

气-液置换法测量多孔滤膜孔隙率的方法评价

董泽亮, 潘献辉, 张艳萍, 郝军, 王旭亮, 李宗雨, 赵静红

(自然资源部 天津海水淡化与综合利用研究所, 天津 300192)

摘要: 孔隙率是多孔膜材料的重要技术参数, 与其渗透过程密切相关。气-液置换法在常温条件下操作, 可测得多孔膜通孔的孔隙率, 能准确表征多孔膜的渗透性能。本文阐述了气-液置换法测试多孔膜孔隙率的测试原理和实验方法, 并进一步开展了该方法对不同材料膜、不同孔径膜、不同测试液体等普适性和方法精密度、方法比对的评价研究。结果表明, 该方法原理科学、操作简单、精密度高, 是适用于各种材质、不同种类、不同孔径大小多孔膜孔隙率测试的普适性方法。

关键词: 气-液置换法; 多孔膜; 孔隙率; 孔径

中图分类号: TQ028 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)02-0112-06

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.02.014

孔隙率是膜孔体积占整个膜体积的百分比, 是膜结构的重要参数, 与膜的分离性、渗透性能密切相关^[1]。准确测定多孔膜孔隙率参数对膜材料的研制和膜产品的应用具有重要价值。目前测试多孔膜的孔隙率主要是热法和压汞法^[1-5]。前者要求膜材料能够在水或乙醇中完全润湿, 不发生溶胀、分解等结构上变化, 且需要在高温条件下烘干膜样品。有机膜材料, 尤其是医学、食品领域用膜材料往往不耐高温。后者测试过程中的操作压力较大, 多用于无机多孔材料孔参数的测试, 当用于有机膜材料的测试时, 容易使膜材料发生形变, 从而使测试结果偏差较大。不管是热法还是压汞法, 在分离膜孔结构的测试中均无法区分通孔和盲孔。而在膜产品的使用过程中, 只有通孔对渗透通量是有作用的。因而现行多孔膜孔隙率测试方法在应用范围和表征膜材料性能方面还具有一定的

局限性。

气-液置换法主要用于多孔膜泡点压力、孔径、孔分布参数的测试^[6-8], 能够准确表征对膜分离过程有作用的通孔结构, 对多孔分离膜而言, 是理想的孔性能测试方法。笔者在孔径测试的基础上, 利用气-液置换法对聚乳酸(PLA)膜材料的孔隙率进行测试^[9], 并得到了预期的测试结果, 与膜实际表现出的渗透性能非常吻合。该方法测试多孔膜孔隙率的操作过程简单, 可在常温、低压条件下完成, 能够弥补现有测试方法的不足, 提高多孔膜孔隙率测试的准确性。为进一步完善此方法用于测试孔隙率, 进而形成标准方法, 需要对该方法的适用性进行系统地研究。笔者以多种材质, 不同种类, 不同形式、不同孔径大小的多孔膜为研究对象, 对气-液置换法测试多孔膜孔隙率的普适性、精密度以及方法比对等内容进行了系统地评价研究。

收稿日期: 2023-06-07; 修改稿收到日期: 2023-11-02

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金项目(K-JBYWF-2021-T06)

第一作者简介: 董泽亮(1984-), 男, 硕士, 安徽蚌埠人, 从事分离膜检测及评价技术研究。* 通讯作者, E-mail: dzl4128@163.com.

引用本文: 董泽亮, 潘献辉, 张艳萍, 等. 气-液置换法测量多孔滤膜孔隙率的方法评价[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(2): 112-117.

Citation: Dong Z L, Pan X H, Zhang Y P, *et al.* Method evaluation of porous membrane porosity measurement by gas-liquid displacement method[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(2): 112-117.

