

Дослідження перспектив створення трекових мембран з поліціануратів на радіаційному комплексі ІЯД НАН України

Т.В. Ковалінська¹, А.Є. Борзаковський¹, В.І. Сахно¹, О.П. Григор'єва², О.М. Старостенко², К.Г. Гусакова², F. Gouanve³, E. Espuche³, D. Grande⁴, O.M. Файнлейб²

¹Інститут ядерних досліджень НАН України

47, проспект Науки, Київ, 02000, Україна

²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

³Universite Lyon 1, IMP CNRS UMR 5223, Ingenierie des Materiaux Polymeres

15 Boulevard Andre Latarjet, 69622, Villeurbanne, France

⁴Institut de Chimie et des Materiaux Paris-Est, UMR 7182 CNRS – Universite Paris-Est Creteil, Val de

Marne, 2 rue Henri Dunant, BP 28, 94320, Thiais, France

Подані результати експериментів зі створення термостійких трекових ядерних мембран підвищеної міцності з оригінальних вітчизняних полімерних плівок. Описано структуру комплексу радіаційної техніки, створеного в ІЯД НАН України для досліджень технологій ядерних трекових мембран із новітніх полімерних матеріалів групи поліціануратів. Комплекс відповідає основним вимогам щодо вирішення проблеми виробництва, удосконалення та розробки нових типів трекових мембран. На радіаційному комплексі ІЯД НАН України з використанням нових полімерів ІХВС НАН України успішно реалізовано оригінальні методики отримання термостійких нанопористих плівок збільшеної товщини і покращеної міцності, які перспективні для застосування в промисловості. Шляхом бомбардування полімерних плівок пучком α -частинок з енергією 27,2 МеВ отримано зразки нанопористих матеріалів, які цілком відповідають вимогам трекових мембран щодо форми і розмірів пор. Викладено результати досліджень структури отриманих ядерних мембран. Вже перші випробування показали, що нові трекові мембрани з поліціануратів можна застосовувати для фільтрації газів і газорозділення. Доведено, що з плівкових поліціануратів можна виготовляти нанопористі матеріали групи ядерних фільтрів. Як перспектива розвитку технології нанопористих плівок поліціануратів розглянута можливість залучення також і механізму радіаційної полімеризації для отримання фільтруючих матеріалів із заданими фізико-хімічними властивостями і структурою. За результатами експериментів розроблено науково-технічні заходи щодо подальших досліджень, які включають адаптацію радіаційної техніки ІЯД НАН України під виробництво ядерних фільтрів за трековими технологіями, розробку нових структур полімерних матеріалів, подальші пошуки економічно вигідних технологій формування треків та оптимізацію методів сенсibilізації матеріалу в треках фотонами різних енергій.

Ключові слова: трекові мембрани, альфа-частинки, циклотрон, фотонна сенсibilізація, радіаційні технології, поліціанурати, нанопористі матеріали.

Вступ.

Трекові технології нанопористих фільтрувальних матеріалів із нових полімерних плівок вважаються одним з перспективних напрямів прогресу промислового виробництва. Сучасні промислові трекові мембрани з отворами 5–100 нм отримують шляхом опромінення полімерних плівок високоенергетичними

важкими іонами (Кт, Хе тощо). Після цього здійснюється хімічне травлення матеріалу для отримання в області треків цих іонів наскрізних пор. Розроблені промислові методи виробництва широкої гами нанопористих матеріалів. Сучасні промислові трекові мембрани здатні працювати в діапазоні температур від криогенної

до +120 °С і можуть вироблятися з заданими фізичними параметрами (діаметром пор, їх щільністю, функціональністю). Подальший прогрес цієї технології пов'язаний з розширенням діапазону робочих температур і задоволенням зростаючих потреб промисловості в нових мікрофільтраційних процесах виробництва. Постало завдання створення більш термостійких мікрофільтраційних і нанопористих матеріалів підвищеної механічної міцності, хімічностійких, із керованими фізичними властивостями.

На сучасному ринку є ряд нових полімерних матеріалів, придатних для подальшого розвитку технологій ядерних фільтрів – треків наномембран. Полімерні плівки [1] із цих матеріалів вигідно відрізняються від попередніх своїми хімічними і фізичними властивостями. Але їх використання для виготовлення ядерних мембран неможливе без детального дослідження радіаційно-хімічних процесів формування в плівках треків від різних заряджених частинок, пошуку оптимальних методів попередньої обробки підготовлених матеріалів для протравлювання нанопор, інших складових фізико-хімічних процесів виробництва фільтрувальних мембран.

