

УДК 621.384.6

*Бомко В. О., Єгоров О. М., Вдовін С. О., Зайцев Б. В., Заботін О. В.,  
Кавчук В. К., Кобець А. П., Молчанов В. В., Рудяк Б. І., Журавльов В. Г.,  
Лісних М. С., Решетніков В. М., Шелепко В. П.*

## РОЗРОБКА КОМПЛЕКСУ З ВИРОБНИЦТВА ТРЕКОВИХ МЕМБРАН НА БАЗІ ХАРКІВСЬКОГО ЛІНІЙНОГО ПРИСКОРЮВАЧА ВАЖКИХ ІОНІВ

*У статті розглядається можливість використання лінійного прискорювача важких іонів для виробництва трекових мембран. Процес одержання трекових мембран ґрунтується на опроміненні полімерної монолітної плівки прискореними важкими іонами з подальшою фізико-хімічною обробкою для формування заданих пор. Характеристики трекових мембран залежать від набору структурних параметрів: товщини мембрани, діаметра пор, розкиду діаметра пор, густини пор, форми пор. Кожний з цих параметрів накладає вимоги до пучків високоенергетичних іонів і до подальшої фізико-хімічної обробки опромінених плівок. Наведено особливості прискорювальних структур та пристроїв для іонного опромінення і технологію фізико-хімічної обробки полімерних плівок.*

Пучки важких іонів знаходять широке прикладне застосування в різних галузях науки і техніки. Серед багатьох напрямів промислового застосування лінійних прискорювачів важких іонів слід відзначити виробництво трекових мембран [1–6].

У різних галузях народного господарства використовується обладнання для фільтрації розчинів та газів [2]. Звичайні фільтри дають змогу очистити розчини від частинок, розмір яких понад 10 мкм. Глибше очищення можливе лише з використанням мембранних технологій. Трекові мембрани призначені для високоєфективної фінішної очистки і стерилізуючої фільтрації в різних сферах:

- в електронній промисловості для одержання деіонізованої води у виробництві напівпровідників та інтегральних схем;
- у процесах тонкої очистки газів і рідких технологічних середовищ, розчинів для парфумерії;
- виділення, очистка, концентрування, розділення, холодна стерилізація рослинних екстрактів, харчових барвників, вин, пива, лікерогорілчаних і коньячних виробів, молокопродуктів, фруктових та овочевих соків;

• при виробництві лікарських препаратів, що потребують високого ступеня очистки (виділення, фракціонування, очистка, розділення і стерилізація лікарських, біологічно і фізіологічно активних речовин: ферментів, вітамінів, гормонів та інших медичних препаратів), а також для очистки готових лікарських препаратів перед ін'єкцією;

• у роботах з відбору, вивчення і контролю за забрудненням навколишнього середовища при визначенні дисперсного, елементного і мікробіологічного складу проб;

• у процесах мікробіологічного аналізу питної води лабораторіями водогінних станцій;

• у роботах контрольно-аналітичних та бактеріологічних лабораторій, станцій переливання крові, в лікарських установах для плазмофорезу, при проведенні наукових досліджень хімічного і біологічного профілю;

• у фізиці й техніці низьких температур як багатошарові теплоізоляційні перетинки.

Якісними особливостями трекових мембран є:

- висока ефективність фільтрації (не менше 99,9 %);

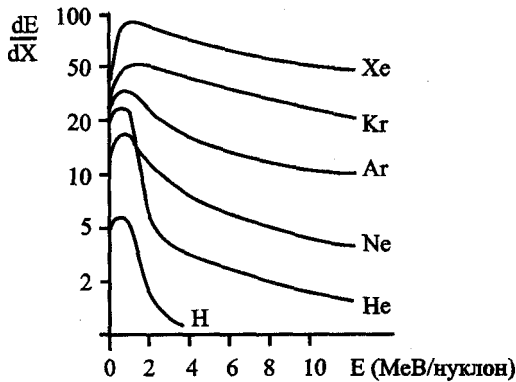


Рис. 1. Питомі втрати енергії важких іонів у полімерній плівці ПЕТФ залежно від енергії іонів [3]

- висока однорідність заданого розміру пор ( $\pm 5\%$ );
- відсутність генерації частинок матеріалом мембран;
- гладка поверхня, міцність та гнучкість, стійкість до розтріскування;
- біологічна інертність;
- мембрани відповідають усім вимогам до медичних матеріалів і дають можливість стерилізації будь-яким методом.