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

孔径分析仪, Porometer 3Gzh, 美国 Quantachrome Instruments 公司; 电子天平, AL204(分度值 0.000 1 g), 瑞士 METTLER TOLEDO 公司; 测厚仪, C112XBS(分度值 0.001 mm), 日本 Mitutoyo 公司; 不锈钢直尺(分度值 0.5 mm), 得力公司; 真

空干燥箱, DZF-6021, 上海一恒科学仪器有限公司; 全氟烷(密度 1.868 g/cm³), 分析纯, 美国 Quantachrome Instruments 公司; 纯水(密度 0.997 g/cm³), 美国 Millipor 纯水机; 无水乙醇(密度 0.785 g/cm³), 分析纯, 天津市风船化学试剂科技有限公司。

1.2 膜材料与厂家

表 1 为研究中所用膜材料及提供样品的厂家。

表 1 膜材料及厂家

Table 1 Membrane materials and manufacturers

材质	型式	孔径/ μm	厂家
PVDF	平板式	0.05	杭州安诺过滤器材有限公司
PVDF	平板式	0.22	杭州安诺过滤器材有限公司
PVDF	平板式	1.0	杭州安诺过滤器材有限公司
PA	平板式	5.0	杭州安诺过滤器材有限公司
PA	平板式	10	杭州安诺过滤器材有限公司
无纺布	平板式	40	水艺环保集团股份有限公司
氧化铝陶瓷	平板式	0.1	安徽天凌科技有限公司
PES 均质	中空纤维式	0.05	烟台洋源环保设备有限公司
PTFE 非对称	中空纤维式	0.2	广西桂润环保科技有限公司
PVDF 复合	中空纤维式	0.05	天津膜天膜科技股份有限公司
烧结管	管式	1.0	江苏久吾高科技股份有限公司
PLA	平板式	4.5	青岛杰圣博生物科技有限公司

1.3 测试原理

气-液置换法测试多孔膜孔隙率, 以透过湿膜(膜样品被测试液体完全浸润)、干膜(膜孔内测试液体被气体置换后)的气体流量与进膜侧气体压力的变化关系为基础^[9], 当湿膜孔内测试液体被气体完全置换后, 其透过气体流量随气体压力的升高而缓慢增加, 成正比关系, 与干膜的透过气体流量随气体压力的变化关系一致, 理论上湿曲线与干曲线开始重合。通过湿膜样品孔内测试液体被气体完全置换前后的质量变化, 以及膜样品体积、测试液体密度等数据可求得孔隙率数值。

1.4 实验过程

(1) 平板膜样品制成一定直径大小的圆片, 测量其厚度; 中空或管式类膜样品浇铸成组件, 测量其有效长度、外径、内径。

(2) 样品置于适宜的测试液体内, 使其完全浸润。测试液体和测试环境的温度控制在(20±5)℃。

(3) 浸润后样品固定于膜固定器内, 开始程序升压, 完成膜样品完整的湿曲线和干曲线测试, 确定湿、干曲线交点对应的透过气体流量的大小, 作为步骤(5)中判断升压终点的参考。

(4) 另取一浸润后膜样品, 除去附着在膜表面

和内壁的测试液体, 即行称重, 为湿膜质量。

(5) 称重后膜样品固定于膜固定器内, 开始升压测试, 观察气体流量数据的变化, 待湿曲线由陡峭上升的曲线转变为平缓上升的直线后(此时透过膜气体流量值与(3)中确定的湿、干曲线交点对应的透过气体流量值相近), 停止升压, 将压力降至零。取出膜样品, 即行称重, 为干膜质量。

(6) 平板膜样品孔隙率按公式(1)计算, 中空式和管式膜样品按公式(2)计算。

$$P=\frac{4\,000(W_1-W_2)}{\pi R^2 d\rho}\times 100\% \tag{1}$$

$$P=\frac{4\,000(W_1-W_2)}{\pi(R_1^2-R_2^2)L\rho}\times 100\% \tag{2}$$

式中: P 为孔隙率, %; W_1 为湿膜质量, g; W_2 为干膜质量, g; R 为膜样品直径, mm; d 为膜样品厚度, mm; ρ 为测试液体密度, g/cm³; R_1 为膜样品外径, mm; R_2 为膜样品内径, mm; L 为膜样品总有效长度, mm; π 为圆周率, 常数, 取 3.14。

2 结果与讨论

2.1 不同孔径膜

采用本方法分别对不同孔径大小的聚偏氟乙烯

(PVDF)、尼龙(聚酰胺, PA)、无纺布等 6 种平板式膜材料的孔隙率进行了测试,研究本方法对不同孔径大小多孔膜孔隙率测试的适用性. 为降低膜样品的置换压力和增加样品的浸润效果,均选用表面张力较小的全氟烷作为测试液体,每种膜样品均做平行样测试,取平均值作为测试结果.

