

NEW TECHNIQUES
RESEARCH
AND APPLICATION

新技术研究与应用

3

论文集

Institute of Nuclear Technology

Qinghua University

Institute for Applied Technologies

清华大学

核能技术研究所

应用技术研究所

编

能源出版社

712100
100
=3

新技术研究与应用论文集

(3)

清华大学 核能技术研究所 编
应用技术研究 所

内 容 简 介

本书是从清华大学核能技术研究所和应用技术研究所1986、1987年的科研成果中选出的16篇论文。内容有化学与化工,如核孔膜的特性及其制备的原理和方法,玻璃钢覆钛板的制造方法及其应用;将离子镀技术和外胶凝方法应用于生产实际的研究;热轧系统的线材非接触在线测量方法;多目标线性规划模型应用于农牧业发展规划的研究;油层薄、原油粘度中等的油藏的模拟研究;低温供热堆的物理设计和计算、堆芯中子物理及热工水力耦合分析等。

本书可供有关学科的设计人员、科学工作者、工程技术人员、科学管理人员、企业和事业管理人员,以及高等院校师生阅读。

新技术研究与应用论文集

清华大学 核能技术研究所 编
应用技术研究所

能源出版社出版 新华书店经销

北京先锋印刷厂印制

787×1092 1/16 印张 375 264千字

1990年2月第一版 1990年2月第一次印刷

印数 1—1,500册

ISBN 7-80018-149-9/B·2

目 录

INET-R-031	核孔膜的制备及特性张泉荣 王守忠 严玉顺 王国欣 张 伟 樊诗国 (1)
INET-R-032	覆钛母板的制造工艺及其应用.....徐志昌 张 萍 (12)
INET-R-033	洗涤粘性流体的离心式接触器.....李慎文 陈克勤 (19)
INET-R-034	高速钢刀具离子镀氮化钛镀层研究物理气相沉积组 (李恩德执笔) (27)
INET-R-035	新疆地区农牧业发展规划模型何建坤 (清华大学核能所) 黄训芳 马永尚 (新疆农科院) (37)
INET-R-036	制备致密 UO_2 芯核的外胶凝方法.....徐志昌 张 萍 (45)
INET-R-037	线材非接触在线测量方法.....王泽民 陈宏宙 (57)
INET-R-038	γ 射线穿过装甲屏蔽板后的剂量衰减计算 ...安福林 刘以思 郭志平 苗齐田 高宝增 张朝宗 貂大卫 (66)
INET-R-039	$14MeV$ 中子通过铁、聚乙烯、氧化铍、碳化硼等屏蔽板后的透射 谱计算与测量.....安福林 刘以思 郭志平 苗齐田 (71)
INET-R-040	计算热中子散射律的研究.....钟文发 胡永明 (77)
INET-R-041	高温气冷堆二维稳态及瞬态温度场计算张瑞茵 赵翊民 钟大辛 (88)
INET-R-042	低温供热堆的物理设计和计算的一些方法罗经宇 钟文发 单文志 经荣清 (98)
INET-R-043	低温供热堆堆芯中子物理及热工水力耦合分析高祖瑛 钟文发 王 红 (111)
INET-R-044	P_{204} 去除氧化钨中放射性的工艺研究梁俊福 宋崇立 庄永能 张 伟 朱永贻 (124)
INET-R-045	萃取-液体闪烁计数法测定 $^{241}Am\alpha$ 粒子的研究庄永能 梁俊福 王守忠 (137)
INET-R-046	中等粘度原油薄油藏的模拟研究周惠忠 徐元辉 查美生 张恩民 (147)

CONTENTS

INET-R-031	The Manufacturing Method and Characteristics of Hekong Membrane.....	Zhang Quanrong, Wang Shouzhong, Yan Yushun, Wang Guoxin, Zhang Wei, Fan Shiguo (1)
INET-R-032	Manufacture Process and Application of Mother Plate for Glass Fibre Reinforced Plastics Coated with Titanium Metal Plate.....	Xu Zhichang, Zhang Ping (12)
INET-R-033	A Centrifugal Contactor for the Washing of Viscous Fluid.....	Li Shenwen, Chen Keqin (19)
INET-R-034	Investigation of TiN Films Deposited on High Speed Steel Tools.....	PVD Research Group (Executive Writev; Li Ende) (27)
INET-R-035	A Model for Development of Agriculture and Animal Husbandry in the Prefectures of Xinjiang.....	He Jiankun (INET, Tsinghua University) Huang Xunfang, Ma Yongshang (Academy of Agricultural Science, Xinjiang) (37)
INET-R-036	Preparation of Dense UO_2 Fuel Kernels by an External Gelation Process.....	Xu Zhichang, Zhang Ping (45)
INET-R-037	The Study of Contactless On-line Measurement of Wire Rod.....	Wang Zemin, Chen Hongzhou (57)
INET-R-038	The Calculation of Dose Attenuation after γ -ray Penetrating through Armour Plate.....	An Fulin, Liu Yisi, Guo Zhiping, Miao Qitian, Gao Baozeng, Zhang Chaozong, Mo Dawei (66)
INET-R-039	Calculation and Measurement of Leakage Neutron Spectra Behind Iron, Polyethylene, Beryllium Oxide and Boron Carbide Slabs with 14 MeV Neutron Source.....	An Fulin, Liu Yisi, Guo Zhiping, Miao Qitian (71)
INET-R-040	Researches in the Calculation of the Thermal Neutron Scattering.....	Zhong Wenfa, Hu Yongming (77)
INET-R-041	The Calculation of Two-Dimensional (2-D) Steady and Transient Temperature Field for High Temperature Gas-cooled Reactors.....	