Перспективне виробництво треків мембран із нових термостійких і хімічно стабільних полімерів – поліціануратних сіток (ПЦС) [2], які характеризуються високою адгезією до багатьох металів і скловолокна, низькою діелектричною проникністю та ін. Зважаючи на їхні фізико-хімічні властивості можна очікувати створення новітніх технологій виготовлення промислових виробів, що включатимуть мікрофільтраційні елементи.

Оскільки методика промислового виробництва вказаних матеріалів зі стандартизованими характеристиками не визначена, доцільно повернутися до канонічних методів утворення треків за допомогою α -частинок і скористатися тривалим досвідом та результатами досліджень особливостей процесів взаємодії цих заряджених частинок з органікою, що накопичений в ІЯД НАН України. Потужний циклотрон в ІЯД НАН України, який здатний генерувати потоки α -частинок з енергією 27,2 МеВ, був основою впровадження методів прикладної ядерної фізики в багатьох галузях науки і техніки.

Відомо, що α -частинки активно стимулюють утворення дефектів уздовж усієї траєкторії руху в товщі полімерів і відповідно порушують молекулярну структуру матеріалу. Області взаємодії заряджених частинок з органічними матеріалами (з радіаційної хімії – шпури) утворюють у матеріалі протяжні треки, аж до повного поглинання енергії іонів та їх зупинки. Велика кінетична енергія α -частинок (на відміну, наприклад, від електронів) визначає відносну прямолінійність їх траєкторії в полімерному матеріалі та технологічну привабливість для підвищення якості мембран.

Важливою перевагою цього напрямку прикладної

ядерної фізики є висока проникаюча здатність α -частинок і можливість утворення треків у товстих плівках. Для органічних матеріалів зі щільністю близько 1,3 г/см³ пробіг α -частинок з енергією 27,2 МеВ може перевищувати 400 мкм [3, 4]. Це привабливо для створення фільтраційних нанопористих матеріалів підвищеної міцності на принципах «товстих» мембран (у тому числі і в складі готових виробів). У поєднанні з покращеними характеристиками нових полімерних плівкових матеріалів це може стати перспективним напрямом розвитку сучасних нанопористих матеріалів промислового призначення.

Особливістю технологій формування треків α -частинками є можливість активації матеріалу і утворення наведеної радіоактивності. Свого часу цей ефект став визначальним при створенні технологій ядерних мембран на основі полімерних плівок минулого покоління з лавсану та тефлону. Їх стали виробляти шляхом опромінення плівок важкими іонами (Kr, Xe) з наступним хімічним травленням матеріалу до отримання в області треків цих іонів наскрізних пор. Мала проникаюча здатність важких іонів компенсувалась прискоренням їх до високих енергій на складних спеціалізованих циклотронах [5]. Цей напрям отримав найбільше поширення, бо важкі іони не спричиняють помітних радіаційно-хімічних перетворень органічних матеріалів, а механізм їх дії в основному визначається пошкодженнями структури матеріалу вздовж траєкторії руху важкого іона за рахунок великої кінетичної енергії. Застосування в цьому аспекті більш дешевих α -частинок не досліджувалось.

Причиною утворення наведеної активності при взаємодії α -частинок з атомами полімерів є утворення радіоактивних ізотопів (¹⁷O, ¹⁸F та ін.). Але подальші ґрунтовні дослідження показали, що ці ізотопи мають короткий термін напіврозпаду і вже через кілька діб фактично не реєструються промисловими засобами радіометрії. Технологічним прийомом подолання цієї проблеми є витримання опромінених матеріалів кілька десятків годин до їх розрядження. Це дає змогу оптимістично розглядати перспективу удосконалення методів виробництва ядерних мембран із нових полімерів у напрямі зменшення їх собівартості. Ефективним методом зниження наведеної активності є зменшення щільності потоку α -частинок, що одночасно забезпечує отримання високоякісних структур ядерних мембран.

Важливим фактором сприяння прогресу технологій з α -частинками є використання сучасних полімерів нового покоління, в тому числі щільніших, термостійких, з меншим вмістом елементів, що можуть утворювати активні ізотопи. α -частинки забезпечують виробництво з таких матеріалів товстих та міцніших ядерних мембран і знижують собівартість усього технологічного процесу. А при формуванні прецизійних пучків α -частинок мінімальної розбіжності такі технології підвищують

Таблиця. Технічні характеристики радіаційного комплексу ІЯД НАН України

Параметр	Одиниці вимірів	Значення	Примітки
Енергія α -частинок	МеВ	27,2	
Максимальний струм пучка α -частинок циклотрона	мкА	1	
Діапазон регулювання струму пучка	мкА	0,01–1,00	
Об'єм реакційної камери обробки α -частинками	м ³	0,135	Для напрацювання треків
Вакуум в реакційній камері	Па	10 ⁻³	При напрацюванні треків
Максимальні розміри зразків плівок	мм ²	150x150	У режимі лабораторних досліджень
Максимальна товщина плівок	мкм	250	За щільності менше 1,4 г/см ³
Енергія фотонного випромінювання	МеВ	0,05–4,00	
Об'єм камери сенсibilізації	м ³	2	

ефективність утворення треків та сприяють отриманню рівномірних і паралельних структур мікропор.