图 1 为孔径为 0.05 μm 的 PVDF 平板膜样品的湿、干曲线测试结果,图 2 为孔隙率测试过程中的湿曲线图. 表 2 为 0.05 μm PVDF 膜、0.22 μm PVDF 膜、1.0 μm PVDF 膜、5.0 μm PA 膜、10 μm PA 膜、40 μm 无纺布的孔隙率测试结果.

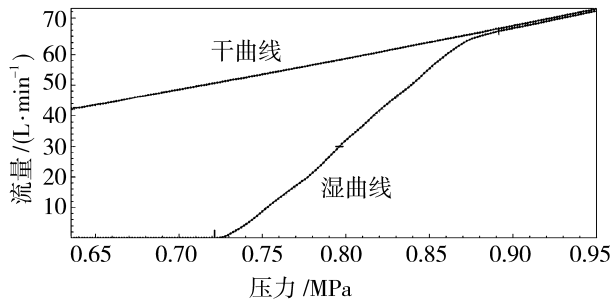


图 1 0.05 μm PVDF 膜湿曲线、干曲线图形
Fig. 1 Wet data and dry data of 0.05 μm PVDF membrane

由以上对不同孔径大小的 PVDF、PA、无纺布等 6 种膜材料孔隙率的测试结果可以看出,气-液

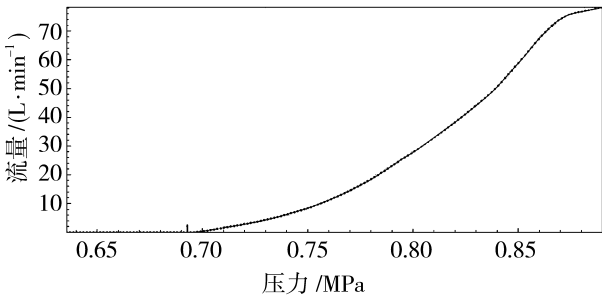


图 2 0.05 μm PVDF 膜的湿曲线图形
Fig. 2 Wet data of 0.05 μm PVDF membrane

置换法适用于不同孔径大小的多孔膜,包括微滤膜和超滤膜的孔隙率测试,平行样品的测试结果较为接近. 在孔径的测试过程中,需要基于膜孔为圆形截面的假设,通过 Laplace 方程利用压力数据计算孔径结果,因部分超滤膜的过滤通道是网状交联孔,因而气-液置换法和液-液置换法在测试超滤膜孔径上具有一定的局限性^[10],测试结果不能准确描述网状交联孔超滤膜对流体中颗粒物的截留孔径大小. 但孔隙率的测试无需基于膜孔为圆形截面的假设,不涉及压力和孔径之间的换算,仅是利用高压气体吹出膜孔内的测试液体,使膜样品达到“干燥”状态,并不关注其测试压力和孔径的大小关系,因而气-液置换法可用于不同孔径大小的超、微滤膜孔隙率的测试.

表 2 不同孔径膜样品的孔隙率测试结果

Table 2 Porosity test results of different pore sizes membrane samples						
膜样品	样品直径 R/mm	样品厚度 d/mm	湿膜质量 W_1/g	干膜质量 W_2/g	孔隙率 $\bar{P}/\%$	孔隙率平均值 $/\%$
0.05 μm PVDF 膜	25	0.180	0.124 4	0.056 0	41.46	41.68
	25	0.180	0.124 7	0.055 6	41.89	
0.22 μm PVDF 膜	25	0.099	0.078 7	0.032 9	50.48	50.26
	25	0.099	0.078 9	0.033 5	50.04	
1.0 μm PVDF 膜	25	0.096	0.076 7	0.030 1	52.96	52.74
	25	0.096	0.076 9	0.030 7	52.51	
5.0 μm PA 膜	25	0.103	0.072 7	0.031 5	43.64	43.85
	25	0.104	0.075 1	0.033 1	44.06	
10 μm PA 膜	25	0.105	0.074 0	0.032 0	43.64	43.74
	25	0.104	0.073 3	0.031 5	43.85	
40 μm 无纺布	25	0.279	0.168 7	0.066 5	39.97	39.77
	25	0.289	0.177 8	0.073 0	39.57	

2.2 不同种类膜

2.1 中开展了本方法用于平板膜孔隙率的测试,以下分别以平板陶瓷膜、中空纤维均质膜、中空纤维非对称膜、中空纤维复合膜、管式膜为研究对象,研究本方法对不同种类多孔膜孔隙率测试的适用性. 选用全氟烷为测试液体,测试其孔隙率,每种

膜样品均做平行样测试,取平均值作为测试结果. 表 3 为孔径为 0.1 μm 的氧化铝陶瓷膜的孔隙率测试结果,表 4 为 0.05 μm PES 中空纤维均质膜、0.20 μm PTFE 中空纤维非对称膜、0.05 μm PVDF 中空纤维复合膜、1.0 μm 烧结管式膜的孔隙率测试结果.