-Zhang Ruiyin, Zhao Yimin, Zhong Daxin (88)
- INET-R-042 The Physics Design and Calculation Methods of the
District Heating Reactor.....
- ...Luo Jingyu, Zhong Wenfa, Shan Wenzhi, Jing Xingqing (98)
- INET-R-043 The Nuclear and Thermal-Hydraulic Coupled Analysis
of LTHR Core
-Gao Zuying, Zhong Wenfa, Wang Hong (111)
- INET-R-044 The Process Study for the Removal of Radioactivity
from Lanthanum Oxide by HDEHP in HNO_3 System
.....Liang Junfu, Song
Chongli, Zhuang Yongneng, Zhang Wei, Zhu Yongjun (124)
- INET-R-045 The Determination of ^{241}Am by Extraction-Liquid
Scintillation Counting Method.....
-Zhuang Yongneng, Liang Junfu, Wang Shouzhong (137)
- INET-R-046 Model Study of a Thin Oil Reservoir with Middle
Viscosity of the Crude Oil.....Zhou Huizhong,
Xu Yuanhui, Zha Meisheng, Zhang Enmin (147)

核孔膜的制备及特性

张泉荣 王守忠 严玉顺 王国欣

张 伟 樊诗国

摘 要

核孔膜又叫径迹蚀刻膜,是20世纪70年代发展起来的新型微孔滤膜。本文介绍了核孔膜的特性和制备的原理、方法。

The Manufacturing Method and Characteristics of Hekong Membrane

Zhang Quanrong Wang Shouzhong Yan Yushun

Wang Guoxin Zhang Wei Fan Shiguo

Abstract

Hekong Membrane is a new microfiltration membrane developed in the 1970's. It is also known as the track-etched membrane. Characteristics of Hekong membrane and principles of its manufacturing methods are introduced in this paper.

一、前 言

随着科学技术的进步和对产品的更严格要求,人们对过滤精度、特别是对微米和亚微米级大小的粒子和微生物去除的要求越来越高。例如电子工业用的超纯水,要求大于 $0.45\mu\text{m}$ 的粒子 ≤ 2 个/mL,微生物 ≤ 1 个/mL;1984年中国药典规定,大输液中,每mL液体, $10\mu\text{m}$ 的粒子不得超过50个, $25\mu\text{m}$ 的粒子不得超过5个。因此原来的许多过滤介质如滤布、过滤棉、纤维毡、砂滤棒、烧结塑料和烧结金属等等已不能适应新的要求。近几十年来,一种新的过滤材料,滤膜由于具有整体性、不掉碎屑,过滤速度高且对规定尺寸以上的粒子进行绝对截留等优点而正在迅速崛起。

滤膜按其孔结构的不同可分为两类:一类通常称为微孔滤膜(Millipore),它具有海绵状迷宫式的孔结构,它是采用相转换法生产,典型的如纤维素膜,是在1855年由德国人Fick首先制备,1927年德国Sartorius-Werk开始正式生产并以商品形式出售的。

另一类滤膜是用核径迹蚀刻法生产的,它具有圆柱状的筛孔结构,通常叫核孔膜,又称径迹蚀刻膜。它是本世纪60年代后期在研究固体径迹探测器的基础上,由美国通用电气公司实验室的R. L. Fleischer等人首先在实验室制备并取得专利。1972年底,美国成立核孔膜

公司 (Nuclepore Corporation), 进行商品生产和应用推广。

在我国, 80年代初开始核孔膜的研究。我们所经过几年的工作, 已能连续生产两种材料——聚碳酸酯 (PC) 和聚酯 (PET), 各种孔径规格 (0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.9, 2.0, 3.0 μm) 和各种尺寸规格 (圆形 $\phi 13$ — $\phi 300\text{mm}$ 或最大宽度600mm, 长度任意) 的核孔膜, 来满足工业生产、科学研究、分析测试等部门的需要。