З аналізу теорії радіаційної хімії полімерів слідує, що властивий α -частинкам високий внесок іонізуючих факторів у деструкцію матеріалу вздовж треку сприяє інтенсифікації хімічних процесів при травленні [6]. Для контролю за процесом утворення правильних і однорідних пор ефективна додаткова сенсibilізація матеріалу вздовж треків. На наш погляд, її основна мета – зняття надлишкових електричних зарядів, які накопичуються в треках через діелектричні властивості полімерів і які можуть негативно позначитися на процесах хімічного травлення, що потребує додаткових досліджень.

Типовим методом сенсibilізації матеріалу ядерних мембран є обробка ультрафіолетовим випромінюванням. Цей метод ефективний за умови точного вибору довжини хвилі випромінювання та відповідних оптичних характеристик матеріалу, які не перешкоджають проникненню фотонів у внутрішню структуру полімерних плівок. Але нові полімерні матеріали не обов'язково будуть мати такі ж оптичні характеристики як і попередні. Фотони для сенсibilізації оптично щільніших полімерів, особливо для «товстих» плівок, повинні мати вищу проникаючу здатність і більшу енергію. Тому й методики фотонної сенсibilізації нових матеріалів повинні враховувати ці проблеми.

В цій науково-технічній роботі вирішувались проблеми, пов'язані як з радіаційною технікою для сенсibilізації нових матеріалів, так і з новими методами їх опромінення. Раніше автори цієї роботи вперше радіаційним методом отримали пористі плівки з поліціанурату (далі ПЦС) – нового перспективного полімеру, здатного до експлуатації за умов високих температур, вологості та агресивних середовищ [7]. Досліджені пористі зразки гібридних сіток складу ПЦС/полікапролактон (далі ПКЛ) і ПЦС/політетраметиленгліколь (далі ПТМГ), отримані шляхом синтезу *in situ* сітчастого поліціанурату за наявності лінійного ПКЛ або ПТМГ, з наступним бомбардуванням плівкових матеріалів потоком α -частинок і травленням отриманих треків.

Відповідно до класифікації ІЮПАК [8], такі плівки належать до мезопористих плівкових матеріалів. Встановлено, що використання ядерних технологій дає змогу отримувати пористі плівкові матеріали із термостійких сітчастих поліціануратів без істотного руйнування їхньої хімічної структури.

Експериментальна частина.

Техніка експериментів.

Для розробки нових напрямів трекових ядерних мембран в ІЯД НАН України було утворено електрофізичний радіаційний комплекс з широкими експериментальними можливостями. Технічні характеристики комплексу наведено в таблиці.

Метою його створення є поєднання досвіду та унікальних можливостей прикладної ядерної фізики з останніми досягненнями сучасної хімії полімерів для прогресу трекових технологій нанопористих матеріалів.

Експериментальний комплекс (рис. 1) утворено на базі циклотронного прискорювача іонів високих енергій та радіаційної установки з лінійним прискорювачем електронів [9]. На такому комплексі передбачено досліджувати і реалізовувати послідовну (в два етапи)

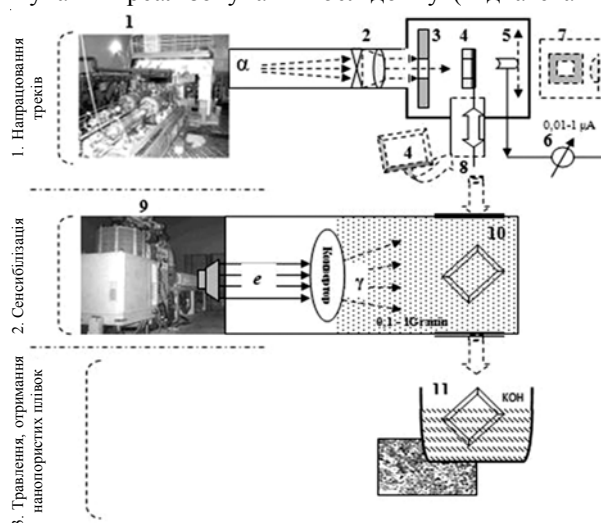


Рис. 1. Схема радіаційного комплексу ІЯД НАН України для досліджень технологій виробництва трекових мембран

технологію отримання ядерних мембран. На першому етапі здійснюється напрацювання треків, на другому – сенсibilізація оброблених іонами плівок перед травленням.

