

核孔膜的特性和应用

郭士伦

(中国原子能科学研究院)

核孔膜是一种新型材料,在许多科学技术领域中得到了广泛应用,如超流体研究、化学分离、同位素分离、辐射剂量学、生物工程、医学研究、质谱技术、绝热技术、净化技术、真空技术、铀矿普查、电子工业、制药工业和食品工业等。随着科学技术的发展,核孔膜的应用必将更加广泛。

一、核孔膜的制造方法

核孔膜是由重离子在绝缘物质薄膜上打孔和化学蚀刻扩孔而成。当重离子在绝缘物质薄膜中的可蚀刻射程大于薄膜厚度时,在每个垂直入射的重离子路径上产生的辐射损伤,可用化学方法优先蚀刻,形成穿透绝缘薄膜的笔直通道(微孔)。具有一个或多个这种穿透性微孔的绝缘薄膜称为核孔膜。制造核孔膜的重离子分为两类:一种是重离子加速器产生的重离子束;另一类是裂变碎片,它可由放在核反应堆中子束上的裂变靶产生。

加速器重离子束中每个重离子可以直接打出一个微孔,打孔效率高。以离子束流为 10^{-6} A 的 $5+$ 重离子束为例,如果散焦后的重离子利用率为三分之一,打孔速度为 $4 \times 10^9/s$,一般核孔膜孔密度为 1×10^5 至 $6 \times 10^8/cm^2$,核孔膜生产速度可达每天几十平方米或数万平方米。加速器加速的重离子核素种类单一,能量单色性好,束流平行度高,制造的核孔膜孔径和孔长均一度高。

反应堆裂变靶由 ^{235}U 制成,它把反应堆热中子流转换成 ^{235}U 裂变碎片。由于热中子引起 ^{235}U 裂变的碎片各向同性发射,所以只有在很小空间立体角内的裂变碎片才能视为平行。以上两种因素使反应堆生产核孔膜的速度低于加速器的生产速度。例如,把载量 250mg 的 ^{235}U 裂变靶放在中子通量为 $10^{10}/s \cdot cm^2$ 的位置,

如果立体角的利用率为百分之几,则打孔速率约为 $8 \times 10^7/s$,核孔膜的生产速度为每天几平方米至几千平方米。反应堆一般备有很多中子孔道,生产核孔膜不影响其他孔道工作,因此反应堆生产核孔膜成本比较低。

核孔膜使用的材料为各种绝缘固体薄膜,常用的有聚碳酸酯、聚酯、云母、石英、CR-39 和聚偏氟乙烯等。聚碳酸酯是目前使用最多的材料,它的蚀刻灵敏度高,即沿辐射损伤径迹的蚀刻速度大,可以制作小孔径的核孔膜,最小孔径可达 $0.01 \mu m$ 。聚酯核孔膜机械强度大,化学性质稳定,最小孔径可达 $0.1 \mu m$ 。云母核孔膜能耐除 HF 和高温高浓强碱之外的其他试剂的腐蚀,又耐辐射和耐热性都好,可在高达 500°C 的条件下使用。石英核孔膜可在 1000°C 以上使用,石英振荡频率与表面截留颗粒的质量有关,精确测量石英振荡频率的变化,可以推测用其他方法无法测量的微粒质量。聚偏氟乙烯核孔膜耐腐蚀性强,具有热电性,当受热时,两个表面产生电位差,通过电流测量,可实现自动监测。具有其他性质的绝缘物质薄膜都可以作成核孔膜,使之具有特定性质,用于特定场合。

二、核孔膜的基本参数

孔径、孔密度和孔长是核孔膜的基本参数。

核孔膜的孔径由蚀刻时间决定,控制蚀刻时间,可以获得预定孔径的核孔膜。重离子在绝缘物质中产生的辐射损伤区域具有一定穿透性,直径为 3 至 5 nm,是核孔膜孔径的下限。控制蚀刻时间,孔径可从这一极限值扩大到几十微米。

核孔膜的孔密度等于垂直照射在单位面积绝缘薄膜上的重离子数目。控制打在薄膜上的重离子流量,可以获得预定孔密度的核孔膜。核孔膜孔密度的可变范围从每片核孔膜(几平

方厘米)只有一个微孔(单孔膜)至 $10^{12}/\text{cm}^2$ 。这一上限由辐射损伤区域的直径决定,达到这一密度时,互相平行的辐射损伤区域已连接成片。核孔膜的孔密度太大时,重孔率显著增大,破坏了孔径的单一性。为了减小重孔率,孔隙度(微孔总面积与微孔分布面积之比)一般应小于10%。分散重离子的人射角,可使在一面的重孔在另一面分开。为此,用反应堆生产核孔膜,裂变碎片的人射角可从 0° 扩展到 29° 左右,视绝缘薄膜厚度而定。