核孔膜作为商品, 在国外也只有十几年的历史, 由于它和其它微孔滤膜相比, 具有独特的优点, 如孔径均一, 圆柱状孔结构, 化学稳定性好, 机械强度高, 因而在电子、化工、食品、酿造、制药、医学和生物学、分析检测等各工业和科研部门得到广泛的应用。

二、核孔膜的制备原理

核孔膜的制备过程见图1。它是利用高能的重离子 (如 ^{235}U 和 ^{252}Cf 的裂变碎片或离子加速器加速的重离子) 照射塑料薄膜, 在离子经过的路程上, 材料产生一定的损伤即径迹, 径迹经氧化后, 用合适的化学试剂进行蚀刻, 由于径迹处的高化学活性而被蚀刻成微孔。薄膜经过清洗和其它处理后, 即成为核孔膜。控制离子流的强度和照射时间即可控制孔密度 (即形成径迹的多少)。而控制化学蚀刻的强度 (浓度、温度、时间等) 则可控制孔径。

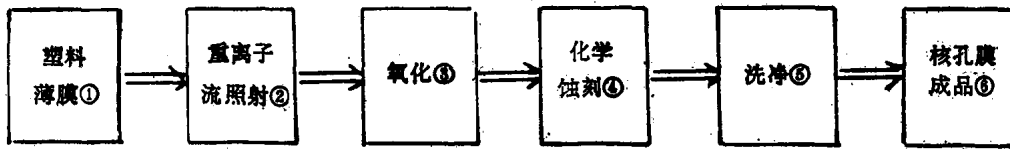


图1 核孔膜制造方框图

Fig.1 Block diagram of manufacturing
Hekongmo membrane

- | | |
|------------------------|------------------------------|
| ①Plastic film; | ②Bombarding with heavy ions; |
| ③Oxidation; | ④Chemical etching; |
| ⑤Washing and cleaning; | ⑥Products. |

(一) 径迹的形成

当高能带电粒子穿过高分子塑料薄膜时, 粒子的能量不断地损耗。在粒子经过的路径上, 膜材料原子的轨道电子被激发而电离, 被激发的轨道电子乃具有较高的能量还可引起次级电离过程, 这样在粒子经过的路径上形成一定半径宽度的辐射损伤区——径迹。径迹的宽度通常为几十 $\text{\AA}$ 。在径迹中, 高分子材料的长链分子被打碎成更细小的基团, 它们具有较高的化学活性, 在一定条件下, 它们可能重新组合, 如温度较高可能造成径迹消失, 温度越高则径迹消失所需要的时间越短, 但通常在室温下, 这些径迹是相当稳定的。另一方面在有氧存在的条件下 (O_2 , O_3 , H_2O_2 , NO , 甚至 H_2O) 这些基团可以和氧反应, 形成新的有机物 (如有机酸等) 阻止这些基团的重新组合, 并使以后的径迹蚀刻过程加快。

并不是任何带电粒子都可以形成径迹损伤并蚀刻成微孔, 对每种材料都有一定的记录阈, 几种常用材料的记录阈见表1, 此阈值等于在被照射材料中获得相当清晰径迹的最轻离子的最大能量损失。

表1 各种材料的记录阈

Table 1 Record thresholds of some materials

材 料 Material	记录阈, Mev cm ² /mg Record thresholds	可被记录的最轻离子 Registrable lightest ions
硝 酸 纤 维 素 Nitro cellulose	1.1	He
醋 酸 纤 维 素 Acetyl cellulose	2.0	He
聚 碳 酸 酯 PC	3.3	He
聚 酯 PET	4.5	C
聚 酰 亚 胺 Polyimide	5.0	C
氟 塑 料 Fluoroplastic	11	Ne
云 母 Mica	11	Ne

离子的质量越大, 径迹愈好, 通常轻质量的粒子, 如电子、质子、 α 粒子不能在材料中形成径迹。我们用作制造核孔膜的带电离子是 ^{235}U 的裂变碎片。

从理论上讲, 任何非导电材料(像塑料、云母、玻璃、橡胶等)在高能重离子轰击下都可以形成径迹并蚀刻成孔。但只有那些性能良好的工程塑料薄膜(如聚碳酸酯、聚酯、聚丙烯等)才是制备核孔膜的良好基材