Процес одержання трекових мембран ґрунтується на опроміненні полімерної монолітної плівки прискореними важкими іонами з подальшою фізико-хімічною обробкою для формування заданих пор [1, 3, 5]. Високоенергетичні важкі іони, проходячи крізь полімерну плівку, вступають у кулонівську взаємодію з електронною підсистемою полімера, що супроводжується інтенсивною передачею енергії. Енергія передається середовищу локально вздовж траєкторії частинки, при цьому відбувається збудження та іонізація атомів, що призводить до утворення суцільного протяжного дефекту структури або треку (рис. 1).

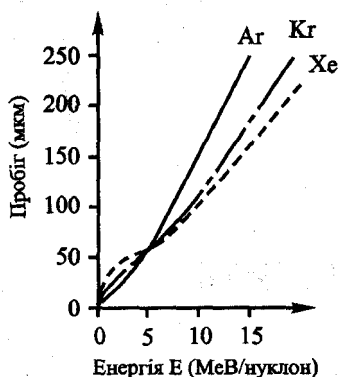


Рис. 3. Пробіг важких іонів у полімерній плівці ПЕТФ [3]

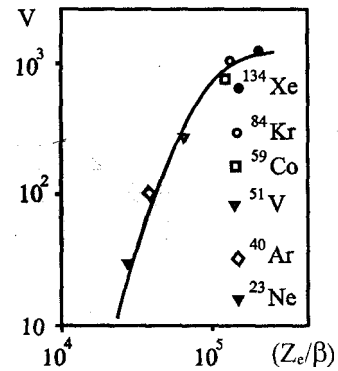


Рис. 2. Залежність вибіркової травлення треків (V) від ефективного заряду (Z) і відносної швидкості ( $\beta$ ) важких іонів [3]

Для отримання каліброваних пор циліндричної форми потрібно, щоб швидкість травлення вздовж треків часток, які бомбардують, була набагато більшою, ніж швидкість травлення неушкодженого полімеру (рис. 2). Це досягається за рахунок збільшення атомного числа та енергії іонів, що опромінюються, та умов подальшої фізико-хімічної обробки опроміненої плівки на стадіях сенсibilізації і травлення треків.

Циліндричну форму пор трекової мембрани одержати тим легше, чим вище атомне число іона, особливо це важливо для одержання мембран з ультрамалими порами діаметром від 0,1 до 0,03 мкм.

При достатній механічній міцності товщина треків мембран звичайно коливається в межах 10-20 мкм, через це енергія важких іонів, що опромінюються, має бути від 1 МеВ/нуклон до 2 МеВ/нуклон (рис. 3).

Густина пор у треків мембранах становить від  $10^6$  до  $10^{10}$  см $^{-2}$ , тому при інтенсивності пучка важких іонів  $10^{12}$  с $^{-1}$  опромінення 1 м $^2$  плівки потребує від 100 с і менше, звідки визначається продуктивність прискорювального комплексу для виробництва треків мембран (рис. 4).

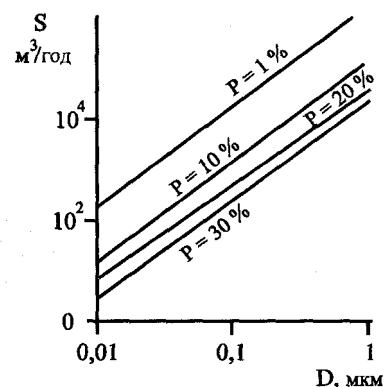


Рис. 4. Продуктивність прискорювального (S) комплексу при інтенсивності пучка  $5 \cdot 10^{12}$  с $^{-1}$  для плівок з різною пористістю (P) і діаметром пор (D) [3]

Експлуатаційні характеристики трекових мембран залежать від набору структурних параметрів: товщини мембрани, діаметра пор, розкиду діаметрів пор, густини пор, форми пор. Кожний із цих параметрів накладає вимоги до пучків високоенергетичних прискорених важких іонів і до подальшої фізико-хімічної обробки опромінених плівок.

