

# 核微孔过滤器的生产、特性和应用

朱天成 袁大庆 朱伟民 施庆瑜 赵崇德 王 静

(中国原子能科学研究院 北京 102413)

**摘 要** 核微孔过滤器是利用重离子辐照高分子材料后经化学蚀刻而制成的新型过滤介质,它具有真实的孔径和高选择过滤性能.本文讨论了核微孔过滤器的生产原理、方法、特性和应用.

**关键词** 重离子辐照, 化学蚀刻, 孔径, 微孔截留选择性和阈值.

## 1 生 产

核微孔过滤器(也称核微孔膜)的生产方法可分为三个独立的步骤:核辐照,膜敏化和化学蚀刻.重带电粒子在绝缘材料中形成核径迹的原理已为人们所熟知.重带电粒子穿过高分子聚合物薄膜时,沿其轨道产生核潜迹,潜迹的直径约为3~5nm.这个数值依赖于重离子能量在单位径迹长度上的限定能量损失率(REL),其大小随重离子原子序数的增加而增大.当重离子射程大于薄膜厚度 $L$ 时,化学蚀刻会沿核径迹方向生成穿孔.临界穿孔时间是径迹蚀刻率 $V_i$ 和薄膜厚度 $L$ 的函数.微孔的直径主要依赖于蚀刻时间 $t$ ,在严格控制下按材料蚀刻率 $V_e$ 有规律增加.核微孔的形成机制对蚀刻速率比 $V (= V_i / V_e)$ 有严格要求.离子越重, $V$ 值越高,核径迹成孔条件越好. $V$ 值是核径迹选择性蚀刻强弱的量度.在损伤区域内,介质的密度降低,其特征是可蚀性增加.离子的REL值决定着介质结构改变的性质和径迹蚀刻率 $V_i$ .研究表明,蚀刻选择性随着比能量损失的增加而迅速增加,理所当然也随离子原子序数的增加而增加.这样,通过选择适当的离子,人们在辐照阶段就能控制膜的微孔形状.例如,对9 $\mu\text{m}$ 的PC,利用碘离子照射,人们便可获得实际上柱形的微孔.辐照过的薄膜在化学蚀刻之前,需先用紫外线光或特殊溶剂敏化.核径迹中的辐照分解产物在含氧的气氛中进一步分解或氧化而生成易溶解的自由基原子团.敏化效应可提高 $V$ 值3~10倍,从而缩短蚀刻时间和改善孔形及渗透性能.在一定化学蚀刻剂作用下,受照薄膜会受到两

种蚀刻作用:一种是沿重离子轨迹方向的,一种是材料本身的(非辐照损伤区).这两种作用的结果使薄膜中形成双锥形或圆柱形微孔.基于径迹蚀刻各向同性模型,核微孔过滤器的孔径由下式决定

$$d = D \{ 1 - [(L - 2V_e t) / 2(V_i - V_e)t] \} \quad (1)$$

式中, $D = 2V_e t [(V - 1) / (V + 1)]^{1/2}$ .

开发核微孔过滤器的方法和科学观点与核物理中重带电粒子固体径迹探测器的研究和发展密切相关.基材的选择就是基于核径迹探测器阈值的研究成果.从原理上讲,几乎所有的高分子材料都可以成为核微孔过滤器的基材.实验也表明,重离子对高分子聚合物结构的改造是相当有效的工具,只要选择适当的轰击重离子种类和寻找到可行的化学处理方式,一些具有耐高温或耐辐射的高分子材料也可以制成核微孔过滤器.目前,我们掌握的制造工艺较成熟的核微孔膜基材有PC、PET、PP、Kapton、PVDF<sup>[1~5]</sup>.选用哪种高分子材料取决于用途,要考虑其生化特性和热物理特性等,这些特性也就是核微孔过滤器的属性.PET型是中国原子能科学研究院开展最早,也是产量最大的核微孔过滤器.我们在HI-13重离子加速器上建立了辐照装置,替代了以反应堆铀裂片轰击为基础的方法.新辐照方法的优点在于:(1)轰击离子具有相同的原子序数和能量,可以保证核微孔过滤器孔径的高度均一性.电子显微镜测量表明,微孔直径的相对偏差仅为2.5%;(2)被加速离子的能量可以改变,能生成不同厚度的核微孔过滤器,有的厚度远远超过裂片的射程;

(3)被加速离子的原子核是稳定的,绝对不存在受照材料的放射性污染;(4)离子能量、电荷数、入射角度和束流强度,都可以按核微孔过滤器的要求参数(孔径、孔隙率、孔形状、孔密度均匀性及多重孔率)进行调节。