(二) 裂变碎片的穿透厚度

用裂变碎片作为离子流来制备核孔膜, 必须了解它在材料中的穿透厚度, 以选择合适厚度的塑料基膜。裂变碎片在空气和塑料中的射程 R 可用下式计算:

$$R = 0.14E^{\frac{2}{3}} (\text{mg/cm}^2) \quad E\text{——裂片动能, MeV.}$$

通常, 选用聚碳酸酯或聚酯膜的厚度为 $12\mu\text{m}$ 左右。

(三) 重孔和准直角

径迹(蚀刻后成微孔)在塑料薄膜上的分布是服从统计规律的, 因此在一个平面上, 总有一定的几率使孔发生重叠, 形成重孔。重孔率按下式计算:

$$P_k = C_k P^{k-1} e^{-\lambda_k P}$$

式中 k ——几重孔数(如: 单、二、三重孔的 k 分别为1, 2, 3),

P ——开孔率;

P_k ——开孔率 P 时 k 重孔的几率;

C_K 和 X_K 对于不同重孔的数值如下:

K	1	2	3	4	5
C_K	1.000	4.000	14.580	52.405	188.334
X_K	4.000	5.645	7.234	8.789	10.322

上述是在同一平面上的重孔几率。当在膜的整个厚度上,两个孔始终重叠时,则形成一个真正的重孔或超大孔。为了防止真正重孔的出现,应允许碎片以不同角度照射到塑料薄膜上,这样,即使某些孔在某一平面上发生重叠,但真正重孔的几率是可以忽略的。可是,裂变碎片的入射角度过大时,粒子因穿过路径过长而不能穿透薄膜,形成盲孔。因而通常选择最大允许入射角为 30° 左右。

(四) 孔密度和开孔率

根据计算,核孔膜孔密度 $\rho = 2n \cdot N \cdot I \cdot J \cdot t \cdot A \frac{Su}{Sp}$ (孔/ cm^2)

式中 n ——热中子通量, $1/\text{cm}^2, \text{s}$;

N ——铀的原子密度, 原子数/ cm^2 ;

I —— ^{235}U 的同位素丰度;

J —— ^{235}U 的裂变截面, $580 \times 10^{-24} \text{cm}^2$;

t ——辐照时间, s ;

A ——几何因子;

Su ——铀片的面积, cm^2 ;

Sp ——塑料片的面积, cm^2 。

控制上述各参数即可精确控制核孔膜的孔密度。在辐照设备的几何结构和铀片的镀层厚度已经确定以后,孔密度仅和辐照条件(中子通量和时间)有关。

核孔膜的开孔率,综合考虑到膜的机械强度和过滤能力,一般选择10%左右为宜。相应地 $0.2-10\mu\text{m}$ 孔径的核孔膜的孔密度在 10^3-10^5 孔/ cm^2 之间。

(五) 径迹蚀刻

带有径迹的薄膜,经化学试剂——蚀刻剂处理,产生微孔,这一过程称为蚀刻。蚀刻剂的选择因材料而异。对PET和PC膜,可用的蚀刻剂有——KOH、NaOH水溶液、醇溶液或醇水混合溶液。最常用的还是NaOH水溶液。为了改善塑料薄膜与蚀刻剂的浸润特性,需在蚀刻剂中加入表面活性剂,如十二烷基苯磺酸钠。

径迹蚀刻过程,如图2所示。

蚀刻剂对薄膜的作用,一种是沿着径迹方向的径迹蚀刻速率 V_T ,另一种是垂直于膜表面方向的基体蚀刻速度 V_c ,假设 V_c 和 V_T 为常数,蚀刻时间为 t ,膜原始厚度为 h ,则微孔直径 D 为:

$$D = 2V_c t - h \cdot V_c / V_T$$

孔的斜度为 $\theta = 2 \sin^{-1} V_c / V_T$

孔的斜度对核孔膜通常是不利的,它使膜在同样开孔率的条件下,机械强度大大下降。因而,蚀刻工艺,必须尽可能采取措施来减小孔斜度,使 θ 接近于零。因为 V_c 比较确定,只要提高 V_T 即可达到目的。