核孔膜的孔长或核孔膜能达到的厚度与材料种类、重离子核素种类和能量有关,重离子在材料中的可蚀刻射程是用这种重离子和材料制造的核孔膜厚度的上限。由于裂变碎片能量低($\sim 0.7\text{MeV/u}$),所以用裂变碎片制作的核孔膜的厚度等于或小于 $10\mu\text{m}$ 。重离子加速器产生的重离子能量较高,可以制作较厚(几十 μm 或更厚)的核孔膜。厚度较大的核孔膜具有较大机械强度,但随着厚度增大,液体和气体通过核孔膜的速度减小。一般说来,厚度从 $5\mu\text{m}$ 至几十 μm 的核孔膜,既具有较大机械强度,又具有较大流速,是核孔膜厚度的最佳范围。

三、核孔膜与曲孔膜的比较

实验室和工业上使用的微孔膜种类很多,常用的是曲孔膜,亦称化学膜或纤维素膜。它由纯硝酸纤维素或硝酸纤维素与其他物质如醋酸纤维素混合制成。曲孔膜的微孔结构很不规则,与泡沫塑料类似。从标称孔径基本相同的核孔膜与曲孔膜的显微照片可以看出,核孔膜的标称孔径与实际孔径相同,曲孔膜的实际孔径极为分散,与标称孔径没有直接联系。表1列出了核孔膜与曲孔膜主要参数的区别。从表1可以看出,这两种微孔膜有很大区别,在许多方面核孔膜比曲孔膜好得多,主要优点有:

(1) 核孔膜孔形规则,孔径均一,能100%截留大于孔径的微粒,微粒被收集在光滑透明表面,便于计数,可用光学显微镜、扫描电子显微镜、离子束和光谱法进行分析。曲孔膜则相反,大于标称孔径十倍以上微粒仍能通过曲

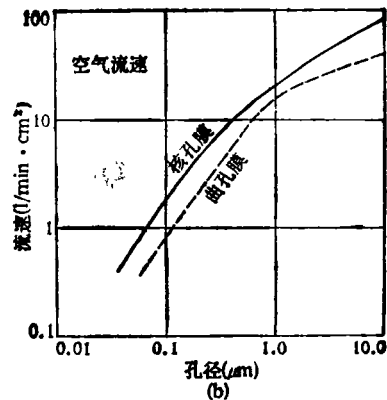
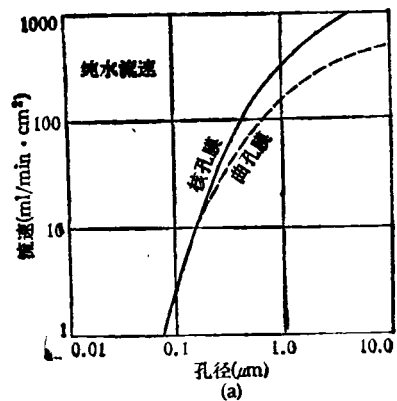


图1 核孔膜和曲孔膜过滤液体(a)和气体(b)速度的比较
(在 $0.7\text{kg}/\text{cm}^3$ 压力下)

表1 核孔膜与曲孔膜主要性质比较

主要参数	核孔膜	曲孔膜
孔形	规则,笔直筒状	不规则
孔径	均一	不一致
孔长	一致	不一致
孔密度	严格可控	不可控
孔径可调范围	几 nm 至几十 μm	0.1 至 $5\mu\text{m}$
厚度	5 至几百 μm	$> 150\mu\text{m}$
表面性能	光滑	不光滑
光学性能	透明	不透明
耐热性能	较强, $> 140^\circ\text{C}$	较差, $\leq 120^\circ\text{C}$
化学性能	稳定	不够稳定

孔膜,微粒被截留在不透明的曲孔内部,无法计数,仪器分析困难。

(2) 核孔膜对液体和气体过滤速度快,如图1所示。液体和气体通过微孔的速度与它们的粘滞性有关,粘滞阻力与孔长成正比,核孔膜

的孔长(一般为 $5\sim 10\mu\text{m}$)比曲孔膜的孔长($> 150\mu\text{m}$)小得多,对液体和气体的阻力也小得多。工业上采用核孔膜的理由之一就是基于核孔膜的这一优点。

