

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **041724**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.11.28

(51) Int. Cl. **G01N 21/17** (2006.01)
G01N 15/08 (2006.01)

(21) Номер заявки
201900571

(22) Дата подачи заявки
2019.11.06

(54) СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ IN SITU ДОЗЫ ОБЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК ТЯЖЕЛЫМИ ЗАРЯЖЕННЫМИ ИОНАМИ

(43) 2021.05.31

(96) KZ2019/081 (KZ) 2019.11.06

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ЗДОРОВЕЦ МАКСИМ
ВЛАДИМИРОВИЧ; ТУЛЕУШЕВ
АДИЛ ЖИАНШАХОВИЧ (KZ)**

(56) SEVERIN D. и др. Degradation of polyimide under irradiation with swift heavy ions. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2005, т. 236, № 1-4, сс. 456-460, DOI: 10.1016/j.nimb.2005.04.019
RU-C1-2107279
BY-C1-7373
WO-A1-2005095932

(72) Изобретатель:
**Тулеушев Адил Жианшахович,
Здоровец Максим Владимирович (KZ)**

(57) Изобретение относится к области изготовления мембранных фильтров на основе трековых мембран, используемых для очистки питьевой воды, в медицине для фильтрации плазмы крови и биологических жидкостей, для фильтрации воздуха в помещениях с особо чистыми условиями и других областях. Способ определения in situ дозы облучения полимерных пленок тяжелыми заряженными ионами включает облучение полимерных пленок пучком ускоренных частиц и обработку сигналов, связанных с образованными в облученной пленке латентными треками путем измерения величин интегрального пропускания света непосредственно до и после облучения, при этом извлекают из сравнения величин сигналов пропускания до и после облучения разностный сигнал интегрального поглощения света, связанный только с величиной, рассеянной в облучаемой пленке тяжелыми заряженными ионами энергии, и по его величине судят о дозе облучения полимерной пленки тяжелыми заряженными ионами. Технический результат изобретения заключается в возможности определения in situ дозы облучения полимерных пленок пучком ускоренных на циклотроне тяжелых заряженных ионов.

B1**041724****041724****B1**

Изобретение относится к области изготовления мембранных фильтров на основе трековых мембран, используемых для очистки питьевой воды, в медицине для фильтрации плазмы крови и биологических жидкостей, для фильтрации воздуха в помещениях с особо чистыми условиями и других областях.

Известен способ визуализации треков в трековых мембранах согласно патенту США № 3373683, (Patent US № 3373683 C1.101-129, filed Oct. 20, 1966, Patented 19.03.1968), включающий облучение листового материала потоком заряженных ионов, травление треков, заполнение протравленных пор метящей жидкостью и визуализацию протравленных треков путем совмещения поверхности протравленного листового материала с поверхностью абсорбирующего материала, на которой формируются отпечатки протравленных треков.

Недостатком известного способа является определение числа пор и плотности перфорации после изготовления трековой мембраны, что исключает корректировку технологического процесса *in situ*.

Известен способ определения плотности перфорации пленочных полимерных материалов согласно патенту Республики Казахстан № 24459 МПК G01N 15/08 (опубл. 15.08.2011), включающий облучение пленочных материалов пучком ускоренных частиц для формирования латентных треков в облучаемой пленке и обработку сигналов, связанных с порами, при этом предварительно или во время пропускания пучка через пленку облучают металлическую мишень с теми же энергетическими характеристиками, что и пленка, которую размещают в поле сканирования пленки пучком ускоренных частиц, при этом мишень совмещают с детектором характеристического излучения, которое преобразуют в электрические сигналы, и по количеству ускоренных частиц, попавших на металлическую мишень, судят о количестве потенциальных отверстий фильтра и о плотности перфорации. Химическим травлением латентные треки, образованные в пленке при прохождении тяжелых заряженных ионов, в соответствующем типу полимера травящем растворе преобразуют в поры необходимого профиля и размера.

Данный способ реализован при облучении полимерных пленок тяжелыми ускоренными ионами на ускорителе ДЦ-60 в г. Нур-Султан Республики Казахстан.