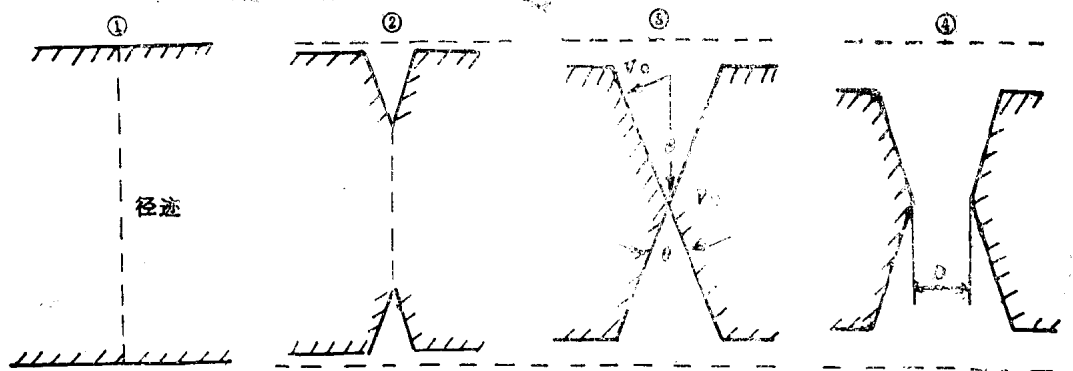


图2 径迹蚀刻过程

①径迹; ②蚀刻初始; ③蚀刻穿透; ④最终成品。

Fig. 2 Etching process

①Track; ②The beginning of etching; ③Etching end along track; ④Product.

当 θ 接近零, 即 $V_c \ll V_T$ 时, 孔径 $D = 2V_c t$ 。

(六) 基体蚀刻速率 V_c 。

聚碳酸酯和聚酯薄膜基体材料在NaOH水溶液中的蚀刻过程是一个均匀腐蚀过程。我们发现, 蚀刻产物浓度对蚀刻速度影响不大, 与时间无关, 而蚀刻剂浓度, 蚀刻温度影响很大, 为此, 我们从一系列实验数据回归得到:

聚碳酸酯: $V_c = 0.121M^{1.09}e^{0.0703(T-60)}$

聚酯: $V_c = 0.105M^{1.328}e^{0.0758(T-60)}$

式中 V_c ——蚀刻速率, $\mu\text{m/h}$;

M ——NaOH浓度, mol/L ;

T ——蚀刻温度, $^{\circ}\text{C}$ 。

适用范围: $T = 40 - 80$

$M = 1 - 8$

(七) 氧化处理

径迹损伤处, 由于高分子链被打断而形成许多活性基团, 其化学活性比周围的基体高得多, 因而更容易和碱作用而溶解。但是, 这种差别对于制造核孔膜来说还不够大, 如果这些基团被氧化成极易为碱所溶解的有机酸, 则能大大提高 V_T , 即提高核孔膜的质量。

氧化处理最简单的办法是“时效”。即让裂片照射过的膜, 在空气中放置一段时间, 如放在氧气中或加压氧气中效果更好。实验表明, 不经“时效”而立即蚀刻, 核孔膜的孔斜度高达几十度, 放置几个小时之后, 孔斜度明显变小。一般时效时间三天即可。

经过“时效”后的塑料薄膜, 虽然径迹蚀刻速度明显提高, 但 V_T/V_c 还不够高, 制造不出高质量的核孔膜。为了进一步提高 V_T/V_c 值, 就要对薄膜进行必要的补充照射, 即用那些不形成径迹的粒子如中子、质子、电子、 γ 射线、 α 射线、紫外线等进行一定剂量的补充照射, 使径迹中那些能量不够高、还不能与氧反应的基团, 在补充照射中进一步激活, 而与氧反应。当然补充照射后的“时效”也是十分必要的。简单且适合大批量生产的常用方法是用紫外线照射。

紫外线的波长及照射剂量,与塑料薄膜的材料有关,对于聚碳酸酯和聚酯,波长可选用2800Å—3000 Å左右,相对来说,聚酯薄膜需要更大的剂量和长一些的波长。

(八) 核孔膜的最终处理

经离子辐照、氧化、化学蚀剂、清洗而制成的核孔膜,为了满足不同使用对象的要求,还需进行进一步的处理。

对用于电子工业的核孔膜,须用18MΩ的无离子水清洗;对于通常的核孔膜也须用无微粒的无离子水清洗;整个生产过程应在净化房间中进行;尽量减少膜本身的本底微粒污染;为了改善核孔膜对不同溶液过滤的性能,如过滤水溶液用亲水膜,过滤气体用憎水膜,有必要对膜表面进行亲水或憎水处理。对用于x荧光和紫外荧光分析的核孔膜则需对膜进行黑化处理;对用于微粒和微生物计数的核孔膜则应生产栅格核孔膜,以便于计数等等。

三、核孔模的性能

我们制备的核孔膜产品规格和一般特性列于表2、表3。

与普通微孔滤膜相比,核孔膜具有独特的物理、化学和生物性能。

(一) 精确的孔径和孔密度

由于核孔膜的生产是由产生径迹和化学蚀刻两部分组成,产生径迹的多少决定了孔密度,化学蚀刻强度决定了孔径。这和其它膜一步生产不同,因而孔径和孔密度可以根据需要,独立、精确地控制。核孔膜开孔率只选择在10%左右,孔密度 $10^5 \sim 10^8$ 个/cm²。

