

ПОЛУЧЕНИЕ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН С УЛЬТРАМАЛЫМИ ПОРАМИ НА ХАРЬКОВСКОМ ЛИНЕЙНОМ УСКОРИТЕЛЕ ТЯЖЕЛЫХ ИОНОВ ЛУМЗИ

В.А. Бомко, А.Ф. Бурбан, И.В. Воробьева, А.Ф. Дьяченко, С.Н. Дубнюк, А.М. Егоров, В.Г. Журавлев, А.В. Заботин, Б.В. Зайцев, Б.Н. Зинченко, А.И. Кравченко, А.Ф. Кобец, М.С. Лесных, В.И. Мисюра, К.В. Павлий, В.Н. Решетников

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина*

E-mail: kobets@kipt.kharkov.ua

Проведены экспериментальные исследования по получению образцов трековых мембран путем облучения полимерной монолитной пленки из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) ускоренными на предобдирочной секции Харьковского линейного ускорителя тяжелых ионов ЛУМЗИ ионами Ar^{12+} с энергией 1 МэВ/нукл. и последующей физико-химической обработкой облученной пленки для формирования пор заданного размера и плотности. Выполнены электронно-микроскопические исследования травления пор в полимерной пленке. Подготовлены образцы трековых мембран с диаметром пор $\geq 0,05$ мкм для разработки мембран с бактериостатическим действием для систем водоподготовки.

1. ВВЕДЕНИЕ

Полимерные трековые мембраны являются уникальным видом фильтров, так как все поры в них имеют одинаковые размеры и ориентацию. Трековые мембраны характеризуются высокой селективностью в процессе фильтрации, биологической инертностью, радиационной безопасностью, гладкой поверхностью, низким уровнем дефектности, малой дисперсией диаметров пор. Размер пор может изменяться от десятков ангстрем до нескольких микрон, что позволяет использовать эти мембраны для ультраочной финишной фильтрации, невозможной при использовании других типов фильтров.

Высокоэнергетичные тяжелые ионы, проходя через полимерную пленку, вступают в кулоновское взаимодействие с электронной подсистемой полимера, что сопровождается интенсивной передачей энергии. Энергия сообщается среде локально вдоль траектории частицы, при этом происходит возбуждение и ионизация атомов, что приводит к образованию сплошного протяженного дефекта структуры или трека. Для получения пор малого диаметра и цилиндрической формы необходимо, чтобы скорость травления вдоль треков была намного выше скорости травления неповрежденного полимера. Это достигается за счет увеличения атомного номера и энергии облучаемых ионов и условий дальнейшей физико-химической обработки облученной пленки на стадиях сенсбилизации и травления треков.

Для получения полимерных трековых мембран наиболее часто используют высокоэнергетичные тяжелые ионы, которые создают в треках достаточную дефектность для того, чтобы скорость травления вдоль треков v_l (назовем эту скорость линейной) была гораздо больше радиальной (перпендикулярной к траектории иона) скорости травления v_r . При условии $v_l \gg v_r$ удается получать сквозные поры достаточно маленького диаметра. Например, при травлении треков ионов Хе с энергией 1 МэВ/нукл. в

ПЭТФ пленках получены сквозные поры диаметром ≤ 10 нм [1,2]. Методика производства фильтров путем облучения полимерных пленок тяжелыми ионами отработана и успешно используется на практике. Гораздо меньше исследованы возможности использования для производства мембран более легких ионов типа ионов Аг [3,4]. Считается, что дефектность в ядре трека таких ионов недостаточна для того, чтобы выполнялось условие $v_l \gg v_r$, которое необходимо для травления сквозных пор диаметром < 0.1 мкм. Выполненные нами эксперименты [5,6] показали, что выбор определенных условий сенсбилизации позволяет заметно увеличить линейную скорость травления треков ионов Аг в ПЭТФ пленках и получить сквозные поры диаметром $\geq 0,05$ мкм.