Недостатком известного способа является то, что при определении числа ускоренных частиц, попавших на металлическую мишень, последняя перекрывает собой поток ускоренных частиц, что делает невозможным облучение пленочного материала при проведении измерения и исключает корректировку технологического процесса *in situ*.

Известен способ определения плотности перфорации ядерных мембран согласно патенту Республики Казахстан № 28050 МПК G01N 15/08 (опубл. 25.12.2013), включающий облучение пленочных материалов пучком ускоренных частиц для формирования латентных треков в облучаемой пленке и обработку сигналов, связанных с порами, в котором плотность перфорации определяют предварительно или во время облучения полимерной пленки путем облучения пучком ускоренных частиц металлической мишени, совмещенной с детектором характеристического излучения (в заданном диапазоне энергий) за мишенью, перемещаемой в поле сканирования пучка на его пути к полимерной пленке при остановке перемещения пленки. Данный способ также был реализован на ускорителе ДЦ-60 в г. Нур-Султан Республики Казахстан.

Недостатком известного способа является то, что при определении числа ускоренных частиц, попавших на металлическую мишень, последняя перекрывает собой поток ускоренных частиц, что делает невозможным облучение пленочного материала при проведении измерения и исключает корректировку технологического процесса *in situ*.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к заявляемому является способ спектрофотометрического определения дозы облучения полимерных пленок, описанный на стр. 457-458 журнала "Nuclear Instruments and Methods in Physics Research" т. В 236 (2005) в разделе 3.2 статьи D. Severin, W. Ensinger, R. Neumann, C. Trautmann, G. Walter, I. Alig, S. Dudkin "Degradation of polyimide under irradiation with swift heavy ions". Способ включает облучение полимерной пленки пучком ускоренных на циклотроне тяжелых заряженных ионов и обработку сигналов, связанных с образованными в облученной пленке латентными треками, предшествующими порам, при этом выделение сигналов, связанных с латентными треками и, соответственно, с дозой облучения, осуществляют путем измерения пропускания света через пленку до и после облучения. Согласно прототипу осуществляют измерение спектральной зависимости пропускания света облученной полимерной пленки, дифференцируют полученную зависимость пропускания света по длине волны проходящего света, определяют положение максимума изменения пропускания на оси длин волн и по изменению положения максимума судят о дозе облучения полимерной пленки тяжелыми заряженными ионами.

Способ принят за прототип изобретения.

Применение данного способа для определения величины дозы облучения пленок полиэтилентерефталата описано, например, на стр. 6-7 в журнале "Nature Communications" (2018) 9:569, DOI: 10.1038/s41467-018-02941-6, в статье "Ultrafast ion sieving using nanoporous polymeric membranes" Pengfei Wang, Mao Wang, Feng Liu, Siyuan Ding, Xue Wang, Guanghua Du, Jie Liu, Pavel Apel, Patrick Kluth, Christina Trautmann & Yugang Wang. Данный способ определения величины дозы облучения пленок полиэтилентерефталата также реализован на ускорителе ДЦ-60 в г. Нур-Султан Республики Казахстан.

Недостатком известного способа является то, что для определения положения максимумов измене-

ния величины пропускания света на оси длин волн света требуется съемка спектральной функции пропускания для облученных пленок с использованием спектрометрического прибора, что сопряжено с затратами времени, в связи с чем данный способ не может быть использован для корректировки технологического процесса *in situ*.

В основу настоящего изобретения положена задача определения *in situ* дозы облучения полимерных пленок тяжелыми заряженными ионами на циклотроне для обеспечения корректировки технологического процесса производства ядерных мембран без остановки процесса облучения полимерной пленки.

Поставленная задача решена следующим образом.

Полимерную пленку облучают пучком ускоренных на циклотроне тяжелых заряженных ионов и в процессе облучения проводят обработку сигналов, связанных с образованными в облученной пленке латентными треками путем измерения величин интегрального пропускания света непосредственно до и после облучения, извлекают из сравнения величин сигналов пропускания до и после облучения разностный сигнал интегрального поглощения света, связанный только с величиной, рассеянной в облучаемой пленке тяжелыми заряженными ионами энергии, и по его величине судят о дозе облучения полимерной пленки тяжелыми заряженными ионами.