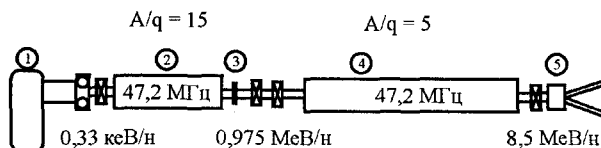
Трекові мембрани виготовляють, як правило, з лавсанової плівки (поліетилентерефталат) завтовшки  $10 \pm 20$  мкм, шириною до 320 мм, накрученої на бобіну (довжина плівки в бобіні  $2 \pm 2,5$  тис. метрів). Мембрани виготовляють у вигляді дисків діаметром 25, 47, 142 і 293 мм. Пористість трекових мембран визначається міцністю і становить від 10 до 25 %.

Безсумнівним лідером у виробництві трекових мембран є Лабораторія ядерних реакцій ОІЯД у м. Дубні, Росія. Опромінення пучками іонів Co, Kr, Xe, прискореними до енергій  $1 \pm 1,5$  МеВ/нуклон з інтенсивністю  $5 \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1}$ , здійснюється на циклотроні У-300 [1, 3]. Крім того, для безпосереднього отримання трекових мембран створено прискорювач циклотронного типу – циклотронний імплантатор ІЦ-100 [5]. Опромінення полімерних плівок завтовшки  $3 \pm 10$  мкм здійснюється іонами  $\text{Ar}^{3+}$  та  $\text{Ne}^{4+}$  з інтенсивностями від  $5 \cdot 10^{11}$  до  $5 \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1}$  і енергіями  $1,1 \pm 1,2$  МеВ/н.

Застосування лінійних прискорювачів важких іонів повністю задовольняє виробництво трекових мембран. Основні переваги лінійного методу прискорення, у порівнянні з циклічним, полягають у простоті виводу пучка з прискорювача, високій інтенсивності прискорених іонів, простій та дешевій конструкції систем прискорювача, економному споживанні енергії, що значно зменшує експлуатаційні витрати і, відповідно, знижує вартість виробництва трекових мембран.

Недоліком лінійного методу прискорення важких іонів є, на нинішньому етапі, імпульсний характер його роботи. Але застосування високо-ефективної зустрічно-штирової прискорювальної структури в поєднанні зі значною кількістю посилок ( $20 \pm 50$  Гц) і досить високою тривалістю імпульсу струму іонів (до 500 мкс) зводять цей недолік до мінімуму.

Харківський лінійний прискорювач важких іонів ЛУМЗІ є фізико-технічним комплексом [7–9], що складається з таких основних систем: інжектор, передобдирна секція на енергію 1 МеВ/н з  $A/q = 15$ , основна секція на енергію 8,5 МеВ/н з  $A/q = 5$ , система ВЧ-живлення, вакуумна система, система термостабілізації, іонно-оптична



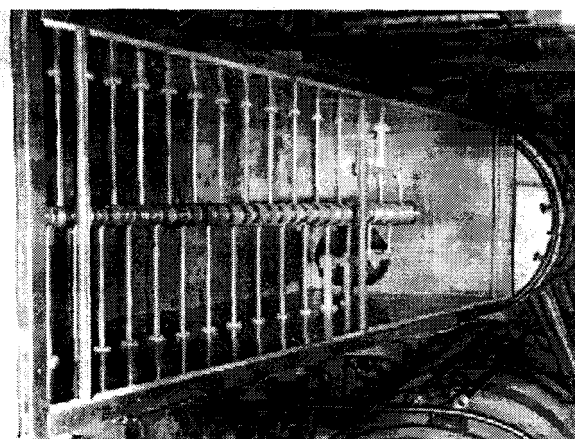
**Рис. 5. Структурна схема лінійного прискорювача важких іонів ЛУМЗІ:**

1 – інжектор з джерелами іонів типу дуоплазмотрон та MEVVA; 2 – передобдирна секція на зустрічно-штирової прискорювальної структурі (ІН-structure); 3 – вуглецева обдирна мішень; 4 – основна секція на ІН-structure; 5 – розподільний магніт

система супроводження пучка, система управління, система живлення магнітних квадруполів трубок дрейфу. Структурну схему прискорювача наведено на рис. 5.