2. ЛИНЕЙНЫЙ УСКОРИТЕЛЬ ЛУМЗИ

В Национальном научном центре «Харьковский физико-технический институт» накоплен большой опыт разработки, сооружения и эксплуатации линейных ускорителей тяжелых ионов. На Харьковском линейном ускорителе тяжелых ионов ЛУМЗИ [7], который ускоряет ионы довольно широкого диапазона масс до энергии 8,5 МэВ/нукл., ведутся непрерывные работы по совершенствованию существующих ускоряющих структур, разработке, исследованию и внедрению новых перспективных методов ускорения, а также проводятся работы по фундаментальным и прикладным исследованиям [8]. На базе разработанной в ННЦ ХФТИ модификации встречно-штыревой ускоряющей структуры (ВШУС) [9] осуществлена реконструкция предобдирочной и основной секции ускорителя ЛУМЗИ. Впервые эта перспективная ускоряющая структура была внедрена в действующем крупном ускорителе и показала свою высокую эффективность. Линейный ускоритель ЛУМЗИ (Рис.1) состоит из инжектора тяжелых ионов (1), предобдирочной ускоряющей секции с $A/q=15$ (2), основной ускоряющей сек-

ции с $A/q=5$ (3), инжектора легких ионов (4), предобдирочной ускоряющей секции с $A/q=4$ (5), камер обдирки (6), отклоняющих магнитов (7) и системы ионного облучения (8).

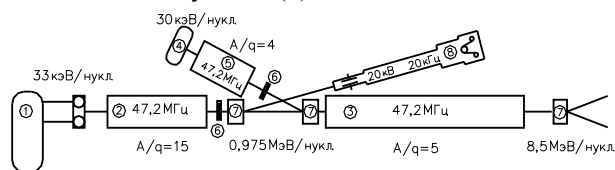


Рис.1. Схема линейного ускорителя тяжёлых ионов ЛУМЗИ

Основная секция ускорителя ЛУМЗИ длиной 11,25 м и диаметром вписанной окружности 16-ти гранного резонатора 1,5 м ускоряет ионы с $A/q=5$ на частоте 47,2 МГц до энергии 8,5 МэВ/нукл. с интенсивностью ускоренного пучка до 10^{11} част./с.

Первая предобдирочная секция линейного ускорителя ЛУМЗИ [10] длиной 4 м с поперечными размерами $0,9 \times 1,1$ м с $A/q=15$ ускоряет ионы на частоте 47,2 МГц от 33 кэВ/нукл. до 1 МэВ/нукл. с интенсивностью ускоренного пучка до 10^{12} част./с.

Вторая предобдирочная секция линейного ускорителя ЛУМЗИ [11] длиной 2,4 м и диаметром 1,05 м с $A/q=4$ в настоящее время находится в стадии предпусковой наладки и предназначена для ускорения ионов на частоте 47,2 МГц от 30 кэВ/нукл. до 1 МэВ/нукл. с интенсивностью ускоренного пучка до 10^{13} част./с.

3. ОБЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ ПЛЁНКИ

В настоящее время на линейном ускорителе тяжелых ионов ЛУМЗИ проводятся экспериментальные исследования по облучению пучками тяжелых ионов полимерной пленки для получения трековых мембран. В предобдирочной секции с $A/q=15$ ускорителя ЛУМЗИ ускоряются трехзарядные ионы аргона Ar до энергии 1 МэВ/нукл. с интенсивностью $10^9 \dots 10^{10}$ част./с, затем на конденсированной мишени в виде тонкой углеродной плёнки плотностью $10^{17} \dots 10^{18}$ атомов на 1 см^2 происходит обдирка ионов аргона до двенадцатизарядного состояния. Облучение ПЭТФ пленки толщиной 6...10 мкм и последующая физико-химическая обработка позволяют получать опытные образцы трековых мембран со сквозными порами диаметром $\geq 0,05$ мкм. Для обеспечения равномерного распределения треков в полимерной пленке с заданной плотностью и направленностью треков разработана система ионного облучения (см. Рис.2) полимерной пленки со сканированием пучка в горизонтальной плоскости с частотой до 20 кГц и величиной синусоидального напряжения до 20 кВ.