Интегральное поглощение света в облученной пленке определяют из измерения изменения интенсивности прошедшего через нее светового потока от источников света до и после облучения тяжелыми заряженными ионами, что выполнимо непосредственно в процессе облучения без остановки движения облучаемых полимерных пленок. Данное измерение по сравнению с прототипом не требует измерения спектральной зависимости пропускания света, связанного с остановкой облучения и с затратами дополнительного времени на проведение измерения, что и обеспечивает решение заявленной задачи определения *in situ* дозы облучения полимерных пленок тяжелыми заряженными ионами.

Пример. Для подтверждения решения заявленной задачи на ускорителе тяжелых ионов ДЦ-60 в г. Нур-Султан Республики Казахстан было проведено облучение пленки полиэтилентерефталата торговой марки Hostaphan® RNK-12 производства фирмы "Mitsubishi polyester film" (Германия) номинальной толщиной 12 мкм потоками ионов Ar^{+8} и Kr^{+15} с удельной энергией 1,75 МэВ/а.е.м. до доз $4,5 \times 10^4 \text{ см}^{-2}$, $6 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$ и $5 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$ для ионов Ar^{+8} и $1,6 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$, $3,2 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ и $6,5 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ для ионов Kr^{+15} . Калибровочное определение доз облучения было проведено путем прямого подсчета при помощи электронного микроскопа Jeol 7500F (Япония) количества следов треков на поверхности образцов пленки, обработанных путем травления в 6М растворе NaOH в течение 3 мин при 80°C с последующей промывкой и сушкой. Для образцов облученных пленок также были проведены определения доз облучения по способу-прототипу и заявленному способу. Для этого с использованием спектрометра Specord-250 BU фирмы Jena Analytic (Германия) были измерены спектральные зависимости пропускания света T в исходном и облученных образцах в интервале длин волн света λ от 290 до 750 нм с разрешением 1 нм. Измеренные зависимости приведены на фиг. 1а и 1б, и на их основании в идентичных условиях было проведено определение доз облучения по способу-прототипу в сравнении с заявленным способом.

Определение доз облучения по способу-прототипу.

Согласно прототипу было выполнено дифференцирование спектральных зависимостей пропускания света T через облученные и необлученный образцы, приведенные на фиг. 1а и 1б, по длине волны света λ . Графики полученных производных $dT/d\lambda$ в зависимости от длины волны света λ приведены на фиг. 2а-2ж. По графикам на фиг. 2а-2ж были определены положения максимумов производных $(dT/d\lambda)_{\max}$ для исходного образца и образцов, облученных ионами Ar^{+8} и Kr^{+15} . На фиг. 3 приведен результат определения доз по способу-прототипу.

Из фиг. 2 и 3 видно, что разрешение в 1 нм является недостаточным для определения доз для всех образцов, облученных ионами Kr^{+15} и для дозы $4,5 \times 10^{10}$ при облучении пленки ионами Ar^{+8} по сравнению с необлученным образцом. Повышение уровня разрешения при съемке спектральных зависимостей для данных уровней облучения сопряжено с ростом затрат времени и также с неизбежной остановкой процесса облучения пленки, что подтверждает невозможность применения способа-прототипа для измерения дозы облучения тяжелыми заряженными ионами *in situ*.

Определение доз облучения по заявленному способу.

Согласно заявленного способа из сравнения зависимостей пропускания T от длины волны света λ на фиг. 1а и 1б были извлечены разностные сигналы добавочного поглощения света S для каждого типа ионов и доз облучения, связанные только с величиной энергии, рассеянной в облучаемой пленке тяжелыми заряженными ионами. На фиг. 4а и 4б приведены графики полученных сигналов добавочного поглощения. Из полученных зависимостей были извлечены величины площадей фигур под линиями соответствующих спектральных зависимостей пропускания света T от длины волны света λ , численно равные значениям интегрального поглощения света S_{int} . Значения величин интегрального поглощения S_{int} для каждого иона были поставлены в соответствие значениям логарифмов доз облучения N , определенных из калибровочных измерений.

