

城镇水系统研究与应用

董泽亮, 潘献辉, 张艳萍, 等. 气-液置换法测量多孔膜的孔隙率[J]. 净水技术, 2024, 43(1):125-131.

DONG Z L, PAN X H, ZHANG Y P, et al. Measurement of porous membrane porosity by gas-liquid displacement method[J]. Water Purification Technology, 2024, 43(1):125-131.

气-液置换法测量多孔膜的孔隙率

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 孔隙率是多孔膜重要的孔性能参数, 现行标准测量方法在适用性方面具有一定的局限性, 且不能准确表征分离膜的渗透性能。气-液置换法可在常温条件下完成, 测出多孔膜通孔的孔隙率。文中对气-液置换法测试多孔膜孔隙率的测试原理、试验方法、测试条件等作了系统的研究和阐述, 并进一步开展了方法精密度、方法比对的评价研究。结果表明, 升压过程是气-液置换法测试孔隙率的关键, 其终点是当湿曲线由陡峭上升的曲线转变为平缓上升的直线后。该方法原理科学、操作简单、精密度高, 测试结果能够准确地反映多孔膜的渗透性能。

关键词 气-液置换法 多孔膜 通孔 孔隙率 孔径

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2024)01-0125-07

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2024.01.016

Measurement of Porous Membrane Porosity 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 pore performance parameter of porous membranes. The current standard test method has some limitations in applicability, and can not accurately characterize the permeability of separation membranes. The gas-liquid displacement method can be completed at normal temperature conditions. When used for porosity testing, the porosity of through holes of porous membranes can be obtained. The testing principle, experimental method and testing conditions of porous membrane porosity test by gas-liquid displacement method had been systematically studied and elaborated in this paper. The method precision and method comparison had been carried out. The results showed that the process of pressure boost was the key control condition of porosity measurement by gas-liquid displacement method. The end point was when the wet curve changed from a steep rising curve to a gentle rising straight line. This method is scientific in principle, simple in operation and has high precision, which test results can accurately characterize the permeability of porous membranes.

Keywords gas-liquid replacement method porous membrane through holes porosity pore size

孔隙率是指膜孔体积与膜体积之比, 是表征多孔分离膜孔结构特征的重要技术参数, 在较大程度上决定了多孔分离膜的渗透性能。孔隙率的准确测

定对膜材料的开发、技术革新和膜产品的推广应用具有重要价值^[1-2]。现行测试多孔膜的标准方法为热法和压汞法。热法用于膜材料孔隙率的测试时, 要求膜样品耐高温, 能在水或乙醇中完全浸润, 且膜样品不发生溶胀、分解等结构上变化。压汞法用于多孔膜孔隙率的测试时, 测试压力较大, 容易引起膜样品的形变而使测量结果失真。无论是热法还是压汞法, 其测试过程中均无法区分膜材料中的通孔和盲

[收稿日期] 2023-06-03

[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)

[通信作者] 董泽亮(1984—), 男, 硕士, 研究方向为分离膜检测及评价技术研究, E-mail: dzl4128@163.com。

孔,测试结果为膜样品中所有空隙孔的体积占比,严格说其大小不能准确地表征分离膜的渗透性能^[3-4]。

目前,气-液置换法是测量多孔膜孔径参数的主要方法,以透过膜的气体流量和气体压力的定量关系为基础。膜材料中盲孔对气体流量的大小没有贡献,因而气-液置换法对孔性能参数的测量结果体现的是通孔的结构特征,能更准确地表征分离膜的截留、渗透性能。气-液置换法是 *Standard Test Methods for Pore Size Characteristics of Membrane Filter by Bubble Point and Mean Flow Pore Test* (ASTM F316-03)、《分离膜孔径测试方法 泡点和平均流量法》(GB/T 32361—2015)、《聚偏氟乙烯微孔滤膜》(HY/T 065—2002)等国外标准和我国国家标准、行业标准所采用的测试方法^[5-11],主要用于多孔膜泡点压力、平均孔径、孔分布等孔性能参数的测量。气-液置换法操作过程简单,可在常温条件下完成。以气-液置换过程为基础,开展多孔膜孔隙率测试方法的研究是提高孔隙率测量结果准确性、弥补现有标准测试方法不足、完善多孔膜检测及评价技术体系的重要途径,能够实现其对膜材料研究和膜产品应用的指导作用。