四、核孔膜与其他直孔膜的比较

核孔膜是用重离子在绝缘薄膜上打直孔而成。在现代技术中,打直孔的方法很多,表2列出了几种现代技术在打孔速率、最小孔径和微孔纵横比(孔长与孔径之比)三方面的情况。从表2可以看出,用重离子生产核孔膜在打孔速率($10^{10}/\text{s}$)、可达到的最小孔径($< 0.01\mu\text{m}$)和可达到的纵横比($> 10^4$)三方面是现代打孔技术中最好的,因而核孔膜在许多方面不能用其他直孔膜代替。

表2 几种现代打直孔方法的比较

打孔方法	最小孔径 (μm)	打孔速率 ($1/\text{s}$)	可达到的 纵横比 (孔长/孔径)
电子束打孔	10	10^4	10
激光束打孔	1	10^2	1
玻璃组分蚀刻	10	10^3	∞
金属单向结晶	0.1	10^3	∞
硅晶体垂直蚀刻	与罩孔同	10^3	100
电子制版	0.1	10^3	1
X射线制版	0.1	10^3	10
重离子打孔	< 0.01	10^{10}	> 10000

五、核孔膜的功能和用途

核孔膜的孔径从几nm至几十 μm ,跨越肉眼看不见的四个数量级的线度范围,在这一范围的微观客体包括:蛋白质分子、病毒、细菌、白血球、红血球、酵母菌、癌细胞、烟雾粒子、微电子线宽、红外线波长和气体分子平均自由程等。对这一范围微观客体的属性,人们现在了解得甚少,是当前科学技术的前沿领域之一。这些客体密切联系着现代生产(如电子工业)、疾病(如癌症、心脑血管病、病毒肝炎)和尖端技术(如生物工程、低温技术、超绝缘工程)。微观世界,只能用微观工具改造,线度与这些微观客体相当的核孔膜,必将成为直接捕捉和剖析这些客体不可缺少的工具。核孔膜通过以下几种功

能对微观客体发生作用。

1. 过滤功能

核孔膜能滤除液体和气体中的固态物质,如颗粒状杂质,细菌和病毒等,用于空气净化、超纯气体和超纯试剂制备、医学过滤和消毒等。

在微电子工业中,现代组件的导线宽度和间距都在微米量级,在制作组件的原料中如果含有微米大小的灰尘颗粒,就会导致导线断路或短路,或电路参数改变,使数万电子元件组成的组件变成废品。现代电子工业不是在天然环境中发展的,而是在人造环境中缔造的,没有净化技术,不可能发展现代电子工业。核孔膜过滤质量之高为其他滤材无法相比,是制造终端过滤器的最好材料。

人体微血管的最小孔径约为 $3.5\mu\text{m}$,大于 $3.5\mu\text{m}$ 的固体颗粒进入血液,可能堵塞微血管,引起发烧和肉芽肿等循环障碍。在注射剂中如果含有大于 $3.5\mu\text{m}$ 的固体颗粒,这种药应原则上禁止使用。核孔膜能保证注射剂高质量过滤。

2. 分离功能

核孔膜可以把微观客体按不同的大小、半衰期、质量、波长、表面张力、带电性进行分离。

(1) 粒度分离

大于核孔膜孔径的微粒将被100%截留在核孔膜表面,采用不同孔径的核孔膜可把不同大小的微粒分离开来,如从血液中分离癌细胞和红白血球,从饮料中分离酵母菌等。

(2) 半衰期分离

H. A. Khan等人发现^[1],一定孔径的核孔膜只允许半衰期较长的气体同位素穿过核孔膜,由于没有足够的扩散时间,半衰期较短的同位素被滞死在核孔膜原来一侧。他们在实验中成功地分开了 ^{238}U 子体核素 ^{222}Rn (半衰期3.8天)和 ^{232}Th 子体核素 ^{220}Rn (半衰期55秒)。他们用一片核孔膜把密闭容器分成两个隔间,在左隔间放置铀矿石和钍矿石,矿石中产生的 ^{238}U 子体核素 ^{222}Rn 和 ^{232}Th 子体核素 ^{220}Rn 不断进入左隔间并经过核孔膜进入右隔间,经过一定时间后,两个隔间的放射性分别达到平衡,