Напрацювання треків.

Для комплексу розроблено методику опромінення зразків плівок великого розміру ($150 \times 150 \text{ мм}^2$), яка ілюструється на верхній частині (1) схеми рис. 1. Опромінення проводили пучком α -частинок з енергією 27,2 МеВ. Середня величина струму пучка 20 нА. Діаметр пучка 10 мм. Сканер пересував зразок у горизонтальній площині зі швидкістю 5 мм/с, величина кроку пересування зразка у вертикальній площині 5 мм. Площа сканування $150 \times 150 \text{ мм}^2$. Щільність α -частинок, які пройшли через зразок, становила $(3 \div 5) \cdot 10^{10}$ част/см².

Після виведення пучка з циклотрона за допомогою іонно-оптичної системи (2) та мідного коліматора (3) формується осесиметричний пучок діаметром 10 мм з нерівномірністю в перерізі близько 20 %, який подається у камеру опромінювання. Відстань від коліматора до зразка 30 мм. Зазвичай, сила струму пучка α -частинок обмежується до 20–30 нА, що вибрано для уникнення небажаних супутніх ефектів від нагрівання матеріалу. Коліматор ізольовано від корпусу камери і одночасно використовується для контролю стабільності пучка.

На протилежному боці камери опромінення встановлено датчик пучка – циліндр Фарадея (5), підключений до системи вимірювань (6). За його допомогою здійснюється попереднє сканування площини опромінення та реєструється інтенсивність пучка, що проходить через плівку. Операції вимірювання спрямовані на отримання рівномірного розподілу α -частинок по площині зразка, як це показано на вкладці (7). Кількість α -частинок, що пройшли через плівку, визначаються за показаннями струму пучка після зразка.

Фотонна сенсibilізація.

Для фотонної сенсibilізації в радіаційному комплексі ІЯД НАН України передбачено джерело фотонів (9) з верхньою межею енергії 4–5 МеВ і нижньою 80–150 кеВ (рис. 1). Фотони формуються шляхом конверсії енергії мегавольтних електронів від лінійного прискорювача 5 МеВ [9] на важкій мішені у гальмівне фотонне випромінювання. Поле фотонів з широким енергетичним спектром і високою проникаючою здатністю утворюється в реакційній камері (10) після конвертора. А використання гальмівного принципу генерації фотонів при конверсії електронного пучка забезпечує можливість плавного регулювання фотонного поля в широкому діапазоні енергії та інтенсивності.

Методи досліджень.

Експериментальні роботи проводили з новими плівками ПЦС, синтезованими в Інституті хімії високомолекулярних сполук НАН України. Плівки вироблено з індивідуального диціанового етеру бісфенолу Е (ДЦБЕ), або бісфенолу А (ДЦБА), або модифікованого

поліокситетраметиленгліколем (ПТМГ) [10], чи полікапролактоном (ПКЛ) [11, 12], або поліуретаном (ПУ) [13]. Випробування на різних видах ПЦС пов'язане з необхідністю вирішити основну проблему нових полімерних плівок – відсутність технології отримання з них надтонких плівок великої площі, що пов'язано зі складністю нормування товщини плівок. Надані для випробування зразки мали різну товщину, але не тонше 50 мкм у формі листів розміром до $150 \times 150 \text{ мм}^2$. Для зручності перших експериментів надані зразки плівки встановлювали у металеві рамки (4). Напрацювання треків здійснювали в вакуумі за тиску близько 10^{-3} Па в спеціальній реакційній камері з об'ємом близько $0,2 \text{ м}^3$ на іонопроводі циклотрона. З цією метою рамки через вакуумний шлюз (8) подавали в камеру під опромінення пучком α -частинок. Габарити рамки обмежують поле плівки і сприяють утворенню чіткої межі опроміненої області зразка. Її конструкція ізольована від корпусу. Якщо зразок плівки «товстий» і повністю поглинає пучок α -частинок, то така конструкція (мішень) є сенсором струму опромінення. Рамка зі зразком кріпиться до штанги механіки з електроприводом і може дистанційно переміщуватися в камеру під опромінення.

Після опромінення α -частинками зразки через вакуумний шлюз (8) видаляли з реакційної камери циклотрона і передавали на сенсibilізацію в реакційну камеру (10) джерела фотонного випромінювання (9). Процес сенсibilізації відбувався в атмосфері нерегульованої вологості за нормальної температури. Після завершення сенсibilізації зразки передавали на хімічне травлення (11).