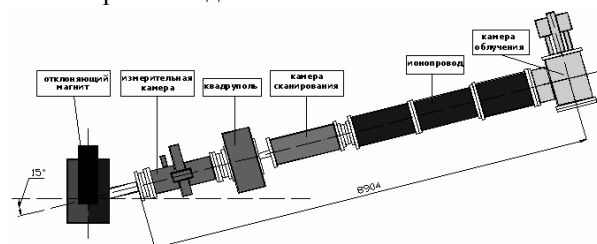


Рис.2. Схема системы ионного облучения

Ионопровод представляет собой вакуумную камеру переменного сечения длиной 8 м с системой высоковакуумной откачки. В камере облучения (Рис.3) лентопротяжный механизм магнитофонного типа подает в зону облучения со скоростью 1...5 м/мин полимерную пленку толщиной 6...10 мкм.

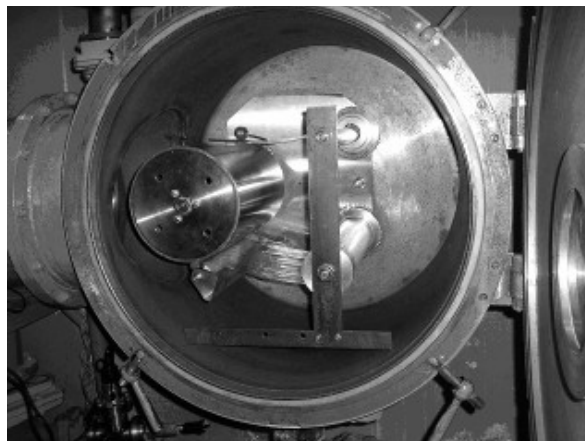


Рис.3. Камера облучения

4. ФОРМИРОВАНИЕ ПОР В ТРЕКОВЫХ МЕМБРАНАХ

При создании трековых мембран с ультрамалыми порами наиболее часто используются ускоренные тяжелые ионы типа ксенона Xe, которые создают в треках достаточную дефектность для того, чтобы скорость травления вдоль треков v_l , т.е. линейная скорость, была гораздо больше радиальной скорости травления v_r . При $v_l \gg v_r$ удается получать сквозные поры диаметром ≥ 10 нм. Считается, что облучением более легкими ионами (типа ионов Ag) невозможно получить в ПЭТФ пленках сквозные поры диаметром < 0.1 мкм. Дефектность в ядре трека таких ионов недостаточна для того, чтобы выполнялось условие $v_l \gg v_r$, которое необходимо для травления сквозных пор наноразмеров. Однако, выполненные нами исследования и эксперименты показали, что выбор определенных условий сенсibilизации позволяет заметно увеличить линейную скорость травления треков ионов аргона в ПЭТФ пленках и получить сквозные поры диаметром 50 нм.

ПЭТФ ($-\text{COC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) пленка толщиной 6 мкм облучалась ускоренными ионами аргона с энергией 1 МэВ/нукл. Доза облучения соответствовала плотности треков $10^7 \dots 5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$. Использовалась комбинированная сенсibilизация облучением пленок ультрафиолетом (УФ) с последующей выдержкой в диметилформамиде (ДМФ). Источником УФ являлась ртутная лампа, имеющая максимум излучения в интервале длин волн 320...360 нм. В качестве сенсibilизирующего растворителя был выбран диметилформамид, который значительно увеличивает скорость травления треков тяжелых ионов. Все образцы облучались УФ в течение 6 часов. При такой длительности облучения в треках обеспечивается максимальная дефектность [3]. Перед травлением

половина образцов выдерживалась в ДМФ в течение 15 минут. Травление пор проводилось в 0.5N и 2N растворе NaOH при 55 и 70°C. При каждом времени травления травились одновременно 2 образца: один – облученный УФ и выдержанный в ДМФ (первый режим сенсibilизации), второй – только облученный УФ (второй режим сенсibilизации).