聚乳酸(PLA)生物膜亲水性较差、高温下易分解,乙醇对其具有较强的软化、分解作用。其孔隙率不能按照现行标准方法进行测试。气-液置换法能够在常温条件下测试,尤其适用于热不稳定性膜材料的测试。笔者前期采用气-液置换法对 PLA 膜的孔性能参数进行了大量的测试工作,除孔径、孔分布参数外,也得到了较为可靠的孔隙率数值^[12]。但对测试试剂、样品尺寸、升压过程等测试条件以及仪器精度、方法精密度等没有进行系统研究。为进一步完善该方法测试多孔膜孔隙率的过程,形成科学、精确的孔隙率测试方法,本文以不同材质和孔径大小的尼龙 6(PA6)和 PLA 多孔膜为研究对象,对气-液置换法测试多孔膜孔隙率的测试原理、试验方法、测试条件等作了系统的研究和阐述,并对该方法进行了精密度、方法比对的评价研究。

1 试验部分

1.1 主要仪器和试剂

仪器:毛细流孔径分析仪,美国康塔公司;测厚仪,C112XBS,日本三丰公司;电子天平,AL204,瑞士梅特勒公司;手压式取样器,西伯文。试剂:纯水,自

制;Porofil 浸润液,分析纯,美国康塔公司。

1.2 测试原理

利用一定压力的气体将多孔膜膜孔内的液体置换(吹出),通过膜样品质量的变化和液体密度求得膜孔体积,再除以膜表观体积得到孔隙率。置换终点可通过透过膜气体流量的变化情况确定,当透过膜气体流量随置换气体压力开始成正比时(线性),说明膜孔内测试液体已被完全吹出,即可结束置换过程。图 1 为升压过程中透过膜气体流量随气体压力变化的曲线(湿曲线),图中 O 点为曲线形状发生明显变化的分界点,即多孔膜按照 GB/T 32361—2015 第 5 章中的规定,进行平均孔径和孔分布测试过程时湿曲线与干曲线的交点(图 2),其对应的气体流量 V_0 为膜样品上所有通孔均被气体打开时透过膜的气体流量。在透过膜气体流量未达到 V_0 之前(置换气体压力未达到 p_0 之前),气体流量-压力曲线的斜率较大,且是变化的,为陡峭上升的曲线。当透过膜气体流量达到 V_0 之后,气体流量-压力曲线的斜率较小,且不再变化,为平缓上升的直线,此时膜孔内测试液体已被完全吹出。气-液置换法测量多孔膜孔隙率的装置如图 3 所示。

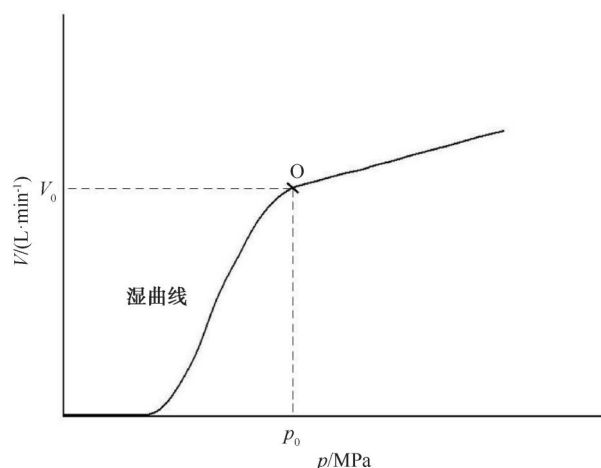


图 1 气-液置换法孔隙率测试过程中的
气体流量-压力曲线(湿曲线)

Fig. 1 Gas Flow-Pressure Curve in the Process of Porosity Measurement by Gas-Liquid Displacement Method (Wet Curve)