Результати досліджень та їх обговорення.

На комплексі в ІЯД НАН України успішно здійснена реалізація трекової технології пористих плівок з поліціануратів. Отримано напористі матеріали з нових полімерів (рис. 2), які цілком відповідають вимогам трекових мембран щодо форми і розмірів пор. Хоча до перших зразків поки що є питання рівномірності розподілу та стабільності геометрії нанопор (рис. 3).

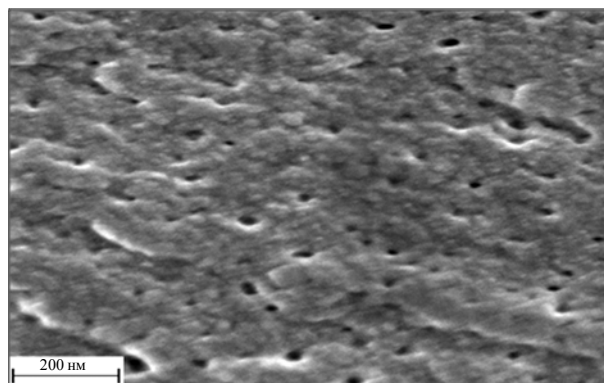


Рис. 2. СЕМ мікрофотографії зразка ядерної мембрани з поліціанурату

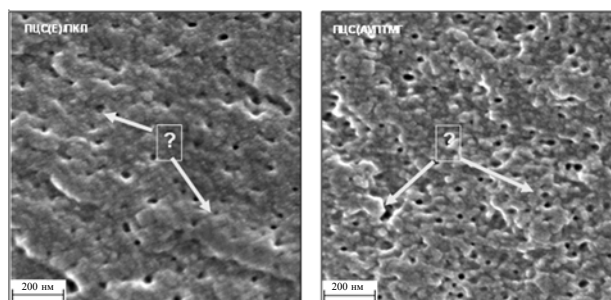


Рис. 3. СЕМ мікрофотографії геометрії пор в отриманих ядерних мембранах

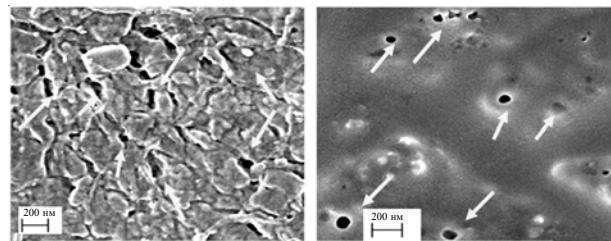


Рис. 4. Ефективність фотонної сенсibiлізації

Морфологію зразків вивчали методом сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) за допомогою мікроскопа LEO 1530 (Японія). При цьому на поверхню відколу зразка (зразок розколювали в рідкому азоті) наносили шар Pd/Au товщиною 4 нм за допомогою “Cressington 208 HR sputter-coater”.

Отримані докази ефективності сенсibiлізації фотонами високих енергій. Ілюстрацією є фото СЕМ (рис. 4). Результати свідчать, що сенсibiлізація сильно впливає на геометрію порових отворів. Сенсibiлізовані зразки мають більш однорідну структуру і чітко виражений розподіл пор на поверхні, тоді як несенсибілізовані зразки мали різний розмір пор. Необхідно старанно встановлювати потрібну дозу опромінювання для фотонної сенсibiлізації матеріалу кожного типу. Важливі переваги нової технології – на відміну від ультрафіолетової сенсibiлізації немає необхідності контролю за спектром випромінювання, а сенсibiлізація інтенсивним γ -випромінюванням за рахунок його більш високої проникаючої й іонізуючої здатності відбувається майже в 100 разів швидше. За результатами досліджень встановлено, що це значною мірою визначається фізико-механічними властивостями зразків з ПЦС, рівномірністю їхньої структури.

На наш погляд, у перших експериментах був недостатньо рівномірний розподіл потоку α -частинок. Це характерно для способу напрацювання треків статичним пучком. Властивий циклотронам емітанс пучка не дає змоги отримувати потоки частинок із паралельними траєкторіями руху, як, наприклад на тандемних прискорювачах. Є питання і до технології виробництва плівок з ПЦС. Вже перші випробування показали, що нові трекові мембрани з ПЦС, попри всі вищезгадані проблеми, навіть зараз можна успішно застосовувати