## 2 特性

核微孔膜属于筛孔型过滤介质,与传统的网状膜比较,其最大的特点是具有真实的几何意义上的孔径,用不同的生产条件,可以制得柱状孔、双锥形孔和漏斗形孔。双锥形孔的最小孔径可控制在膜内的任意深度,其大小可达  $0.01\ \mu\text{m}$ ,甚至更小。核微孔膜的通道还可不垂直于膜表面,而与膜表面成一定夹角。核微孔膜在结构上表现出的这种特质,可以保证精细过滤净化系统中具有高的分离选择性——截留大于孔径颗粒的能力和允许小于孔径的粒子通过的能力。这种特性本身在液体精密过滤中显示出很强的优势。

核微孔膜还属于薄层型低孔隙率透明介质。为了降低重孔率,以保证小的孔径分散性和膜的机械强度,核微孔膜的孔隙率一般小于10%,由于核微孔膜很薄,一般为  $10\ \mu\text{m}$ ,比网状膜小一个数量级,它能供给与其它方法生产的最好滤材相同的液体和气体流量。核微孔膜结构上薄而密实,孔隙率低,与其它滤膜相比,其优点是比表面积小几十倍,从而不会吸收溶解于滤液里的物质,可防止药剂营养物质(如生物制品中的蛋白质)损失。另一方面核微孔膜基材实际不会有任何可能迁移到滤液中的组分,因而不会以外部掺合剂方式污染滤液。某些核微孔膜(如PET型)具有足够的透明度,对水的吸附

作用也很小,截留的颗粒搜集在光滑的膜表面上,为利用微量元素法、光学法、电子显微镜法和重量法等进一步研究分析它们创造了方便条件。可以断言,在液体介质过滤方面,核微孔膜是目前仅有的一种理想筛孔过滤器,它能保证在膜的表面进行颗粒分离,这就可能在应用过程中沿表面造成一被滤液体湍流而容易地使滤膜再生,或者用短时反向流实现膜的再生。

## 3 应用

核微孔过滤器的用途相当广泛,这是由于它们具有固定的截留颗粒的阈值所决定的。这种阈值可在很宽的范围内(一般为  $0.01\sim 15\ \mu\text{m}$ )按次序改变。核微孔膜最传统的用途之一是净化过滤去离子水中的颗粒。在工艺水终端纯化应用中,核微孔过滤器的优点在于,清洗滤膜的过滤介质用量少和具有严格固定的微粒截留值。 $0.2\ \mu\text{m}$ 孔径核微孔过滤器已用于细菌培养的无菌消毒过滤。核孔滤膜可以广泛地用于红血球变形能力的研究,测量红血球通过核微孔的速率和数量,人们能够准确知道红血球状态的结论。核孔膜在医学上的另一个重要用途是输液的终端过滤和血浆的分离。这些过程是在孔径  $10\ \mu\text{m}$ 和  $0.7\ \mu\text{m}$ 的核孔膜上完成的。

## 参 考 文 献

- 1 Vater P. Nucl. Tracks Radiat. Meas., 1988, 15: 43
- 2 朱天成等. DE3816078 A1 (德国专利), 1989
- 3 朱天成等. GSI 88-1, Scientific Report 1987, 252
- 4 朱天成等. Nucl. Tracks Radiat. Meas., 1988, 15: 771
- 5 赵崇德等. Nucl. Tracks Radiat. Meas., 1991, 19: 829

## Production, Properties and Applications of Nuclear Track Microfilters

Zhu Tiancheng Yuan Daqing Zhu Wemin Shi Qingyu Zhao Chongde Wang Jing  
(China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413)

**Abstract** The nuclear track microfilter has a true pore size and high selectivity,

(下转 56 页)

参 考 文 献

1 林琼芳, 李永健. 中国大百科全书, 化学 1989, II 1109

2 Richards P. The Technetium-99m Generator, Rep. BNL-9601

3 Larson S M, Carrasquillo J A. Nuclear Oncology, 1984

## Application and Achievement of Radioisotopes in Nuclear Medicine

Lin Qiongfang

(China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413)

**Abstract** The application and achievement of medical radioisotope in CIAE, including the development of radioisotopes and radiopharmaceuticals, and prospect of radiopharmaceuticals are introduced.

**Key Words** nuclear medicine, generator, radiopharmaceutical, positron emission computed tomography.

---

(上接 45 页)

which are produced by irradiating a variety of polymers such as PC, PET, Kapton and PVDF using heavy ions and subsequent etching with the appropriate etchant. The pore size and porosity of the nuclear track microfilters can be preselected according to what is required, their properties as well as already tested or possible applications are discussed.

**Key Words** heavy ion irradiation, chemical etching, pore size, selectivity and threshold of microparticle retention.