У передобдирній секції застосовано зустрічно-штирову прискорювальну структуру [7]. Прискорювальна структура зустрічно-штирового типу при рівномірному розподілі прискорювального поля в проміжках між трубками дрейфу забезпечує темп прискорення  $3,5$  МеВ/м. Таким чином, на довжині близько 4 м є можливість прискорювати іони з  $A/q = 15$  при середніх градієнтах електричного поля в прискорювальних зазорах  $91$  кВ/см.

Для прискорення важких іонів з  $A/q = 15$  від  $33$  кеВ/н до  $0,975$  МеВ/н потрібні 45 трубок дрейфу і дві напівтрубки із зовнішнім діаметром від 56 до 129 мм, довжина прискорювальних проміжків і трубок дрейфу змінюється від 14 мм до 71,5 мм, апертура трубок дрейфу змінюється ступенево від 15 мм для перших трубок дрейфу до 18, 21 і 24 мм для інших трубок. Геометричні розміри резонатора в перерізі  $900 \times 1160$  мм, довжина 3862 мм. Фото прискорювальної структури передобдирної секції прискорювача ЛУМЗІ наведено на рис. 6.



**Рис. 6. Фото прискорювальної структури передобдирної секції прискорювача ЛУМЗІ**

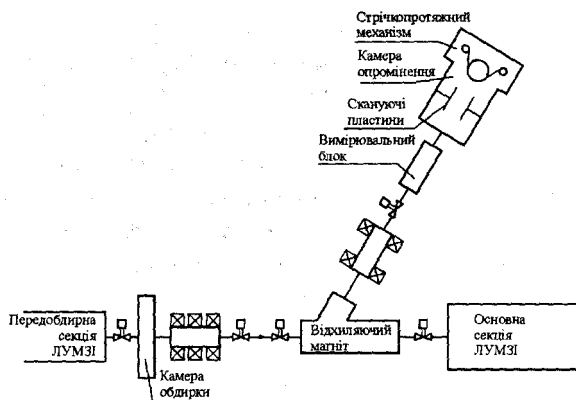


Рис. 7. Схема системи іонного опромінення

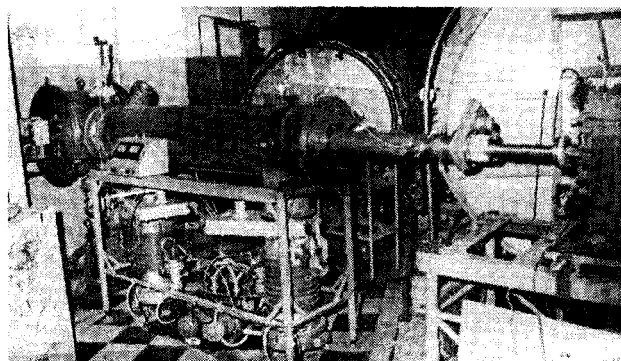


Рис. 8. Загальний вигляд системи іонного опромінення

ННЦ ХФТІ має чималий досвід розробки прискорювачів для прикладних цілей, зокрема для виробництва трескових мембран [10–14]. Для опромінення полімерних плівок було розроблено і створено систему іонного опромінення [12], розраховану на прискорені пучки іонів аргону та інших близьких за масою елементів, енергія яких на виході передобдирної секції лінійного прискорювача ЛУМЗІ становить 1 МеВ/нуклон. Ця енергія є достатньою для утворення пор у лавсановій плівці завтовшки до 10 мкм і в пропіленовій плівці завтовшки до 15 мкм.

Схему системи іонного опромінення наведено на рис. 7, а фото загального вигляду на рис. 8. Прискорений у передобдирній секції пучок важких іонів проходить через камеру обдирання, де на вуглецевій фользі відбувається підвищення зарядності іонів, що полегшує відхилення пучка магнітом.

Одним з основних вузлів системи іонного опромінення є стрічкотрапляльний механізм магнітофонного типу (рис. 9), в якому рухається полімерна плівка шириною до 320 мм із швидкістю близько 1 м за хвилину. Плівка накручується з однієї бобіни на іншу, при цьому проходить через циліндричний барабан, на якому полімерна плівка опромінюється пучком важких іонів під різними кутами, що значно знижує ймовірність злипання пор після подальшої фізико-хімічної обробки. Для одержання доволі рівномірного розподілу пор на поверхні плівки ( $\pm 5\%$ ) створено систему сканування пучка в горизонтальній площині з частотою до 20 кГц і величиною синусоїдальної напруги до 30 кВ. Цим забезпечується багаторазове проходження пучка по одній і тій самій площі, що дає рівномірний розподіл пор по поверхні.