1.3 试验过程

1) 根据膜样品的实际情况,将膜样品制成一定直径大小的圆片,测量其厚度。

2) 样品置于适宜的测试液体内,使其完全浸润。

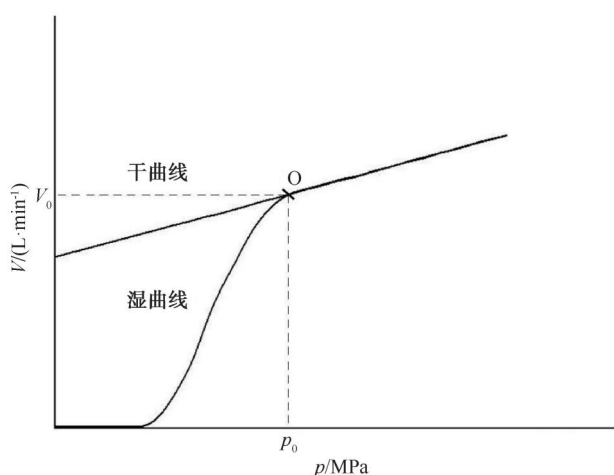
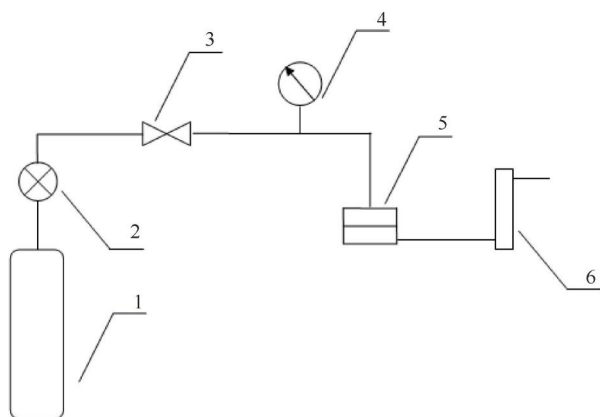


图2 气-液置换法孔径测试过程中的
气体流量-压力曲线(湿曲线和干曲线)

Fig. 2 Gas Flow-Pressure Curve in the Process of Pore Size
Measurement by Gas-Liquid Displacement Method
(Wet Curve and Dry Curve)



注:1—气源;2—减压阀;3—压力调节阀;4—压力表;5—膜固定器;6—流量计。

图3 气-液置换法测量多孔膜孔隙率装置

Fig. 3 Device for Porosity Measuring of Porous Membrane
by Gas-Liquid Displacement Method

3) 浸润后样品固定于膜固定器内,开始升压,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,用精密滤纸吸去膜表面附着的测试液体,称量得湿膜质量。

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步骤3中确定的干、湿曲线交点对应的透过气体流量值相近),将压力降至0。称量膜样品

得到干膜质量。

6) 按式(1)计算膜样品孔隙率。

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

其中: P ——孔隙率;

W_1 ——湿膜质量,g;

W_2 ——干膜质量,g;

R ——膜样品直径,mm;

d ——膜样品厚度,mm;

ρ ——测试液体密度,g/cm³。

2 结果与讨论

2.1 方法研究

2.1.1 测试气体

测试气体应干燥、洁净,且不溶于测试液体。理论上测试液体表面的气体种类对测试液体的表面张力有一定影响,进而影响气体的置换压力,但不会影响测试液体的密度和膜样品的干、湿质量。此外,膜样品在浸润过程中不与置换气体接触,因而测试气体种类对孔隙率的测试结果理论上不会有影响。常见液体的表面张力数据是指液体表面为空气时的液体-空气间的界面张力。空气的主要成分是氮气,且氮气是一种廉价易得的惰性气体,一般不溶于常见的测试液体,因而选用经过滤的氮气作为孔隙率测试的测试气体。