用半导体探测器和固体径迹探测器测量两个隔间 ^{222}Rn 和 ^{220}Rn 的 α 放射性强度和能谱,他们发现,采用孔径 $< 0.2\mu\text{m}$ 核孔膜,右隔间 ^{220}Rn 与 ^{222}Rn 的放射性强度之比减小到左隔间的十分之一以下。这说明,由于 ^{222}Rn 半衰期较长,有足够的时间扩散到右隔间,而 ^{220}Rn 半衰期太短,穿过核孔膜的几率小得多。

核孔膜按半衰期分离气体同位素的效应已应用于铀矿普查和氧对肺部损伤的研究,在铀矿普查中,采用核孔膜能有效地鉴别有经济价值的铀矿,排除钍矿干扰。在辐射剂量学中,辨别 ^{222}Rn 和 ^{220}Rn 对肺脏的致癌作用,是当前研究的重要课题。

(3) 同位素分离

当温度达到平衡时,气体分子的运动速度与它们质量的平方根成反比。若让不同质量的气体分子通过细而长的核微孔(纵横比可达 10^4),则较轻分子将首先到达核微孔终端。利用这一效应,可以把不同质量的同位素分离。S. Nguyen Nhu 等人^[2]检验了这一效应。他们首先用非放射性气体氢(H_2)和氦(He)检验质量分离效应。实验装置为核孔膜隔开的两个流气室,待分离的氢和氦混合气体以一个大气压缓缓流过核孔膜左方的流气室,氩气(Ar)以一个大气压缓缓流过右方的流气室,用连接在核孔膜右方的质谱仪先后测量左方和右方氢气与氩气的分压比。实验中采用云母核孔膜,孔径约为 5nm ,纵横比约为 10^4 。因为氢分子与氩分子质量比为 0.5 ,所以氢分子以较快速度通过核孔膜。质谱仪的测量结果表明,右核孔膜右方氢与氩的分压比比核孔膜左方增大一倍,氢气得到浓缩。用核孔膜分离气、氖和氦,轻水和重水, ^{235}U 和 ^{238}U 的工作正在筹备中。

(4) 化学分离

把不同化学成分分别溶入互不溶解的溶剂中,利用不同溶剂表面张力和与核孔膜浸润性的区别,让浸润性好的溶剂携带溶质先通过核孔膜,可以达到化学分离的目的。在核燃料后处理中,为了从裂变产物中分离出有用的铀和

钚,采用了核孔膜。首先把铀和钚萃取到有机相,把裂变产物萃取到水相中,对混合液体剧烈搅拌,使其变成由两种液体的液滴组成的混合体,再用云母核过滤器进行过滤。由于微小水滴对云母的浸润性较好,因而容易通过核孔膜,有机相被截留在核孔膜上方。过滤进行非常迅速,两种液体分离系数很高,铀和钚很快与裂变产物分开。

(5) 辐射分离

波长大于核孔膜孔径二倍的光波,由于小孔衍射而不能通过基质不透明的核微孔,只有较小波长的光波才能通过核孔膜,也就是说,基质不透明的核孔膜象一个筛子,它能把波长大的波截住,只让波长小的波通过,因而把光波(或热波)分离开来。

核孔膜对热辐射的分离作用已用于制造高效保温瓶^[3]。现在常用的保温瓶(杜瓦瓶)是利用真空绝热原理制成的,当杜瓦瓶玻璃夹层中的真空度足够高,空气分子的平均自由程大于真空夹层厚度时,剩余空气分子的直接导热作用与夹层中的压强成正比,提高夹层真空度,可以提高保温效果。但是,杜瓦瓶的保温能力有一定限制,一方面,真空夹层中的气体分子仍能在两壁之间直接传递热量,另一方面内壁(或外壁)产生的热辐射透过外层(或内层)反射面的几率仍很大。为了克服以上缺点,出现了真空分层绝热保温瓶。在杜瓦瓶夹层中铺设多层镀铝塑料薄膜,绝热的塑料薄膜把真空夹层分隔成许多亚层,气体分子不能把内壁(或外壁)的能量直接传递给外壁(或内壁),而要一层一层地传递,同时热辐射的反射面增加了若干倍,保温效果比杜瓦瓶好得多。在许多现代保温装置中,都已采用这种保温方法。然而,真空分层绝热保温瓶保温能力仍不理想:由于铺设多层塑料薄膜,抽真空过程非常缓慢,以致难以达到需要的真空度(约 10^{-3}Torr),过多的剩余气体使保温效果降低。为了克服这一缺点,近来出现了核孔膜真空分层绝热保温瓶,它用镀铝核孔膜代替镀铝塑料薄膜,核孔膜孔径选为小于红外线波长的二分之一,孔隙度为百分之一左右。