(二) 圆柱状的微孔结构

其它微孔滤膜都为海绵状结构,只有核孔膜的微孔呈一个个的圆柱状直通孔,且孔径大小均一,因此其孔径可以用显微镜直接、精确地测定。

过滤时,核孔膜的过滤机理为筛分过滤,所有大于孔径的粒子都在表面截留,这使得粒子的清洗变得容易,滤膜可反复使用多次。

同时,核孔膜的圆柱状微孔结构,为理论上研究微孔中流体的动力学行为、物质的扩散和迁移,提供了一种很有价值的材料。

(三) 膜透明,表面平整、光滑

膜透明,表面平整、光滑,为利用光学和电子显微镜进行粒子分析提供了一种理想的材料,这种膜可以直接用透射光进行观测,表面截留的粒子可一次聚焦在同一平面上,而且粒子可见性好,同时为粒径的测量提供了一个可靠的内部参考尺寸(孔径),对微生物观察可以直接在膜表面染色,而膜本身不被染色。

(四) 过滤速度大

核孔膜虽然开孔率小(5%—10%),但其厚度小(6—10μm),补偿了由于低开孔率引起的滤速下降。纤维素膜开孔率虽有80%,但厚度一般150μm。因此,核孔膜的过滤速度,超过同样规格的其它微孔滤膜。详见表4。

(五) 孔径分布窄,锐截止特性

电子显微镜观测结果指出,核孔膜孔径大小均一,在一个平面上虽有部分重孔,但在整个厚度上几乎没有真正的重孔,因此它的孔径分布很窄,大于孔径以上的粒子在表面截留,小于孔径的粒子绝大部分通过。表5所示核孔膜和纤维素膜对金胶体的过滤实验结果完全证

明核孔膜的这一特性。因此，核孔膜可以用于粒子的分离。

表2 核孔膜产品 (PC, PET) 特性
Table 2 Hekong membranes characteristics

特 性 Characteristics	PC 膜 PC membrane	PET 膜 PET membrane	备 注 Remarks
厚度, μm Thickness	~ 10	~ 10	1cm ² 支撑面 Unsupported
爆破强度, Pa Burst strength	$> 7 \times 10^4$	$> 7 \times 10^4$	
热焊温度, $^{\circ}\text{C}$ Heat sealing temp.	230—275	250—280	
最高使用温度, $^{\circ}\text{C}$ Max. service temp.	140	150	
易燃性 Flammability	缓慢燃烧 Slow burn	缓慢燃烧 Slow burn	经特殊处理 By special treatment
灰分, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ Ash weight	0.92	1.0	
开孔率, % Porosity	5—12	5—12	
孔密度, $1/\text{cm}^2$ Pore density	$10^5 - 3 \times 10^8$	$10^5 - 3 \times 10^8$	
孔径, μm Pore size	0.2—5.0	0.2—5.0	
光学性能 Optical	透 明 Transparent	透 明 Transparent	
亲水性 Hydrophilic	亲水 Yes	亲水 Yes	
憎水性 Hydrophobic	憎水 Yes	憎水 Yes	
碎屑脱落 Fiber releasing	不脱 NO	不脱 NO	
热压消毒 Autoclave	可以 Yes	可以 Yes	
吸水率, % Water absorption	0.24	0.5	121 $^{\circ}\text{C}$ 25 $^{\circ}\text{C}$, 24h浸泡 24h in water
生物相容性 Biologic compatibility	惰性 Inert	惰性 Inert	
可溶性 Solubility	极微 Insignificant	极微 Insignificant	

表3 核孔膜产品 (PC, PET) 规格

Table 3 Hekong membranes specification

孔径, μm Pore size	孔密度, $1/\text{cm}^2$ Pore density	气泡点(丁醇), kg/cm^2 Bubble point ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$)	流速Flow rate ($\Delta P=0.1\text{MPa}$), 20°C	
			纯水, $\text{mL}/\text{cm}^2\cdot\text{min}$ Water	氮气, $\text{L}/\text{cm}^2\cdot\text{min}$ Nitrogen
5.0	4×10^5	0.07	>2000	>50
3.0	2×10^6	0.16	>2000	>50
2.0	2×10^6	0.21	>500	>35
1.0	2×10^7	0.33	>350	>30
0.8	3×10^7	0.42	>250	>25
0.6	3×10^7	0.68	>150	>15
0.4	1×10^8	0.99	>70	>8
0.2	3×10^8	1.95	>15	>3

表4 各种微孔滤膜流速 ($\text{mL}/\text{cm}^2\cdot\text{min}$)