Основная особенность наших экспериментов заключалась в том, что информацию о глубине и диаметре пор мы получали прямым измерением этих величин в электронных микроскопах, в отличие от таких косвенных методов, как кондуктометрический или метод пузырька.

Форма и размеры пор исследовались как на поверхности, так и в объёме протравленных плёнок методами электронной микроскопии. Для исследования пор в объёме плёнок протравленные образцы раскалывались в жидком азоте и поверхности сколов исследовались в растровом электронном микроскопе (JSM-840). Перед просмотром в электронном микроскопе на торцевой скол и обе поверхности пленки в вакууме 10^{-5} Торр напылялся слой золота толщиной 40...45 нм. При такой толщине золота заряд легко стекал с поверхностей пленки и получалось стабильное изображение пор на торцевом сколе. Поры на поверхности плёнок исследовались в трансмиссионном электронном микроскопе (ТЭМ-125) методом оттененных реплик.

Для обоих режимов сенсibilизации исследована зависимость длины пор на торцевых сколах от времени травления. Промежуток времени, после которого поры становятся сквозными, также как в [1], будем называть временем прорыва. Зная время прорыва, можно оценить линейную скорость травления пор для обоих режимов сенсibilизации, считая, что за это время поры протравились на половину толщины пленки. Данные о длине пор в зависимости от режима сенсibilизации и времени травления представлены на Рис. 4.

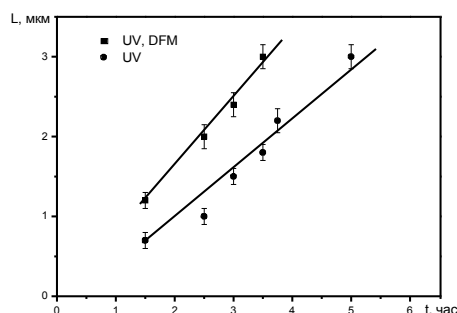


Рис. 4. Зависимости длины пор L на торцевых сколах от режима сенсibilизации и времени травления при 55°C

Дополнительная обработка ПЭТФ плёнок диметилформамидом увеличивает как линейную, так и радиальную скорости травления треков ионов Ag. После такой обработки линейная скорость травления треков увеличивается быстрее, чем радиальная. Это позволяет получать мембраны со сквозными по-

рами, диаметр которых изменяется от 50 нм до нескольких микрон.

Повышение температуры травления до 70°C сокращает и время прорыва, в течение которого формируются сквозные поры минимального диаметра, и время травления, необходимое для получения сквозных пор заданного диаметра.

В 0.5N растворе NaOH увеличение диаметра пор в процессе травления происходит медленно, что позволяет получать мембраны с порами, диаметр которых отличается на небольшую величину ≈ 10 нм (Рис.5).

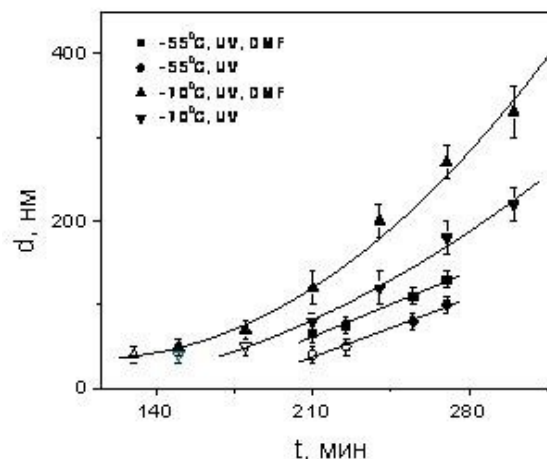


Рис. 5. Зависимости диаметров пор от режима сенсibilизации, времени и температуры травления в 0.5N растворе NaOH

Небольшая радиальная скорость травления обеспечивает возможность наблюдать травление области гало в структуре трека иона Ag. Основным недостатком использования 0.5N раствора NaOH является длительное время травления сквозных пор. Поэтому этот режим травления интересен для научных исследований (Рис.6), но малоэффективен для производства мембран большой площади.