表 3 氧化铝陶瓷膜的孔隙率测试结果

Table 3 Porosity test results of alumina ceramic membrane

样品直径/mm	样品厚度/mm	湿膜质量 W_1 /g	干膜质量 W_2 /g	孔隙率 P /%	孔隙率平均值 /%
25	1.397	2.139 6	1.736 3	31.50	32.02
25	1.421	2.202 8	1.779 2	32.53	

表 4 不同种类中空纤维膜的孔隙率测试结果

Table 4 Porosity test results of different hollow fiber membranes

膜样品	样品总有效长度 L /mm	样品外径 R_1 /mm	样品内径 R_2 /mm	湿膜质量 W_1 /g	干膜质量 W_2 /g	孔隙率/%	孔隙率平均值 \bar{P} /%
PES 中空纤维均质膜	93.5	1.328	0.889	2.753 2	2.665 1	66.02	65.71
	96.0	1.328	0.889	2.662 7	2.573 1	65.40	
PTFE 中空纤维非对称膜	92.0	2.416	0.947	3.414 1	2.942 6	70.75	70.59
	98.0	2.416	0.947	3.236 7	2.736 7	70.43	
PVDF 中空纤维复合膜	98.0	1.164	0.641	2.738 1	2.653 2	62.58	62.83
	94.5	1.164	0.641	2.541 6	2.459 1	63.07	
烧结管式膜	11.5	19.02	12.66	2.091 6	1.009 8	31.84	31.50
	12.0	18.89	12.61	2.085 3	1.000 2	31.17	

由以上对氧化铝陶瓷膜、中空纤维均质膜、中空纤维非对称膜、中空纤维复合膜、管式膜等多种多孔膜孔隙率的测试结果可以看出,气-液置换法可用于各种材质、不同种类、型式多孔膜孔隙率的测试.

2.3 不同测试液体

分别以水、乙醇、全氟烷作为测试液体,测试孔径为 0.80 μm 的 PA 亲水性平板膜的孔隙率,验证本方法在选用不同测试液体测试同一膜样品时,测试结果的一致性. 测试结果如表 5 所示.

表 5 PA 膜的孔隙率测试结果

Table 5 Porosity test results of PA membrane

测试液体	样品直径 R /mm	样品厚度 d /mm	湿膜质量 W_1 /g	干膜质量 W_2 /g	孔隙率/%	孔隙率平均值 \bar{P} /%
水	25	0.125	0.068 5	0.037 3	51.03	50.62
	25	0.125	0.067 8	0.037 1	50.21	
乙醇	47	0.125	0.217 9	0.131 0	51.07	50.84
	47	0.125	0.215 7	0.129 6	50.60	
全氟烷	47	0.125	0.342 3	0.142 8	49.27	49.42
	47	0.125	0.340 6	0.139 9	49.57	

由测试结果得知,水作为测试液体时,平均孔径的测试结果为 0.749 1 μm ,孔隙率测试结果的平均值为 50.62%;乙醇做为测试液体时,平均孔径的测试结果为 0.820 2 μm ,孔隙率测试结果的平均值为 50.84%;全氟烷作为测试液体时,平均孔径的测试结果为 0.8226 μm ,孔隙率测试结果的平均值为 49.42%. 孔径和孔隙率的测试结果均基本一致,且平行样品的测试结果较为接近. 说明气-液置换法用于测试多孔膜孔性能参数,对不同测试液体均是适用的,对测试液体并无选择性.