Режими хімічної обробки (травлення) полімерної плівки вивчалися на дослідних зразках, опромінених іонами аргону  $Ar^{3+}$ , прискореними

до енергії 1 МеВ на нуклон із середнім струмом  $10^{10}$  часток за секунду. Опромінювалась поліетилентерефталатна плівка ПЕТФ-КЕ ГОСТ 24234-80 завтовшки 10 мкм і шириною до 300 мм.

Режим травлення обирається під конкретний іон, яким було опромінено плівку, оскільки ефективна енергія активації і концентраційна залежність вибіркості травлення треку залежать від іонізаційних втрат і методу сенсibilізації. Змінюючи концентрацію реагентів і температуру, можна контролювати в певних межах вибіркості травлення треків.

Як розчини для травлення використовувались розчини гідроокису натрію і калію. Для дослідних травлень використовувались розчини гідроокису натрію з концентрацією від 0,5 N до 2,0 N, що мали температури від 60 °C до 80 °C. Із зростанням температури травильного розчину швидкість травлення швидко зростає у більш концентрованих розчинів, але одночасно зростає і швидкість травлення неушкодженого полімера, тому необхідно розв'язувати питання про режими травлення в кожному окремому випадку, виходячи з визначених на даний момент пріоритетів.

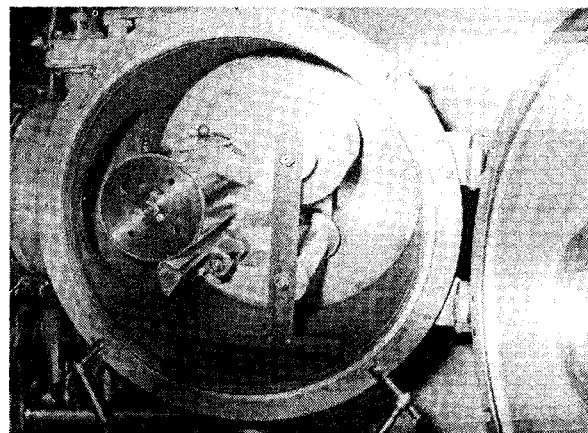


Рис. 9. Загальний вигляд

Таким чином, для одержання потрібного діаметра пор дослідні дані дають змогу визначити необхідну концентрацію травильного розчину, його склад і температуру, а також час травлення, враховуючи при цьому швидкість травлення, тобто продуктивність установки для травлення опромінених плівок.

Опромінення плівок важкими іонами (ксенон-132 або вольфрам-184) дасть можливість одержати мембрани для ультрафільтрації з діаметром пор до 0,03 мкм, що розширює діапазон практичного застосування мембран, дає змогу зменшити час фізико-хімічної обробки і збільшити об'єм виробництва (при відповідному збільшенні площі ділянки травлення і збільшенні кількості травильних установок). Для цього необхідна ре-

конструкція передобдирної секції лінійного прискорювача (виготовлення інжектора і прискорювальної структури з  $m/e = 32$ ).

Для збільшення ресурсу роботи трекових мембран і для ефективної попередньої очистки газових та рідких середовищ доцільно налагодити виробництво волокнистих нетканих фільтрів, що складаються із взаємно переплетених поліпропіленових мікроволокон, що створюються методом аеродинамічного формування з розплаву поліпропілену і щільно спресованих в єдину структуру.

Подальший розвиток робіт можливий у напрямку організації виробництва безпосередньо фільтрів, тобто фільтротримачів, патронів, фільтрувальних установок, фільтрувальних елементів.