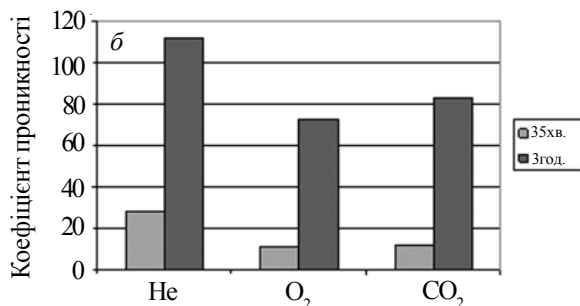
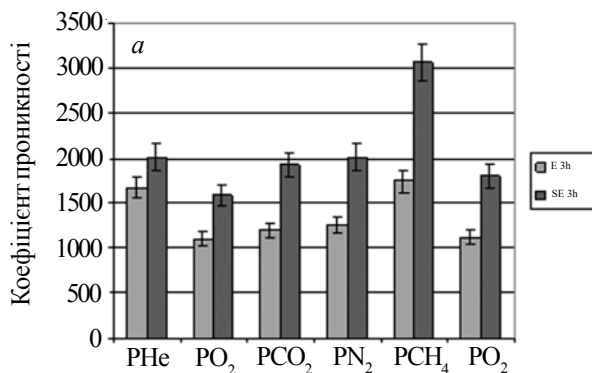


Рис. 5. Результати випробувань зразків нанопористих ПЦС мембран на газопроникність: *a* – поліціанурат/поліуретан (E 3h–травлення 3 години, SE-3h травлення 3 години + сенсibiлізація); *б* – поліціанурат/політетраметиленгліколь (травлення 35 хв. або 3 год.)

для фільтрації газів. На рис. 5 наведені результати випробування нових нанопористих плівок для розділення газів. Встановлено, що додаткова сенсibiлізація γ -променями (рис. 5а), або подовження часу хімічного травлення (рис. 5б) забезпечують підвищення газопроникності отриманих мембран. Результати оптимістичні й свідчать, що уже на цьому етапі створено нові термостійкі технологічні матеріали, придатні для застосування в промисловості. Встановлено, що сенсibiлізація товстих плівок високоенергетичними фотонами дає можливість успішно виробляти з ПЦС нанопористі плівки збільшеної товщини і підвищеної міцності.

Висновки.

Визначено перспективу подальшого удосконалення техніки і технології створення термостійких трекових мембран. Крім подальшого удосконалення технології полімерів слід відшукати шляхи динамічного опромінення зарядженими частинками, наприклад, скануванням пучка по поверхні матеріалу. Також необхідно знайти шляхи опромінення не у вакуумі, а в атмосфері. Це істотно підвищило б динаміку хімічних процесів на внутрішніх поверхнях при утворенні треків, як це рекомендує радіаційна хімія полімерів [5]. А для подальшого розвитку технології плівок ПЦС доцільно скористатися механізмами радіаційної полімеризації, які, як свідчить попередній досвід радіаційної хімії, надають можливості отримувати матеріали з заданими фізико-хімічними властивостями і структурою.



Рис. 6. Технологічний процес розробки технології треккових мембран з поліціануратів

Радіація забезпечує утворення розгалужених полімерних сіток при одночасному зменшенні товщини матеріалу. Створений в ІЯД НАН України радіаційний комплекс на практиці довів можливість успішного здійснення технології отримання треккових мембран.

З урахуванням результатів даних досліджень була визначена методика створення термостійких треккових мембран підвищеної міцності з поліціануратів з подальшою їх електрофізичною обробкою. Такий технологічний процес наведено на рис. 6.

Він розрахований на радіаційний комплекс ІЯД НАН України та технологію виробництва ПЦС в ІХВС НАН України. Для отримання високоякісних нанопористих матеріалів з ПЦС, здатних конкурувати на

ринку фільтраційних матеріалів, в ІЯД в обсязі програми Українсько-французької асоційованої лабораторії ЛІА «ПОЛІНАНОПОР» заплановані такі науково-технічні заходи:

- адаптація ядерної техніки ІЯД НАН України під нові дослідження;
- дослідження та розробка технічних вимог до структури і параметрів полімерних матеріалів для розвитку треккових технологій;
- пошуки оптимальних технологій формування треків у нових полімерах;
- дослідження і розробка оптимальних методів фотонної сенсibiлізації опромінених полімерів.

За своїми можливостями ядерний експериментальний комплекс ІЯД НАН України, що складається з унікальних ядерних і радіаційних установок різного типу, поки що не має аналогів в Європі, відповідає основним вимогам щодо вирішення проблеми виробництва, удосконалення та розробки треккових мембран нових типів. Цей комплекс надає можливості проведення ґрунтовних фундаментальних і прикладних досліджень та випробувань для різних напрямів науки і техніки.