2.1.2 测试温度

气-液置换过程中,气体需要克服测试液体被排出膜孔过程中形成的弯曲液面两侧压力差,液体表面张力越大,压力差越大,气-液置换的操作压力就越大。理论上,温度不同,测试液体的表面张力和密度的大小不同,气体的置换压力和样品的干、湿膜质量不同,但只要表面张力、密度的数据与温度是对应的,对孔径和孔隙率的计算结果就没有影响。实际上,温度对表面张力和密度的影响较小,尤其是对液体密度的影响更小。如水在4℃时的密度为1.000 g/cm³,25℃时为0.997 g/cm³,50℃时为0.988 g/cm³。因而在孔隙率的测试过程中,没有必要严格控制测试液体和测试环境处于某个特定温度,只要保持在某个温度范围内基本恒定即可。GB/T 32361—2015对基于气-液置换过程测试分离膜平均孔径和孔分布的室温和测试液体温度并没有严格要求^[9],考虑到温度对测试液体的密度影响很

小,且在孔隙率的计算过程中不涉及测试液体表面张力、操作压力等参数,常温条件下更有利于试验操作,环境因素的变化较小,也是膜产品的适宜使用温度。因而在孔隙率测试过程中,对测试液体和环境的温度不作严格要求,常温即可,为 $(20\pm 5)^{\circ}\text{C}$ 。

2.1.3 测试液体

在孔径和孔隙率的测试过程中,需要用测试液体完全浸润膜样品,且不破坏膜结构。常用的测试液体有水、乙醇、异丙醇、Porofil、Galwick、GALDEN、Novec、HCFC等。亲水性膜材料可选用水作为测试液体,但水的表面张力较大,测试细孔的膜时气体置换压力较大,会使膜样品形变破裂,且过大的表面张力不利于膜样品的完全浸润。疏水性膜材料可选用醇类作为测试液体,但实际测试中发现,醇类易挥发,且对部分膜材料有一定的软化、溶胀作用,会降低膜材料的机械强度。Porofil、Galwick、GALDEN等系列测试液体均为含氟的烷、醚类有机物,其表面张力较小,对亲水膜和疏水膜均有较好的浸润效果,其性质较为温和,对膜材料的结构影响较小,试验操作压力较低。理论上,选用的测试液体不同,气体置换压力和干、湿膜质量不同,但经过计算得到的孔隙率结果是相同的,只要测试液体能够完全浸润膜样品,对所测膜的孔结构无破坏即可。

2.1.4 样品浸润

测试过程中,需要将膜样品在测试液体中完全浸润,使膜孔内充满测试液体,如果膜样品不能完全浸润,会使孔隙率的测量值偏小。一般来说,测试液体的表面张力越小,越容易进入膜孔;孔径大的膜更容易浸润。对难以充分浸润的膜样品,可借助超声、负压、置换的方式实现其浸润。相比于平板式膜样品,中空纤维膜因为有内腔结构,内部气阻明显,其浸润时间要长一些。可参考标准 GB/T 32361—2015 测试分离膜孔径时对膜样品浸润时间的要求,平板膜样品的浸润时间为 2 h,中空类膜样品的浸润时间为 24 h。

2.1.5 样品尺寸

在气体置换膜孔内测试液体的过程中,当膜孔被气体打开后,气体透过膜孔的流量随压力的升高而增加。膜样品尺寸应满足使透过膜气体流量处在流量计准确的计量范围内。可参考标准 GB/T 32361—2015 规定的气-液置换过程测试分离膜孔径对样品尺寸的要求。

2.1.6 仪器精度

气-液置换法测试孔性能参数是以透过膜气体流量与气体压力的定量关系为基础,因而测试设备应具备精确的气体压力和气体流量计量功能。标准 GB/T 32361—2015 规定了基于气-液置换过程测试分离膜孔径的压力表量程范围应涵盖孔径所需的压力范围、精度等级不低于 0.4 级;流量计量程为 0~100 L/min、精度等级不低于 2.5 级。如果选用大量程、低精度的压力表和流量计,为获得准确的测试结果,则需要制备大尺寸的膜样品。对于孔隙率不高于 90%、孔径不大于 15 μm 的多孔膜,样品取直径 25 mm 的圆片时,测试过程中透过膜气体总流量一般不超过 50 L/min。如果膜样品的孔隙率较小,在测试过程还需增大膜样品的尺寸以增加膜面积,才可以使透过膜气体总流量处在流量计精确的测量范围内。孔隙率的测试以孔径测试过程为基础,但测试过程中仅需能够明确湿曲线的形状变化情况即可。气体置换压力和气体流量数据并不参与孔隙率的计算,因而孔隙率测试装置对压力表、气体流量计的精度要求参考孔径测试仪器的精度要求即可,且孔隙率和孔径同属于多孔膜孔性能参数,往往需要同时测量,对设备精度要求保持一致也是科学合理的。