На фиг. 5 приведены графики зависимостей логарифмов доз облучения $\ln N$ от величин интегрального поглощения S_{int} для всех исследованных образцов. Калибровочные значения логарифмов доз $\ln N$

находятся в линейной зависимости от значений добавочного интегрального поглощения S_{int} , вызванного облучением полимерной пленки тяжелыми заряженными ионами, при этом для определения величины интегрального поглощения S_{int} не требуется проведения спектрометрических измерений пропускания света облученной пленкой, поскольку измерению подлежит только общее добавочное поглощение света S_{int} облученной тяжелыми заряженными ионами пленки. Значение величины интегрального поглощения S_{int} дает основание для суждения о значении величины дозы облучения N , что подтверждает достижение заявленной задачи.

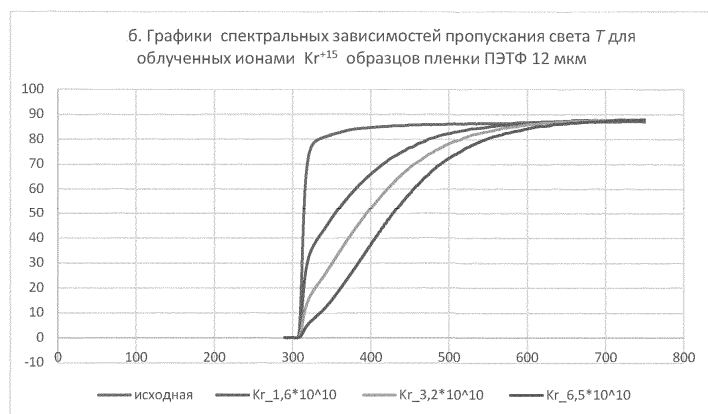
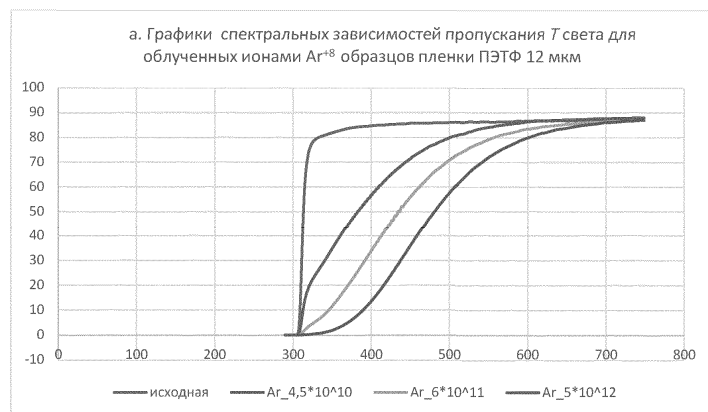
Измерение значения интегрального поглощения S_{int} света облученной тяжелыми заряженными ионами пленки может быть проведено при использовании источников света и фотоприемников, имеющих, соответственно, сплошной спектр излучения и полосу чувствительности, соответствующие области, в которой имеется разностный сигнал между пропусканием света пленкой до и после облучения. Для случая, приведенного в примере, разностный сигнал добавочного поглощения наблюдается в диапазоне длин волн 300-700 нм. Источником света со сплошным спектром в диапазоне от 300 до 700 нм может быть, например, сумма ламп накаливания с вольфрамовой нитью и дейтериевой лампы, дающие согласно литературному источнику Барковский В.Ф., Городищева Т.Б., Топорова Н.Б. Основы физико-химических методов анализа. М., Высшая школа. 1983, с. 34; световое излучение со сплошным спектром в диапазоне 340-1100 нм и 186-340 нм соответственно, что перекрывает необходимый диапазон волн света для измерения интегрального поглощения в приведенном в примере случае и подтверждает техническую достижимость исполнения источника света с требуемыми характеристиками. Интенсивность прошедшего через пленку света до и после зоны облучения может быть измерена любым приемником света с соответствующей полосой спектральной чувствительности, например кремниевым фотодиодом S1337-1010BR фирмы Hamamatsu, который согласно каталогу <http://hamamatsu.ru/media/index/type=catalog&id=106> имеет полосу чувствительности 200-1100 нм, что перекрывает необходимый диапазон регистрации длин волн света для приведенного в примере случая и подтверждает техническую достижимость исполнения приемника света с требуемыми характеристиками.