Робота була виконана за фінансової підтримки НАН України і CNRS (Франція) в межах об'єднаної французько-української лабораторії нанопористих термостабільних полімерних матеріалів ЛІА «ПОЛІНАНОПОР».

Література

1. Fainleib O.M., Grigoryeva, Gusakova, Danylenko I.Yu., Sakhno V.I., Zelinsky A.G., Grande D. Method of producing of polycyanurate. Ukrainian Patent 50519, June 10, 2010.
2. Thermostable Polycyanurates. Synthesis, Modification, Structure and Properties. A. Fainleib (Ed.), USA, New York: Nova Science Publisher, 2011. ISBN: 978-1-60876-907-0.
3. Pucherov N.N., Borzakovskyi A.E., Romanovskyi S.V. Tablitsy probegov zaryazhennyh chastits s energyey do 8 MeV. Kiev: Nauk dumka, 1977: 314.
4. Chesnokova T.D., Pucherov N.N., Borzakovskyi A.E. Tormozhenie protonov I alfa-chastits v slozhnyh veshchestvah. Preprint of Institute of Nuclear Research of the NASU KIYAI-81-13. Kiev, 1981: 32.
5. Gikal B.N., Bekhterev V.V., Bogomolov S.L. Project of the DC-60 cyclotron with smoothly ion energy variation for research center at L.N. Gumilev Euroasia State University in Astana (Kazakhstan). In book: Cyclotrons and their applications. Eds.: Goto, Akira, Yano Yasushige. Proceedings of the 17th International Conference, Tokyo, Japan, 18-22 Oct., 2004: 707.
6. Ivanov V.S. Radiatsionnaya khimiya polimerov. L.: Khimiya, 1988: 320. ISBN: 5724500043, 9785724500043.
7. Fainleib O.M., Grigoryeva O.P., Gusakova K.G., Sakhno V.I., Zelinsky A.G., Grande D. Novel nanoporous thermostable polycyanurates for track membranes. Physics and Chemistry of Solid State, 2009, **10**, no. 3: 692-696.
8. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). Pure. Appl. Chem., 1985, **57**, no. 4: 603-619.
9. Ostapenko I., Kovalinska T., Sakhno V. Proekt udoskonalenogo doslidnytskogo radiatsiyynogo kompleksu IYaDNAN Ukrainy. Atomnaya energiya, 2003, **94**, no. 2: 163-166.
10. Fainleib A.M., Grigoryeva O.P., Hourston D.J. Structure-Properties Relationships for Bisphenol A Polycyanurate Network Modified with Polyoxytetramethylene Glycol. Int. J. Polym. Mat., 2002, **51**, no. 1-2: 57-75. <https://doi.org/10.1080/00914030213025>
11. Fainleib A., Grigoryeva O., Garda M. R., Saiter J. M., Laupretre F., Lorthioir C., Grande D. Synthesis and Characterization of Polycyanurate Networks Modified by Oligo(ϵ -caprolactone) as Precursors of Porous Thermosets.

J. Appl. Polym. Sci., 2007, **106**: 3929-3938. <https://doi.org/10.1002/app.27039>

12. Grande D., Grigoryeva O., Fainleib A., Gusakova K., Lorthioir C. Porous thermosets via hydrolytic degradation of poly(ϵ -caprolactone) fragments in cyanurate-based hybrid networks. *Eur. Polym. J.*, 2008, **44**: 3588-3598.

<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.08.041>

13. Fainleib A.M., Novikova T.I., Shantalii T.A., Sergeeva L.M. Kinetic of formation of semi-interpenetrating polymer networks based on crosslinked polycyanurate and linear polyurethane. *Vysokomol. Soed., B*, 1992, **33**, no. 4: 60-67.

Надійшла до редакції 16 травня 2019 р.

Исследование перспектив создания трековых мембран из полициануратов на радиационном комплексе ИЯИ НАН Украины

*T. V. Kovalinskaya*¹, *A. E. Borzakovskiy*¹, *B. И. Сахно*¹, *О. П. Григорьева*², *О. М. Старостенко*², *К. Г. Гусакова*², *F. Gouanve*³, *E. Espuche*³, *D. Grande*⁴, *A. M. Файнлейб*²

¹Институт ядерных исследований НАН Украины
47, проспект Науки, Киев, 02000, Украина

²Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

³Universite Lyon 1, IMP CNRS UMR 5223, Ingenierie des Materiaux Polymeres
15 Boulevard Andre Latarjet, 69622, Villeurbanne, France

⁴Institut de Chimie et des Materiaux Paris-Est, UMR 7182 CNRS – Universite Paris-Est Creteil, Val de Marne, 2 rue Henri Dunant, BP 28, 94320, Thiais, France