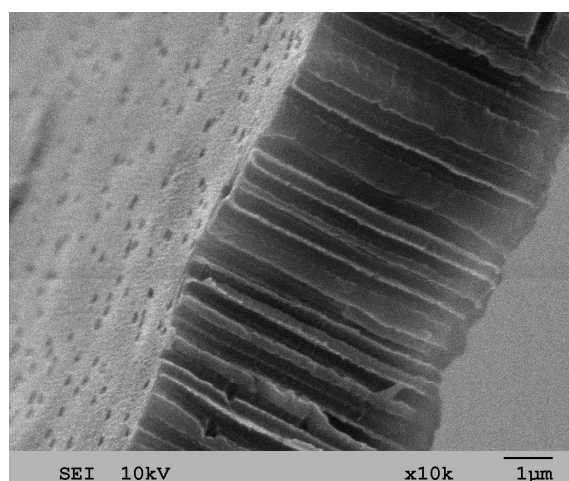


Рис. 6. Трековая мембрана, полученная облучением ПЭТФ пленки ионами Ag с энергией 1 МэВ/нукл. Травитель: 0,5N раствор NaOH. Диаметр пор 0,06 мкм

При травлении в 2N растворе NaOH увеличение глубины и диаметра пор происходит с большой скоростью (Рис.7).

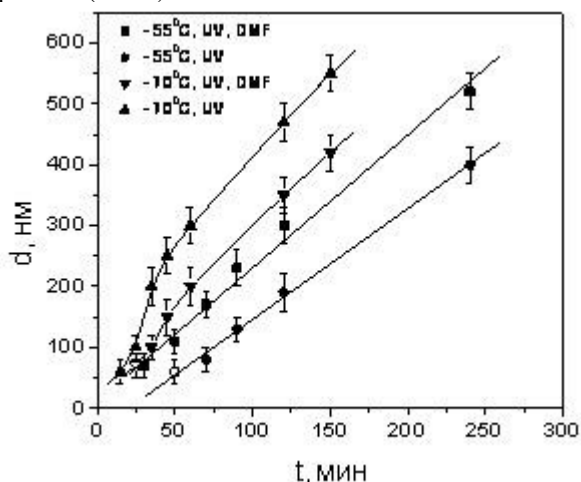


Рис.7. Зависимости диаметров пор от режима сенсублизации, времени и температуры травления в 2N растворе NaOH

Уже за 15 минут травления при 70°C образуются сквозные поры диаметром ≥ 60 нм (Рис.8). При таком процессе диаметр пор увеличивается быстро и не удастся получить информацию о распределении дефектности в области трека. Большие радиальная и линейная скорости травления позволяют получать мембраны с диаметрами пор от 60 нм до нескольких микрон при относительно коротких временах травления.

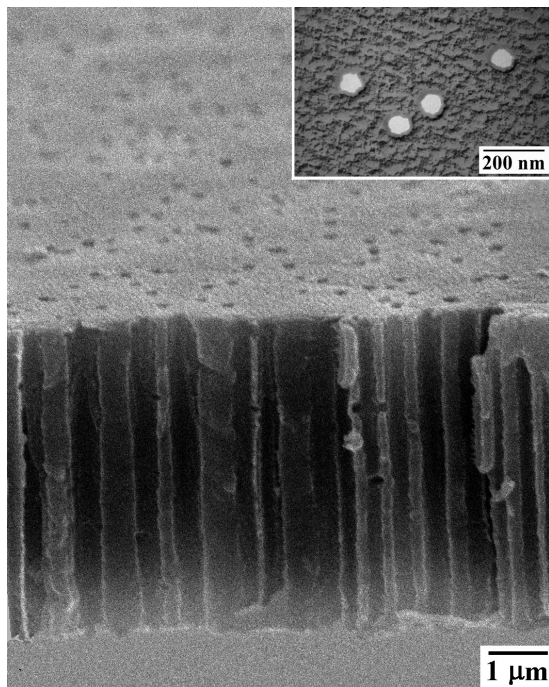


Рис.8. Трековая мембрана, полученная травлением в 2N растворе NaOH

Трековые полиэтилентерефталатные мембраны при хороших механических характеристиках, химической и термостойкости имеют такие недостатки, как высокая гидрофобность и отсутствие активных функциональных групп на поверхности полимера.