气-液置换法测试孔径、孔隙率过程中,需要将膜样品完全浸润. 理论上选用不同的测试液体,其密

度不同,在不考虑测试液体对膜材料孔结构影响的前提下,测得的孔隙率数值应该是相同的. 亲水性较好、孔径较大的膜样品可选用水作为测试液体. 对极细孔的亲水膜材料,因为水的表面张力较大,很难使膜样品完全浸润,且气体压力较高,容易使膜样品发生爆破,与疏水性较强的膜材料一样,在测试过程中应选择表面张力较小的有机试剂,如醇类、烷类等. 乙醇、异丙醇、异丁醇、全氟烷等是常用的测试液体. 实际测试过程发现,醇类液体易挥发,因极性较强,对部分有机膜材料有一定的溶胀、分解作用,会改变膜材料的孔结构,降低其机械强度. 全氟烷等为含氟的烷类化合物,极性较弱,对膜材料结构影响相对较

小,表面张力较小,对各类膜材料均有较好的浸润效果,气体置换压力较低,不易使膜样品发生形变或爆破.其缺点是黏度较大,也容易造成测试结果的偏差.相对来说,全氟烷等含氟的烷类化合物是目前气-液置换法测试多孔膜孔性能参数过程中相对较

好的测试液体.

2.4 方法精密度

以 2.3 中 PA 膜为研究对象,水为测试液体,开展了本方法测试多孔膜孔隙率的精密密度研究.表 6 为 6 个平行样品的孔隙率测试结果.

表 6 平行样品的孔隙率测试结果
Table 6 Porosity test results of parallel samples

样品直径/mm	样品厚度/mm	湿膜质量 W_1 /g	干膜质量 W_2 /g	孔隙率 $P/\%$	孔隙率 \bar{P} 的 RSD/ $\%$
25	0.125	0.0682	0.0368	51.35	0.67%
25	0.124	0.0676	0.0366	51.11	
25	0.128	0.0698	0.0380	50.79	
25	0.130	0.0715	0.0387	51.58	
25	0.124	0.0672	0.0364	50.78	
25	0.126	0.0700	0.0387	50.78	

由平行样品的孔隙率测试结果可以看出,相同膜样品,不同平行样的孔隙率测试结果比较接近,重现性较好.6 次孔隙率测试结果均在 50.78%~51.58%之间,分布非常集中.测试结果的相对标准偏差为 0.67%,处在较低的水平.说明气-液置换法是一种精确的多孔膜孔隙率测试方法.

表 8 平行样品的孔隙率测试结果

Table 8 Porosity test results of parallel samples

样品直径/mm	样品厚度/mm	湿膜质量 W_1 /g	干膜质量 W_2 /g	孔隙率 $P/\%$
47	0.173	0.416 9	0.181 9	41.94
47	0.176	0.424 8	0.183 6	42.31

作为比较,利用压汞法对相同 PLA 膜样品进行孔隙率测试,测试结果为 54.4%,大于气-液置换法的测试结果.压汞法测试过程中的操作压力很大,极易对膜材料的结构产生破坏,造成测试结果出现偏差.

由以上不同方法对 PA 膜、PLA 膜孔隙率的测试结果看,气-液置换法的测试结果要略低于其他方法,主要原因是在测试过程中,只有膜样品上的通孔对透过气体流量是有贡献的,因而气-液置换法的测试结果为通孔的孔隙率,而热法、压汞法的测试结果是包含盲孔的.此外,气-液置换法测试过程对膜样品孔结构的影响较小,适用范围更广.因而,从适用性和能够准确表征反映分离膜渗透性能的角度说,气-液置换法比热法、压汞法更适用于多孔分离膜孔隙率的测试.

2.5 方法的比对

2.5.1 热法

采用热法对 2.3 中的 PA 膜进行孔隙率测试,重量法的测试结果为 55.82%;密度法的测试结果为 53.96%,如表 7 所示.与气-液置换法的测试结果基本一致,略高一点.

表 7 不同方法的孔隙率测试结果

Table 7 Porosity test results by different methods

方法	孔隙率 $P/\%$		
	样品 1	样品 2	平均值
气-液置换法	51.35	51.11	51.23
热法	重量法	55.45	56.18
	密度法	54.26	53.65

2.5.2 压汞法

聚乳酸(PLA)膜是一种可进行生物降解的新型膜材料,具有较好的抗菌性和生物相容性,已应用于医学、食品等领域. PLA 膜疏水性强,在乙醇中或高温下易分解.无法采用现行标准方法测试其孔隙率.气-液置换过程测试孔参数在常温下进行,可选用高沸点测试液体,尤其适用于热不稳定膜材料的测试.采用气-液置换法,全氟烷为测试液体,测试了孔径为 4.5 μm 的 PLA 膜的孔隙率,结果如表 8 所示.