2.1.7 升压速率

在气-液置换过程中,升压过程需要缓慢,使气体压力和透过气体的流量处于动态平衡。如果升压过程太慢,会导致试验时间过长,且测试液体的挥发会对测试过程产生不利影响,从而使气体压力和流量的数据“失真”;升压速度太快,会导致气体流量-压力图像上数据点过少而无法准确确定湿曲线形状。对某一特定膜样品,满足条件的升压速率并不是特定值,其范围较宽。对不同的膜样品,其测试压力范围不同,合适的升压速率范围也是不同的,可通过试验确定。只要设定的升压速率在合适升压速率的范围内即可。气-液置换法测试孔隙率过程的核心是用高压气体将膜样品“通孔”内的测试液体全部吹出,设置的升压过程只要能够从气体流量-压力图像上确定湿曲线已由陡峭的曲线转变为直线,停止升压得到“干膜”即可,对测试压力范围、升压方式、升压速度和稳压时间不需要严格控制。研究结果表明,湿曲线转变为直线后,因膜样品“通孔”内的测试液体已被完全吹出,继续升压或稳压并不会明显影响膜样品质量,进而影响孔隙率的测试结果。

果。这也是标准 GB/T 32361—2015 对此方法测试分离膜泡点压力、孔径、孔分布过程时,对升压过程不进行严格规定,仅要求缓慢升压即可的原因。而且,这几个孔性能参数的得出需要流量、压力数据参与计算,但孔隙率的测试过程中,压力、气体流量数据并不参与计算。一般来说,孔径小、孔分布宽的膜样品测试,气体置换压力大,升压速率大;孔径大、孔分布窄的膜样品,气体置换压力小,升压速率小。

2.1.8 升压终点

气体置换膜孔内液体的过程中,随着气体压力的增大,不同大小膜孔内的测试液体依次被气体排出,膜样品的质量逐渐减小,因而升压终点不同,干膜质量不同,计算出的孔隙率数值不同。理论上当所有膜孔内的测试液体全部被气体吹出后,膜样品质量不再变化,此时称得干膜质量计算出的孔隙率值才是膜样品的真实孔隙率。全部膜孔被打开对应的正是湿曲线转变为直线时,此时干、湿曲线开始相交重合。试验中分别以 PA6 亲水膜和 PLA 疏水膜为研究对象,选用不同的测试液体,研究了升压终点对孔隙率测试结果的影响。

(1) PA6 膜孔隙率测试中的升压终点

选用孔径为 0.8 μm 的 PA6 亲水性平板膜为研究对象,水为测试液体,研究不同升压终点对孔隙率测试结果的影响。测试样品制成直径为 25 mm 的膜片。孔径测试过程中,湿曲线与干曲线交点对应的透过膜气体流量为 19 L/min。表 1 为不同气体流量时干膜质量(不同升压终点时测得的膜样品质量)、湿膜质量及利用式(1)计算出的孔隙率。图 4 为干膜质量和孔隙率测试值随透过膜气体流量的变化。

(2) PLA 膜孔隙率测试中的升压终点

选用孔径为 5.0 μm 的 PLA 膜为研究对象,膜样品制成直径为 47 mm 的膜片,采用气-液置换法, Porofil 为测试液体,研究不同升压终点对孔隙率测试结果的影响。孔径测试过程中,湿曲线与干曲线交点对应的透过膜气体流量为 13 L/min。图 5 为干膜质量和孔隙率测试值随透过膜气体流量的变化。