Высокая гидрофобность мембран приводит к загрязнению их поверхности органическими веществами, которые, образуя гелевый слой, могут служить питательной средой для бактерий, таким образом, приводя не только к первичному, но и вторичному загрязнению – попаданию токсинов в фильтрат. Исследованы способы получения полимерных мембран с бактерицидными и бактериостатическими свойствами. На данный момент бактериостатические мембраны практически не выпускаются промышленностью. Чаще всего для предотвращения биозагрязнения мембран используют дезинфекцию мембранных установок, химическую или термическую обработку, которая в большинстве случаев приводит к потере функциональных свойств мембран и коррозии оборудования. Разработана методика иммобилизации хитозана на поверхности трековых полиэтилентерефталатных мембран. Метод основан на гидролизе мембран в водном растворе гидроксида натрия с последующей прививкой акриловой кислоты и обработкой мембран раствором хитозана.

В результате исследований получены полиэтилентерефталатные мембраны, которые имеют стабильные во времени бактериостатические свойства. Подходы и методологии получения полимерных мембран с бактерицидными свойствами новые и уникальные для мембранологии.

ВЫВОДЫ

Проведены исследования по созданию трековых мембран путем облучения полимерной монолитной пленки из полиэтилентерефталата ускоренными на предобдирочной секции линейного ускорителя тяжелых ионов ЛУМЗИ ионами двенадцатизарядного аргона с энергией 1 МэВ/нукл. и последующей физико-химической обработкой облученной пленки для формирования пор заданного размера и плотности. Выявлены оптимальные условия облучения полимерных пленок ионами аргона, разработаны методики физико-химической обработки полимерных пленок и диагностики пор по всему объему трековой мембраны, подготовлены экспериментальные образцы трековых мембран с диаметром пор 50 нм.

Выполнены исследования по созданию бактериостатических и бактерицидных мембран на основе трековых полиэтилентерефталатных мембран, модифицированных олигомерными соединениями с бактерицидными свойствами. Полученные экспериментальные результаты показали, что модифицированные мембраны сохраняют бактерицидность в процессе их эксплуатации, что вполне достаточно для их применения в медицинской и фармацевтической практике, а также в системах водоподготовки.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта УНТЦ № 2476.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Apel, A. Schulz, R. Spohr, C. Trautmann, V. Vutsadakis // *Nucl. Instr. and Meth.* 1988, v.B146, p.468.
2. E. Ferain, R. Legras // *Nucl. Instr. and Meth.* 2003, B 208, p.115.
3. S.P. Tretyakova, G.N. Akaryev, V.S. Barashenkov, L.I. Samoilova, V.A. Schegolev: Preprint JINR. 1976, 12-9526, Dubna, Russia.
4. S.P. Tretyakova, T.I. Kozlova, G.N. Akaryev // *JINR.* 1976, P-14-10235, Dubna, Russia.
5. M.T. Bryk, A.F. Kobets, A. Kryshal, I.V. Vorobyova, B.V. Zajtsev. Investigation of porous structure in the PET films irradiated with Ar ions // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research.* 2006, B251, p.419-424.
6. К.С. Бойко, В.О. Бомко, М.Т. Брик і інші. Дослідження процесу формування наскрізних пор малого діаметра в поліетилентерефталатних плівках, опромінених прискореними іонами аргону // *Магістеріум Серія «Хімічні науки».* 2006, в.24, Київ: «НаУКМА», с.20-25.
7. В.О. Бомко, А.П. Кобець, Ю.П. Мазалов, Б.І. Рудяк. Лінійний прискорювач важких іонів ХФТІ // *УФЖ.* 1998, т.43, №9, с.1144-1146.
8. В.А. Бомко, А.Ф. Дьяченко, А.Ф. Кобець и др. Фундаментальные и прикладные исследования на линейном ускорителе тяжелых ионов ЛУМЗИ // *XI Международное совещание по применению ускорителей заряженных частиц в промышленности и медицине (ICAA'05).* 2005, Санкт-Петербург, с.300-303.
9. V.A. Bomko, A.F. Dyachenko, A.F. Kobets, et al. Interdigital accelerating H-structure in the multi-charged ion linac (MILAC) // *Review of Scientific Instruments.* 1998, v.69, N10, p.3537-3540.
10. В.А. Бомко, А.Ф. Дьяченко, А.Ф. Кобець и др. Предобдирочная секция линейного ускорителя многозарядных ионов с $A/q=15$ // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Ядерно-физические исследования» (6).* 1989, №6, с.23-27.
11. V.A. Bomko, A.F. Dyachenko, A.P. Kobets, et al. New Prestripping Section of the MILAC Linear Accelerator Designed for Accelerating a High Current Beam of Light Ions // *Proc. of the 10th European Particle Accelerator Conference EPAC-2006.* Edinburg, Scotland, 2006, p.1627-1629.