Таким образом, пример реализации способа подтверждает возможность определения *in situ* дозы облучения полимерных пленок тяжелыми заряженными ионами, что является техническим результатом заявленного способа.

Изобретение позволяет осуществить обратную связь результата облучения полимерной пленки тяжелыми заряженными ионами с режимом работы циклотрона, осуществить корректировку технологического процесса производства ядерных мембран без остановки процесса облучения полимерной пленки *in situ* и повысить степень однородности уровня облучения полимерной пленки.

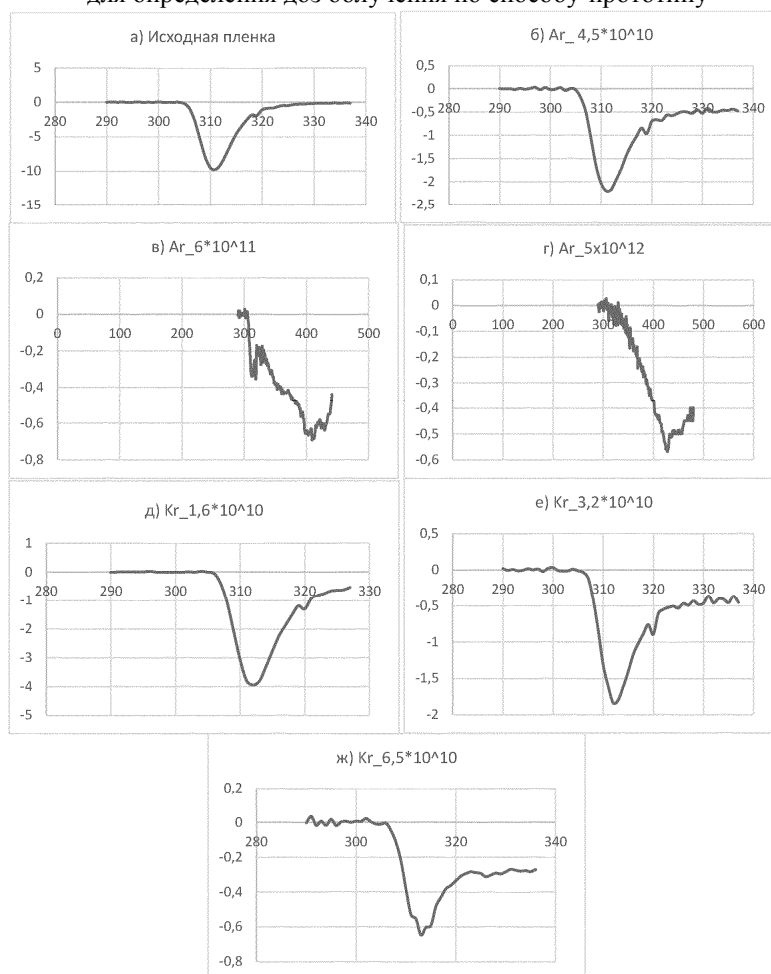
ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ определения *in situ* дозы облучения полимерных пленок тяжелыми заряженными ионами, включающий облучение полимерной пленки пучком ускоренных на циклотроне тяжелых заряженных ионов и обработку сигналов, связанных с образованными в облученной пленке латентными треками, при этом выделение сигналов, связанных с дозой облучения, осуществляют путем измерения величин интегрального пропускания света до и после облучения, извлекают из сравнения величин сигналов пропускания до и после облучения разностный сигнал интегрального поглощения света облученной полимерной пленкой и по его величине судят о дозе облучения полимерной пленки тяжелыми заряженными ионами.