由对 PA6 膜和 PLA 膜孔隙率的测试结果可知,随着气体置换压力逐渐增大,透过膜的气体流量逐渐增大,实际所得干膜质量迅速减小,孔隙率测试值迅速增加。当透过气体流量值达到孔径测试过程中湿曲线与干曲线交点对应的透过膜气体流量值后(PA6 膜为 19 L/min, PLA 膜为 13 L/min),干

表 1 不同气体流量时样品的干膜质量、湿膜质量和孔隙率
Tab. 1 Dry Membrane Mass, Wet Membrane Mass and Porosity of Samples at Different Gas Flow Rates

最大气体流量/ (L·min ⁻¹)	湿膜质量 W ₁ /g	干膜质量 W ₂ /g	孔隙率 P
0.5	0.067 6	0.061 5	9.976%
3.0	0.067 3	0.053 6	22.41%
6.0	0.069 0	0.050 3	30.58%
9.0	0.067 5	0.044 8	37.13%
12.0	0.070 1	0.042 0	45.96%
15.0	0.068 9	0.038 6	49.56%
18.0	0.068 3	0.037 2	50.86%
19.0	0.068 5	0.037 3	51.03%
22.0	0.068 7	0.037 4	51.19%
27.0	0.068 1	0.036 9	51.03%
50.0	0.068 6	0.037 1	51.52%

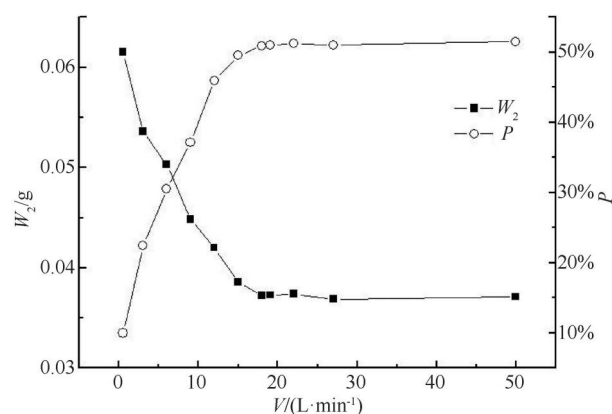


图 4 干膜质量和孔隙率随气体流量的变化

Fig. 4 Variation of Dry Membrane Mass and Porosity with Gas Flow Rates

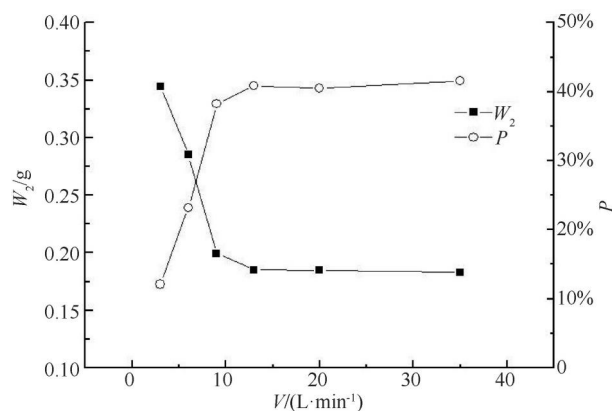


图 5 干膜质量和孔隙率随气体流量的变化

Fig. 5 Variation of Dry Membrane Mass and Porosity with Gas Flow Rates

膜质量和孔隙率几乎保持不变,继续增大置换气体压力,透过膜气体流量的大幅增加并不会明显改变孔隙率的测试值。对 PA6 膜样品,当透过气体流量在 19~50 L/min 变化时,孔隙率测试值的变化量仅为 0.49%;对 PLA 膜样品,当透过气体流量在 13~35 L/min 变化时,孔隙率测试值的变化量仅为 0.71%。

在多孔膜孔径测试过程中,湿曲线与干曲线交点对应的是膜样品上所有通孔内的测试液体被气体完全置换时的气体流量与压力。交点之前,较小孔内还存在测试液体,湿曲线为陡峭上升的曲线;交点之后,所有通孔内均不存在测试液体,湿曲线为平缓上升的直线,透过膜气体流量仅随气体压力正比例增加。所以在气-液置换法测试多孔膜孔隙率过程中,升压终点应该是湿曲线转变为直线后,这种情况下测得的孔隙率数值才能够准确反映多孔膜的孔结构特征,为真实孔隙率。