3 结论

气-液置换法原理科学、操作简单,常温条件下完成,适用范围广.由方法评价的研究结果可知,气-液置换法用于孔隙率的测试,可以得到通孔的孔隙率,且精密度较高,是一种适用于各种材质、不同种类、不同孔径大小的多孔膜孔隙率测试的普适

性方法.

参考文献:

[1] 国家海洋局. 膜分离技术 术语:GB/T 20103—2006[S]. 北京:中国标准出版社,2006.

[2] 董泽亮,潘献辉,李宗雨,等. 气体渗透法测量聚偏氟乙烯微孔膜孔径影响因素的研究[J]. 膜科学与技术, 2020,40(1):148—158.

[3] 国家海洋局. HY/T 039—1995,微孔滤膜孔性能测定方法[S]. 北京:中国标准出版社,1996.

[4] 国家海洋局. HY/T 110—2008,聚丙烯中空纤维微孔膜 [S]. 北京:中国标准出版社,2008.

[5] 国家海洋局. HY/T 065—2002,聚偏氟乙烯微孔滤膜 [S]. 北京:中国标准出版社,2002.

[6] American Society for Testing and Materials. ASTM F316—03—2019, Standard test methods for pore size characteristics of membrane filters by bubble point and mean flow pore test[S]. 2019.

[7] Japanese Industrial Standards. JIS K3832—2021, Testing methods for bubble point of membrane filters[S], 2021.

[8] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T 32361—2015,分离膜孔径测试方法 泡点和平均流量法[S]. 北京:中国标准出版社, 2016.

[9] 董泽亮,张艳萍,李宗雨,等. 气-液置换法测量聚乳酸生物膜的孔隙率[J]. 膜科学与技术,2023,43(3):74—80.

[10] Sanz J M, Peinador R, Calvo J I. Characterization of UF membranes by liquid-liquid displacement porosimetry[J]. Desalination,2009,245:546—553.

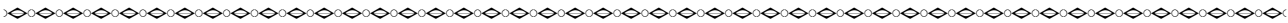
Method evaluation of porous membrane porosity measurement
by gas-liquid displacement method

DONG Zeliang , PAN Xianhui , ZHANG Yanping , HAO Jun ,
WANG Xuliang , LI Zongyu , ZHAO Jinghong

(The Institute of Seawater Desalination and Multipurpose Utilization, MNR(Tianjin), Tianjin 300192, China)

Abstract: Porosity is an important technical parameter of porous membrane materials, which is closely related to its permeation process. The gas-liquid displacement method can be operated at room temperature and measure the through holes porosity of porous membranes, which can accurately characterize the permeability of porous membrane. The testing principle and experimental method of porous membrane porosity test by gas-liquid displacement method have been elaborated. In further, the universality of this method for different material membrane, different pore size membrane and different test liquid, method precision and method comparison have been carried out. The results show that the method is scientific in principle, simple in operation and can be operated simply and has high precision, which is a universal method suitable for the porosity testing of porous membranes of various materials, different types and different pore sizes.

Key words: gas-liquid replacement method; porous membrane; porosity; pore size



天工大牵头国家重点研发计划重点专项项目启动
可降低海水淡化系统运行能耗

天津日报 4 月 11 日讯:由天津工业大学环境科学与工程学院王海涛教授牵头承担的国家重点研发计划“长江黄河等重点流域水资源与水环境综合治理”重点专项“低成本海水淡化关键技术装备研发与应用”项目近日启动,并通过项目实施方案论证。“低成本海水淡化关键技术装备研发与应用”项目由天津工业大学牵头承担,下设 4 个课题. 项目将通过海水淡化反渗透膜及元件关键制备技术、高效低能耗高压泵及能量回收装置精密制造技术的研发,形成模块化大型反渗透集成技术,并建立科技创新示范工程,实现海水淡化系统运行能耗较常规技术降低 20%以上. 同时,该项目将开展浓海水生态影响评估及冷能海水淡化、共价有机框架膜制备、浓海水高值化利用等新技术的研发,实现海水淡化及资源化前沿技术创新.

(天津日报)