. Показано, що дана методика забезпечує формування трекових мембран з полімерних плівок 30 - 60 мкм розмірами 150 × 150 см$^2$.

Дослідження виконуються за фінансової підтримки і наукової програми міжнародної асоційованої лабораторії (LIA) “POLYNANOPOR”.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ


1. O.M. Fainleib et al. Novel nanoporous thermostable polycyanurates for track membranes. Physics and Chemistry of Solid State 10 (2009) 692.
2. *Thermostable Polycyanurates: Synthesis, Modification, Structure, and Properties.* Ed. A. Fainleib (New York: Nova Science Publishers, 2010) 362 p.
3. Г.Н. Флеров и др. Использование ускорительной техники для изготовления ядерных мембран. Атомная энергия 67 (1989) 274.
4. А.И. Виленский и др. Полиимидные трековые мембраны для ультра- и микрофильтрации. Высокомолек. соед. 36(3) (1994) 475.
5. Трековая мембрана – продукт высоких технологий на пользу обществу. Предприятие «Реатрек-Фильтр».
6. Борзаковський А.Є. та ін. Використання циклотрона У-120 у технологіях перспективних трекових мембран з низькою діелектричною проникністю. Тези доп. XIX щоріч. наук. конф. Ін-ту ядерних дослідж. НАН України, Київ, 24 - 27 січня 2012 р. (К., 2012) с. 83.
7. Г.Н. Флеров, В.С. Барашенков. Практическое применение пучков тяжелых ионов. УФН 114 (1974) 351.
8. Г.Н. Акапьев и др. К методике изготовления ядерных фильтров. Препринт ОИЯИ Б1-14-8214 (Дубна, 1974).
9. В.С. Барашенков. *Новые профессии тяжелых ионов* (М.: Атомиздат, 1977) 120 с.
10. Н.Н. Пучеров, С.В. Романовский, Т.Д. Чеснокова. *Таблицы массовой тормозной способности и пробегов заряженных частиц с энергией 1 - 100 МэВ* (К.: Наук. думка, 1975) 296 с.
11. Н.Н. Пучеров и др. *Таблицы пробегов заряженных частиц с энергией до 8 МэВ* (К.: Наук. думка, 1977) 314 с.
12. Патент України № 50519. Спосіб отримання поліціанурату. Зареєстровано у Державному реєстрі патентів України на корисні моделі 10.06.2010.
13. К.Г. Гусакова. Синтез, структура і властивості пористих сітчастих плівкоотвірних поліціануратів. Автореф. дис. … канд. хім. наук. (К., 2010).
14. А.Ф. Аккерман. *Моделирование траекторий заряженных частиц в веществе* (М.: Энергоатомиздат, 1991) 200 с.
15. О.П. Григор’єва та ін. Нові нанопористі матеріали на основі термостійких поліціануратів. Полімерний журнал 30(1) 2008 27.


**А. Е. Борзаковский, Т. В. Ковалинская, В. И. Сахно, И. А. Хомич**

*Институт ядерных исследований НАН Украины, Киев, Украина*

*Ответственный автор: sungel@i.ua

## УСОВЕРШЕНСТВОВАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН

Описана усовершенствованная технология облучения альфа-частицами полимерных пленок больших размеров на циклотроне У-120 ИЯИ НАН Украины. Облучение альфа-частицами и фотонами высоких энергий позволяет изготавливать нанопористые фильтровальные материалы из новейших отечественных полимеров, которые имеют более высокие физико-механические свойства и обеспечивают получение ядерных мембран повышенной прочности.

*Ключевые слова:* трековые мембраны, альфа-частицы, циклотрон.

**A. E. Borzakovskiy, T. V. Kovalinska*, V. I. Sakhno, I. A. Khomych**

*Institute for Nuclear Research, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine*

*Corresponding author: sungel@i.ua

**IMPROVED TECHNOLOGY OF TRACK MEMBRANES MANUFACTURE**

Irradiation technology of big size polymer pellicles on the cyclotron U-120 of INR of NAS of Ukraine with α-particles is described. Irradiation with α-particles and photons of high energies allows to produce nano-porous filter materials from new domestic polymers. The last ones have higher physical and mechanical indices and provide obtaining nuclear membranes of enhanced strength. Technology is also improved on the stage of material sensitization.

*Keywords:* track membranes, α-particles, cyclotron.

REFERENCES

1. O.M. Fainleib et al. Novel nanoporous thermostable polycyanurates for track membranes. Physics and Chemistry of Solid State 10 (2009) 692.
2. *Thermostable Polycyanurates: Synthesis, Modification, Structure, and Properties.* Ed. A. Fainleib (New York: Nova Science Publishers, 2010) 362 p.
3. G.N. Flerov et al. Use of heavy-ion accelerators to produce nuclear membranes. Sov. Atomic Energy 67 (1989) 763. (Rus)
4. A.I. Vilenskiy et al. Polyimide track membranes for ultra- and microfiltration. Vysokomolekulyarnyye Soyedineniya 36(3) (1994) 475. (Rus)
5. Track membrane – a product of high technology for the benefit of society. Enterprise «Reatrek-Fil'tr». (Rus)
6. A.E. Borzakovskii et al. Application of cyclotron U-120 in technologies of promising track membranes of low dielectric inductive capacity. Book of Abstracts. XIX Ann. Sci. Conf. of Institute of Nucl. Res. of NASU, Kyiv, January 24 - 27, 2012 (K., 2012) p. 83 (Ukr)
7. G.N. Flerov, V.S. Barashenkov. Practical application of heavy ion beams. Sov. Phys. Usp. 18 (1975) 783. (Rus)
8. G.N. Akapiev et al. To the method of nuclear filters manufacturing. Preprint JINR B1-14-8214 (Dubna, 1974). (Rus)
9. V.S. Barashenkov. *New Professions of Heavy Ions* (Moskva: Atomizdat, 1977) 120 p. (Rus)
10. N.N. Pucherov, S.V. Romanovskiy, T.D. Chesnokova. *Tables of Mass Stopping Power and Ranges of Charged Particles with an Energy of 1 - 100 MeV* (Kyiv: Naukova Dumka, 1975) 296 p. (Rus)
11. N.N. Pucherov et al. *Tables of Ranges of Charged Particles with Energy up to 8 MeV* (Kyiv: Naukova Dumka, 1977) 314 p. (Rus)
12. Patent No. 50519. A method for polycyanurates obtaining. Registered in the State Register of Patents of Ukraine on utility models on 10.06.2010. (Ukr)
13. K.G. Gusakova. Synthesis, structure and properties of porous mesh filamentous polycyanurates. Abstract of thesis for cand. of chem. sci. (Kyiv, 2010). (Ukr)
14. A.F. Akkerman. *Simulation of the Trajectories of Charged Particles in Matter* (Moskva: Energoatomizdat, 1991) 200 p. (Rus)
15. O.P. Hryhor'yeva et al. New nanoporous materials based on heat-resistant polycyanurates. Polimernyy Zhurnal 30(1) 2008 27. (Ukr)

Надійшла 28.09.2018
Received 28.09.2018