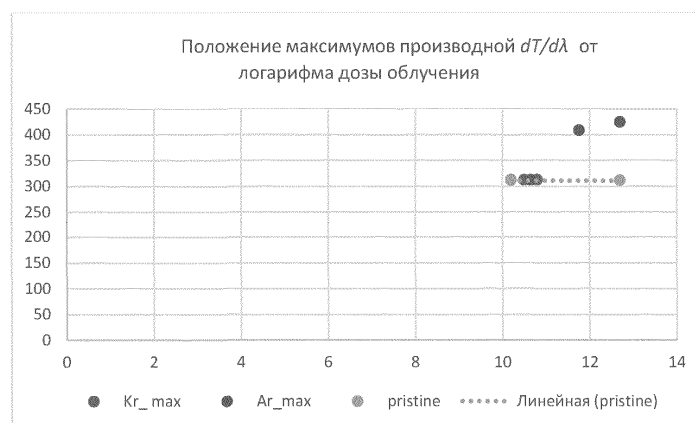


Фиг. 1а-б

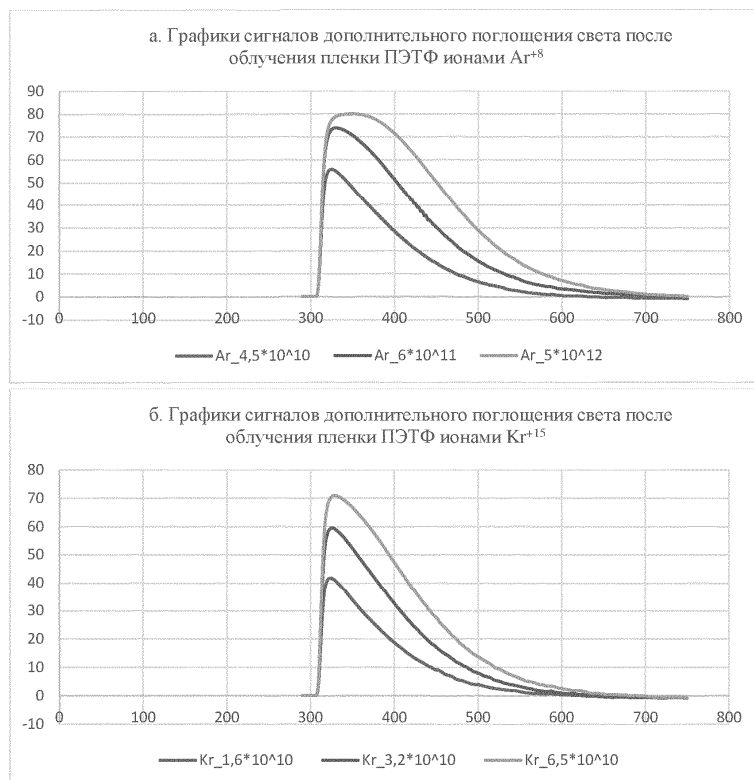
Графики производных спектральных зависимостей пропускания света $dT/d\lambda$ для определения доз облучения по способу-прототипу



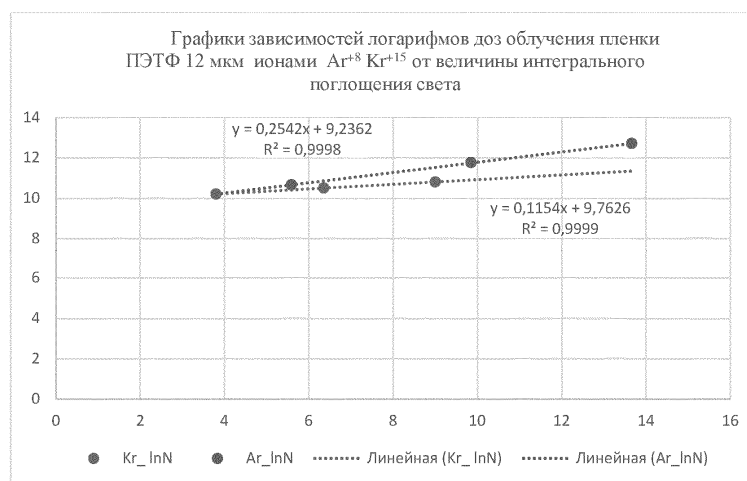
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4а-б



Фиг. 5



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2