Table 4 Micropore membranes flow rate

孔径, μm Pore size	核孔膜 Hekong membrane	混纤膜 Cellulose	尼龙膜 Nelon
0.2	21	22 ($0.22\mu\text{m}$)	
0.4	100	60 ($0.45\mu\text{m}$)	38
0.6	200	155 ($0.65\mu\text{m}$)	72
0.8	300	215	104
1.0	400	300 ($1.2\mu\text{m}$)	130
2.0	600	400	260 ($3.0\mu\text{m}$)

注: (Note): 纯水 (Water) $\Delta P=9.80 \times 10^4 \text{Pa}$ ($1.0\text{kg}/\text{cm}^2$)

表5 核孔膜和纤维素膜对金胶体的截留率 (%)

Table 5 Retention effectiveness of gold colloid by Hekong membrane and cellulose membrane

金胶体直径, μm Gold colloid size	0.05	0.005
核孔膜, $0.1\mu\text{m}$ Hekong membrane	1.2	0.2
纤维素膜, $0.1\mu\text{m}$ Cellulose membrane	92.0	8.2
核孔膜, $0.4\mu\text{m}$ Hekong membrane	1.3	0.2
纤维素膜, $0.4\mu\text{m}$ Cellulose membrane	46.9	12.2
核孔膜, $1.0\mu\text{m}$ Hekong membrane	0.7	0.3
纤维素膜, $1.2\mu\text{m}$ Cellulose membrane	46.5	6.7
核孔膜, $3.0\mu\text{m}$ Hekong membrane	0.4	0.2
纤维素膜, $5.0\mu\text{m}$ Cellulose membrane	59.3	17.9

表 6 列出核孔膜和其它微孔滤膜对空气粒子的过滤结果, 显然, 核孔膜对孔径以上的粒子进行绝对截留, 而其它膜则差得多。

从表 7 中核孔膜对微生物实验结果也可以看出, 核孔膜对孔径以上的微生物具有绝对的截留特性。

表6 核孔膜和其它膜的过滤能力

Table 6 Filtrating ability of micropore membranes

微粒直径, μm Particle size	0.4	0.5	0.6	0.8	1.0	2.0
N (个/L)	$(27 \pm 0.5) \times 10^3$	$(12.5 \pm 0.5) \times 10^3$	$(13.3 \pm 0.2) \times 10^3$	375 ± 25	235 ± 15	65 ± 5
N (08)	$(17.5 \pm 0.5) \times 10^3$	$(1.8 \pm 1.0) \times 10^3$	110 ± 10	15 ± 2	5 ± 1	0
N (045)	$(12.5 \pm 0.5) \times 10^3$	220 ± 20	4 ± 1	0	0	0
N* (05)	17 ± 3	4 ± 1	0	0	0	0

注: N: 原始气中的粒子;

N (08): 通过 $0.8\mu\text{m}$ 的微孔膜后的粒子数;

N (045): 通过 $0.45\mu\text{m}$ 的微孔膜后的粒子数;

N* (05): 通过 $0.5\mu\text{m}$ 核孔膜后的粒子数。

Note: Particles in primary gas;

Particles in filtered gas by $0.80\mu\text{m}$ micropore membrane;

Particles in filtered gas by $0.45\mu\text{m}$ micropore membrane;

Particles in filtered gas by $0.5\mu\text{m}$ Hekong membrane.

表7 核孔膜除菌试验

Table 7 Retention test of microbe by Hekong membrane

孔 径, μm Pore size	微 生 物 Microbe	原始浓度, 个/mL Primary concentration	滤液浓度 Filter liquor concentration
1.0	酿酒酵母 $3 \sim 7\mu \times 5 \sim 10\mu$ Saccharomyces cerevisiae	$10^6 - 10^7$	< 1 个/mL
0.6	粘质沙雷氏菌 1099 0.75μ Mavcescens Bizio	$10^6 \sim 10^7$	< 1 个/mL
0.4	大肠杆菌 8099 $0.5 \sim 8\mu \times 1 \sim 2\mu$ Colon bacillus	10^7	< 1 个/100mL
0.2	假单胞菌 ATCC 19146 Pseudomonas diminuta	1.5×10^7	0 — 1 个/100mL

(六) 高的机械强度和柔韧性

核孔膜有比其它膜高的机械强度, PC和PET膜的抗拉强度大于 $1.96 \times 10^7 \text{Pa}$ ($200 \text{kg}/\text{m}^2$), 爆破强度 (1cm^2 支撑面) 大于 $6.86 \times 10^4 \text{Pa}$ ($0.7 \text{kg}/\text{cm}^2$), 且可折叠而不断裂, 也不易撕裂或损坏, 因而操作中引起膜损坏的危险性要小得多, 又由于柔韧性, 可以忍受反复的交变应力。