Приведены результаты экспериментов по созданию термостойких трековых ядерных мембран повышенной прочности из оригинальных отечественных полимерных пленок. Описана структура комплекса радиационной техники, созданной в ИЯИ НАН Украины для исследований технологий ядерных трековых мембран из новейших полимерных материалов группы полициануратов. Комплекс отвечает основным требованиям решения проблем производства, совершенствования и разработки новых типов трековых мембран. На радиационном комплексе ИЯИ НАН Украины с использованием новых полимеров ИХВС НАН Украины успешно реализованы оригинальные методики получения термостойких нанопористых пленок увеличенной толщины и повышенной прочности, перспективные для использования в промышленности. Путем бомбардирования полимерных пленок пучком α -частиц с энергией 27,2 МэВ изготовлены первые образцы нанопористых материалов, полностью отвечающие требованиям трековых мембран в отношении формы и размеров пор. Изложены результаты исследований структуры полученных ядерных мембран. Уже первые испытания показали, что трековые мембраны из полициануратов можно использовать для фильтрации газов и газоразделения. Приведены результаты испытаний полученных нанопористых пленок для разделения газов. Экспериментально доказано, что из пленочных полициануратов можно производить нанопористые материалы группы ядерных фильтров. Как перспектива развития технологий производства нанопористых пленок из полициануратов рассматривается возможность привлечения механизмов радиационной полимеризации для получения фильтровальных материалов с заданными физико-химическими свойствами и структурой. По результатам первых экспериментов разработан комплекс научно-технических мероприятий организации дальнейших исследований. Он включает адаптацию радиационной техники ИЯИ НАН Украины к производству ядерных фильтров по трековым технологиям, разработку новых структур полимерных материалов, дальнейшие поиски экономически выгодных технологий формирования треков, оптимизации методов сенсбилизации материала в треках фотонами разных энергий.

Ключевые слова: трековые мембраны, альфа-частицы, циклотрон, фотонная сенсбилизация, радиационные технологии, полицианураты, нанопористые материалы.

Study of prospects of creating track membranes from polycyanurates on the radiation complex of INR of NAS of Ukraine

T.V. Kovalinska¹, A.E. Borzakovskiy¹, V.I. Sakhno¹, O.P. Grigoryeva², O.M. Starostenko², K.G. Gusakova², F. Gouanve³, E. Espuche³, D. Grande⁴, A. M. Fainleib²

¹Institute for Nuclear Research NAS of Ukraine
47, prospect Nauky, Kyiv 02000, Ukraine

²Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shose, Kyiv 02160, Ukraine

³Universite Lyon 1, IMP CNRS UMR 5223, Ingenierie des Materiaux Polymeres
15 Boulevard Andre Latarjet, 69622, Villeurbanne, France

⁴Institut de Chimie et des Materiaux Paris-Est, UMR 7182 CNRS – Universite Paris-Est Creteil, Val de Marne, 2 rue Henri Dunant, BP 28, 94320, Thiais, France

The results of the experiments on the creation of heat-resistant track nuclear membranes of increased strength from original domestic polymer films are discussed. The structure of the radiation technology complex created at the Institute for Nuclear Research of the National Academy of Sciences of Ukraine (INR) for the study of technology of nuclear track membrane from the newest polymeric materials of the polycyanurate group is described. The complex meets the basic requirements for solving the problems of production, improvement and development of new types of track membranes. At the radiation complex of the INR the original methods of producing heat-resistant nanoporous films of increased thickness and strength the newest polymers of Institute of Macromolecular Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine (IMC), promising for use in industry, have been successfully implemented. By bombing of polymer films by α -particles with energy of 27,2 MeV the first samples of nanoporous materials, which fully meet the requirements of track membranes in terms of shape and pore size have been produced. The results of study of the structure of the nuclear membranes obtained are presented. The first tests have shown that polycyanurate track membranes can be used for filtration of gases. The results of testing the nanoporous films obtained for gas separation are presented from as well. It has been experimentally proven that it is possible to produce nanoporous materials of the nuclear filter group from the film polycyanurates. As the prospect of progress in the technology of nanoporous films from polycyanurates, the possibility of involvement of radiation polymerization mechanisms to obtain filter materials with desired physicochemical properties and structure is considered. Following the results of the first experiments, a complex of scientific and technical measures for the organization of further research was developed. It includes the adaptation of the radiation technology of the INR for production of nuclear filters using track technologies, the development of new structures of polymeric materials, further searches for economically advantageous track formation technologies, optimization of material sensitization methods in tracks by photons of different energies.

Keywords: track membranes, alpha particles, cyclotron, photon sensitization, radiation technologies, polycyanurates, nanoporous materials.