Статья поступила в редакцию 28.10.2007 г.

PRODUCTION OF TRACK MEMBRANES WITH ULTRASMALL PORES ON THE KHARKOV HEAVY IONS LINEAR ACCELERATOR MILAC

V.A. Bomko, A.F. Burban, I.V. Vorobyova, A.F. Dyachenko, S.N. Dubnjuk, A.M. Yegorov, V.G. Zhuravlev, A.V. Zabotin, B.V. Zajtsev, B.N. Zinchenko, A.I. Kravchenko, A.P. Kobets, M.S. Lesnykh, V.I. Misjura, K.V. Pavlii, V.N. Reshetnikov

Experimental researches on production of samples of track membranes by an irradiation of a polymeric monolithic polyethylenetereftalat (PETF) film of accelerated Ar^{12+} ions with energy 1 MeV/u and the subsequent physical and chemical processing of the irradiated film for formation pores the set size and density are carried out on pre-stripping section of the Kharkov heavy ions linear accelerator MILAC. The electronic microscope researches of etching pores in polymeric film are executed. The carried out experimental researches have enabled to prepare samples of track membranes with a diameter pores $\geq 0,05 \mu m$ for development of membranes with bacteriostatic action for systems of water-preparation.

ОДЕРЖАННЯ ТРЕКОВИХ МЕМБРАН З УЛЬТРАМАЛИМИ ПОРАМИ НА ХАРКІВСЬКОМУ ЛІНІЙНОМУ ПРИСКОРЮВАЧІ ВАЖКИХ ІОНІВ ЛУМЗИ

В.О. Бомко, А.Ф. Бурбан, І.В. Воробьова, А.Ф. Дьяченко, С.М. Дубнюк, О.М. Єгоров, В.Г. Журавльов, О.В. Заботін, Б.В. Зайцев, Б.М. Зінченко, А.І. Кравченко, А.П. Кобець, М.С. Лесних, В.І. Місюра, К.В. Павлій, В.М. Решетников

Проведено експериментальні дослідження з одержання зразків трекових мембран шляхом опромінення полімерної монолітної плівки з поліетилентерефталата (ПЕТФ) прискореними на передобдирковій секції Харківського лінійного прискорювача важких іонів ЛУМЗИ іонами Ar^{12+} з енергією 1 МеВ/н і наступною фізико-хімічною обробкою опроміненої плівки для формування пор заданого розміру й щільності. Виконано електронно-мікроскопічні дослідження травлення пор у полімерній плівці. Підготовлено зразки трекових мембран з діаметром пор $\geq 0,05 \mu m$ для розробки мембран з бактеріостатичною дією для систем водопідготовки.