2.2 方法精密度研究

分别以 2.1.8 小节中的 PA6 膜和 PLA 膜为研究对象,开展了本方法测试多孔膜孔隙率的精密度研究。

2.2.1 PA6 膜孔隙率测试

表 2 为以水为测试液体,PA6 膜平行样品的孔隙率测试结果。

表 2 PA6 膜孔隙率测试结果

Tab. 2 Porosity Test Results of PA6 Membrane

样品号	湿膜质量 W_1/g	干膜质量 W_2/g	孔隙率 P
1	0.068 5	0.037 3	51.03%
2	0.067 8	0.037 1	50.21%
3	0.067 9	0.037 3	50.05%
4	0.068 3	0.037 5	50.37%
5	0.068 1	0.037 2	50.54%
6	0.068 6	0.037 3	51.19%

表 4 PA6 膜热法孔隙率测试结果

Tab. 4 Porosity Test Results of PA6 Membrane by Thermal Method

样品号	样品直径/mm	样品厚度/mm	重量法			密度法		
			湿膜质量/g	干膜质量/g	孔隙率	干膜表观密度/ ($g \cdot cm^{-3}$)	膜材料密度/ ($g \cdot cm^{-3}$)	孔隙率
1	47	0.125	0.253 5	0.130 8	56.78%	0.603 4		53.94%
2	47	0.126	0.251 5	0.130 1	55.73%	0.595 4	1.31	54.55%
3	47	0.125	0.254 8	0.131 8	56.92%	0.608 1		53.58%

2.3.2 PLA 膜孔隙率测试

PLA 亲水性较差,在乙醇中会分解,且不耐高温,无法采用现行标准测试方法进行孔隙率测试。作为比对方法,采用压汞法对该膜样品进行孔隙率

2.2.2 PLA 膜孔隙率测试

表 3 为以 Porofil 为测试液体,PLA 膜平行样品的孔隙率测试结果。

表 3 PLA 膜孔隙率测试结果

Tab. 3 Porosity Test Results of PLA Membrane

样品号	湿膜质量 W_1/g	干膜质量 W_2/g	孔隙率 P
1	0.412 6	0.185 1	40.83%
2	0.416 5	0.186 7	41.01%
3	0.420 3	0.182 8	40.73%
4	0.412 1	0.184 6	41.31%
5	0.414 1	0.184 1	41.04%
6	0.416 7	0.183 8	40.60%

由分别对 PA6 膜和 PLA 膜平行样品的孔隙率测试结果可知,相同膜样品,不同平行样的孔隙率测试结果比较接近,稳定性较高。6 次 PA6 膜孔隙率的测试结果均在 50%~52%,相对标准偏差为 0.90%,处在较低的水平;6 次 PLA 膜孔隙率的测试结果均在 40%~42%,相对标准偏差为 0.62%,同样处在较低的水平。说明气-液置换法是一种精确的多孔膜孔隙率测试方法。

2.3 方法的比对研究

2.3.1 PA6 膜孔隙率测试

PA6 膜亲水性较好,且耐高温,可采用现行的《微孔滤膜孔性能测定方法》(HY/T 039—1995)作为比对方法,对本研究中孔径为 0.8 μm 的 PA6 膜进行孔隙率测试,结果如表 4 所示。重量法测试结果的平均值为 56.48%;密度法测试结果的平均值为 54.02%。均略高于气-液置换法的测试结果(2.2.1 小节中 6 次平行样测试结果的平均值为 50.56%)。

测试(HY/T 065—2002),测试结果为 54%,略大于气-液置换法的测试结果(2.2.2 小节中 6 次平行样测试结果的平均值为 40.92%)。因为压汞法操作压力较大,会造成有机膜样品结构的变化,进而影响