1. Флеров Г. Н. Перспективы развития физики тяжелых ионов / Труды V Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. – Дубна, 1976. – Т. 1. – С. 23–33.
2. Материалы и оборудование для микрофильтрации. Каталог АО «Тензор» г. Дубна, 1994.
3. Флеров Г. Н., Анель П. Ю., Дидык А. Ю., Кузнецов В. И., Оганесян Р. Ц. Использование ускорителей тяжелых ионов для изготовления ядерных мембран. – Препринт ОИЯИ. Р7-88-696. – Дубна, 1988. – С. 1–12.
4. Люк Г.-Б. и др. В кн.: Совещание по использованию ядерных фильтров для решения научно-технических и народнохозяйственных задач и радиационному материаловедению. ОИЯИ, Р18-86-110. – Дубна, 1986. – С. 19.
5. Флеров Г. Н., Андриянов А. М., Богомолов С. Л. и др. Создание циклического имплантатора тяжелых ионов ИЦ-100 / Труды 10-го Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. – Т. 2. – ОИЯИ, Д9-87-105. – Дубна, 1986. – С. 131–135.
6. Bieth C., Van Den Bossche M., Busardo D. et al. Industrial applications of heavy ions beams at GANIL. – Proc. of the EPAC-88, Rome, V. 1. – P. 189–191.
7. Бомко В. О., Кобець А. П., Мазалов Ю. П., Рудяк Б. І. Лінійний прискорювач важких іонів ХФТИ. – УФЖ, 1998. – Т. 43. – № 9. – С. 1144–1146.
8. Bomko V. A., Dyachenko A. F., Kobets A. F. et al. Interdigital accelerating H-structure in the multicharged ion linac (MILAC) / Review of Scientific Instruments, 1998. – V. 69. – № 10. – P. 3537–3540.
9. Бомко В. А., Дьяченко А. Ф., Кобець А. Ф. и др. Предобдирочная секция линейного ускорителя многозарядных ионов с  $A/q = 15$  // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-физические исследования (Теория и эксперимент). – Вып. 6 (6). – Харьков: ХФТИ, 1989. – С. 23–27.
10. Бомко В. А., Брик М. Т., Зайцев Б. В., Кобець А. Ф. и др. О параметрах трековых мембран // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-физические исследования. – Вып. 4, 5 (31, 32). – Харьков: ННЦ ХФТИ, 1997. – Т. II. – С. 177–179.
11. Бомко В. А., Рудяк Б. И., Кобець А. Ф. и др. Проект линейного ускорителя тяжелых ионов на энергию 1 МэВ на нуклон для прикладных исследований / Тезисы докладов. Десятый Всесоюзный семинар по линейным ускорителям заряженных частиц. – Харьков, 1987. – С. 10.
12. Бомко В. О., Кобець А. П., Рудяк Б. І. та ін. Система опромінення полімерної плівки для виробництва трекових мембран на Харківському лінійному прискорювачі важких іонів / Тези доповідей 8-го Українського семінару з мембран та мембранних технологій, Київ–Львів–Славськ, 1993. – С. 3.
13. Бомко В. О., Кобець А. П., Демченко П. О. та ін. Прискорюючий комплекс для виробництва трекових мембран. Тези доповідей 9-го Українського семінару з мембранної технології. – Київ – Ворзель, 1994. – С. 8.
14. Барсуков И. Б., Балабин А. И., Бомко В. А., Кобець А. Ф. и др. Ускорительный комплекс тяжелых ионов для промышленного производства трековых мембран. Аннотации докладов. 14-е совещание по ускорителям заряженных частиц. – Протвино, 1994. – С. 154.

V. Bomko, O. Yegorov, S. Vdovin, B. Zajtsev, O. Zabolin, V. Kavchuk, A. Kobets, V. Molchanov, V. Zhuravlev, B. Rudjak, M. Lisnykh, V. Reshetnikov, V. Shelepko

## DEVELOPMENT OF A COMPLEX FOR TRACK MEMBRANE PRODUCTION ON THE BASIS OF THE KHARKIV HEAVY ION LINEAR ACCELERATOR

*A possibility of application of a heavy ion linear accelerator for track membrane production is discussed. The process of the membrane fabrication is based on irradiation of the solid polymer film with heavy ions followed with physical and chemical treatment for formation of the specified pores. Characteristics of the track membrane depend on the set of structural parameters and membrane thickness, pore diameter, variation of pore diameters, pore density, pore shapes. Each of the parameters imposes demands on characteristics of high energetic ion beams and on the parameters of physical and chemical treatment of the irradiated films. Particulars of the accelerating structures and devices for ion irradiation and the technique for physical and chemical treatment are given.*