在抽真空过程中,气体分子容易从微孔中排出,夹层中能达到必要的真空度,热辐射不能透过微孔,热波被反射回去。核孔膜真空分层绝热保温瓶是最新一代保温瓶,保温效果很好,可以用于航天燃料储存,保持超导体低温,在核测井中使需要低温的探测器能在高温井下长时间工作等。

(6) 生物分离

核孔膜的结构特征在生物和医学领域受到重视,用核孔膜制造仿生膜和人造器官是研究的最终目的。

当有机分子的大小增加到接近微孔孔径时,通过微孔的能力迅速下降,直到完全停止。但实验发现,当有机分子浓度达到某一临界值时,不能通过核孔膜的大分子的通过量突然增大。这种开关现象可能成为用核孔膜进行可控膜分离的起点,即实现用第三种化学成分有选择地控制某种成分通过薄膜(类似生物组织所具有的机能)。

在核孔膜孔壁上附加带电基,可使带某种电性的化学成分通过,不许带另一种电性的化学成分通过,出现离子选择性。附加各种物质,使之具有特定化学或生物性质,是有发展前途的研究领域。

3. 鉴定功能

利用核孔膜的微孔可以精确地测量微粒的大小、形状、带电性和活动性。采用的装置是德布罗意-比恩计数器。它是中间用单孔核孔膜隔开,充满导电介质,两侧导电介质中分别插入正负电极的容器,在容器外面,正电极通过输出电阻与电池相连,并通过电池与负电极构成回路。待测微粒如病毒、细菌、血球和固态颗粒被放入核孔膜一侧,当微粒通过核孔膜单孔时,颗粒使单孔导电截面缩小,电阻增大,这一信息可以电脉冲形式输出,脉冲高度与微粒直径的三次方成正比,脉冲宽度与微粒通过微孔的时间长度相等。由脉冲幅度、宽度和脉冲顶部的起伏结构,可以测量微粒的大小、形状、活动性和带电性。用德布罗意-比恩计数器可测量的微粒的大小从 $0.03\mu\text{m}$ 到几十 μm 。目前正在用这

种方法研究各种癌症病毒的特征、计数和鉴别方法。

让直径约为 $7.5\mu\text{m}$ 的红血球通过孔径为 $5\mu\text{m}$ 的核微孔,可以测定红血球的变形能力,因为只有变形能力强的红血球才能通过比它小得多的核微孔。红血球的变形能力与人体健康情况有关,目前正在用单孔和多孔核孔膜研究红血球变形性与各种疾病的关系,以期发展一种新的诊断方法或为综合分析疾病提供依据。

4. 限定功能

核微孔是大小可控的微小缝隙,能精确限定各种流体如气体、液体、超流体、电子流、离子流、光流等的通过量,在许多科学技术领域被应用。在激光技术中,核微孔可以用作高精度光圈,限定光源或光束的尺寸。在电子光学或离子光学中,核微孔可用作光阑,限定微束轮廓,去掉边缘束和散射粒子晕。在真空技术中,核微孔用作标准孔,用来刻度漏气孔。在质谱仪中,核微孔可用作待测气体入口,使进入质谱仪的气体不致因扩散而分异,不致使测量结果失真。在低温物理中,核微孔已用来在液氮温度下研究超流体通过微孔的行为。在超导研究中,核微孔被用作制造极小直径超导体的模具。在上述领域中,用激光束生产的微孔最小孔径只能达到 $1\mu\text{m}$,远不能满足需要,而核微孔却是最好的限定元件。

核孔膜是用现代核设备制造的新型材料,是核技术的结晶。虽然对核孔膜性质的研究还处在开始阶段,但已发现的性质已使人们感到意外,比如它对各种本质不同的物质的分离能力,对有生命和无生命微观和亚微观客体的鉴别能力等。已经发现的性质启发人们致力于发掘它的更多性质,研究和采用核孔膜必将成为不久的将来技术革命的一个组成部分。

- [1] H. A. Khan et al., *J. Aerosol Sci.*, 14(1983), 324.
- [2] S. Nguyen Nhu et al., *GSI Scientific Report*, 1985 (86-1), 265.
- [3] B. E. Fischer and R. Spohr., *Rev. Mod. Phys.* 55 (1983), 907.