测试结果。

由以上热法、压汞法的对 PA6 膜、PLA 膜孔隙率的测试结果可知,其测量值均略大于气-液置换法的测试结果。部分原因是不同测试方法的操作过程对膜样品结构的影响不同,尤其是有机膜样品机械强度较小,易发生形变。更重要的原因是气-液置换法所测孔仅为能够贯穿膜两侧,对分离膜渗透过程有贡献的通孔。对于以“柱状孔”为主的微孔膜,其盲孔相对较多,因而会造成气-液置换法的测试结果明显低于现行标准测试方法。对于以“交联孔”为主的小孔径多孔膜,因为其中盲孔相对较少,气-液置换法和现行标准测试方法的测试结果会比较接近。从能够科学、准确反映分离膜渗透性能的角度评价,气-液置换法是优于热法、压汞法的。

3 结论

气-液置换法可在常温条件下测试多孔膜的孔隙率,其操作过程简单、精密度高,测试结果能够科学、准确反映分离膜的渗透性能。在测试过程中,可选用氮气作为测试气体;测试温度在常温下即可;测试液体宜选用能够使膜样品完全浸润、不破坏膜结构的测试液体;膜样品的取样尺寸应使透过膜气体流量处在流量计精确的计量范围内;升压过程是关键,需缓慢升压,终点是湿曲线由陡峭上升的曲线转变为平缓上升的直线后。

参考文献

- [1] 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. 膜分离技术 术语: GB/T 20103—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Technical terms for membrane separation: GB/T 20103—2006 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2006.
- [2] 贾蓬, 徐雪瞳, 黄菲, 等. 多孔材料的孔结构对其力学性能及破裂机制的影响[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2021, 42(12): 1768—1774.
- JIA P, XU X T, HUANG F, et al. Effect of pore structure on mechanical properties and fracture mechanism of porous materials [J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2021, 42(12): 1768—1774.
- [3] 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.

- DONG Z L, PAN X H, LI Z Y, et al. Study on influencing factors of measurement of pore size of polyvinylidene fluoride microporous membrane by gas permeating method[J]. Membrane Science and Technology, 2020, 40(1): 148—158.
- [4] 国家海洋局. 微孔滤膜孔性能测定方法: HY/T 039—1995[S]. 北京: 中国标准出版社, 1995.
- State Oceanic Administration. Method for measuring the pore properties of microporous filtration membranes: HY/T 039—1995[S]. Beijing: Standards Press of China, 1995.
- [5] American Society for Testing and Materials. Standard test methods for pore size characteristics of membrane filters by bubble point and mean flow pore test: ASTM F316—03—2019[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2019.
- [6] American Society for Testing and Materials. Standard test method for pore size characteristics of membrane filters using automated liquid porosimeter: ASTM E1294—1999 [S]. West Conshohocken: ASTM International, 1999.
- [7] Japanese Industrial Standards Committee. Testing methods for pure water permeability flow of ultrafiltration modules: JIS K3821—1990 [S]. Tokyo: Japanese Standards Association, 1990.
- [8] Japanese Industrial Standards Committee. Testing methods for bubble point of membrane filters: JIS K3832—2021[S]. Tokyo: Japanese Standards Association, 2021.
- [9] 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. 分离膜孔径测试方法 泡点和平均流量法: GB/T 32361—2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Test methods for pore size properties of membrane filters—Bubble point and mean flow pore test: GB/T 32361—2015 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2016.
- [10] 国家海洋局. 中空纤维微孔滤膜测试方法: HY/T 051—1999[S]. 北京: 中国标准出版社, 1999.
- State Oceanic Administration. Test methods for hollow fiber microporous membranes: HY/T 051—1999 [S]. Beijing: Standards Press of China, 1999.
- [11] 国家海洋局. 聚偏氟乙烯微孔滤膜: HY/T 065—2002[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- State Oceanic Administration. Microporous membrane of polyvinylidene fluoride: HY/T 065—2002 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2002.
- [12] 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.
- DONG Z L, ZHANG Y P, LI Z Y, et al. Measurement of porosity of polylactic acid biofilm by gas-liquid displacement method[J]. Membrane Science and Technology, 2023, 43(3): 74—80.