(七) 自重轻, 重量一致性好, 吸水性低, 灰分少

核孔膜自重轻, 约 $1.0 \text{mg}/\text{cm}^2$, 重量一致性好 (特别是同一批产品), 且吸水率低, PC膜为0.24%, PET膜为0.5%, 而纤维素膜的吸水率一般为10%左右。因而用于分析, 可简化很多步骤, 如不用称膜的重量等。核孔膜含灰份低, PC膜为 $0.9 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, PET为 $1.0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, 膜中含C, O, P以外的元素极微。一般每 cm^2 膜内含量只有几ng到100ng之间。这就为用于中子活化、荧光等分析提供条件, 可大大提高检测的灵敏度。

(八) 化学稳定性好

核孔膜有很好的化学稳定性, 可以耐酸, 例如HCl, HNO_3 , H_2SO_4 , HF酸、甲酸、乙酸、硼酸等常见酸的腐蚀, 也可以耐常用的有机物, 象直链烷烃、芳香烃、醇类、醚类、醛类、酯类等有机物的浸蚀。因而, 核孔膜可广泛应用于各种液体的过滤。

(九) 生物惰性好

PC和PET膜对微生物是惰性的, 既不受微生物的侵蚀, 又由于可溶物质极微, 不抑制微生物的繁殖也不杀菌。因而, 它可长期在潮湿条件下工作, 且生物又是相当安全的。PC膜在美国通过USP VI级和生化检验, 证明对生物安全可靠。

(十) 热稳定性好

核孔膜在空气中或蒸气中经受 140°C 的高温, 没有产生不利的影响, PET膜可经受 150°C 短期可经受 175°C 。把单张或一组膜装在过滤器中反复进行热压消毒 [通常 $9.80 \times 10^4 \text{Pa}$ ($1 \text{kg}/\text{cm}^2$) 饱和蒸汽压, 121°C] 不会发生破裂和变形。

在低温下, 核孔膜仍能保持相当的柔韧性并进行工作, PET膜可在 -70°C 下工作, PC膜能在 -190°C 以下工作。

(十一) 其它

核孔膜在过滤过程中没有粒子、纤维等脱落, 因而不会污染滤液。

核孔膜比表面小, 只有纤维膜的1/30, 因而吸附能力很低, 在某些应用中, 例如病毒和酶的提纯时, 纤维素膜由于吸附作用, 过滤时收率极低, 只有5%, 用核孔膜过滤, 收率可高达95%。

浸润问题考虑不周可能导致整个膜试验的失败。核孔膜通常设计成亲水膜, 能被水溶液瞬时润湿。但在某些应用中, 如气体过滤, 作为密闭系统, 通气窗口等, 则采用疏水表面是有益的, 可防止水的浸入而堵塞。

结 束 语

核孔膜制备工艺独特, 是一种性能优越的新型微孔液膜, 是适用于电子、医药、化工分析、生物及环境等各个领域的精细的过滤材料。

参 考 文 献

- [1] R. L. Fleischer, Science 149, 383 (1965)
- [2] P. P. Price, U. S. Patent, No. 3303085 (1967)
- [3] R. L. Fleischer, Sci, Amer, 220, 30 (1969)
- [4] K. R. Spurny, Environ Sci. Technol. 3 (5), 453 (1969)
- [5] E. V. Benton, Nucl. Inst. & Meth. 70, 183 (1969)
- [6] Alfred J. Stamm, Tappi 54 (11), 1909 (1971)
- [7] R. L. Fleischer, Science 178, 255 (1972)
- [8] K. G. Yoshida, Nucl. Instr. Meth. 107, 597 (1972)
- [9] R. L. Fleischer, "Nuclear Track in Solids, Principle and Applications"
University of California press Berkeley (1975)
- [10] K. G. Yoshida, Nucl. Instr. Meth. 107, 149 (1975)
- [11] M. C. Porter, Chem. Eng. Pro. 71 (12), 55 (1975)
- [12] John, Atoms. Environ 12, 1555 (1978)
- [13] M. C. Porter, Handb. Sep. Tech. Chem. 2/3—2/103 (1979)
- [14] Yoshihine Komaki, Nucl. Tracks 3, 33 (1978)
- [15] J. Hopfe, Nucl. Tracks 4, 169 (1981)
- [16] C. Riedel, Nucl. Tracks 5, 265 (1981)
- [17] Jorgen Hopfe, Nucl. Tracks 4, 169 (1981)
- [18] C. Riedel, Nucl. Tracks 5 (3), 265 (1981)
- [19] V. Gekas, Desalination 53, 95 (1985)
- [20] Nuclepore Co., Innovation in Membrane Filtration
- [21] 沈健, 工业水处理, 6 (4), 3 (1986)