

·研究简报·

泡压-滤速法研究聚丙烯微孔膜的孔径及其分布*

冉少锋 祝巍 徐懋**

(中国科学院化学研究所高分子物理开放实验室 北京 100080)

关键词 泡压-滤速法, 聚丙烯微孔膜, 双轴拉伸, 平均孔径, 孔径分布

膜科学与膜技术作为新兴的材料科学分支之一, 在国民经济中发挥着越来越重要的作用. 近年来, 高分子微孔膜的研究与应用正引起人们日益增长的关注. 采用双轴拉伸方法制备的聚丙烯微孔膜同时具备了良好的力学性能和透过性能^[1], 克服了单轴拉伸方法各向异性的缺点, 是一种很有前途的膜材料, 可广泛应用于超滤、医药、电化学和电池隔膜等领域. 但对此类膜的性能表征, 尤其是孔径大小与分布的表征缺乏简单可行的方法. 而孔径大小及分布是微孔膜的一个最基本的参数, 它对于理解膜的成孔规律及实际应用都有极其重要的意义. 已知的测量孔分布的方法有很多种. 压汞法^[2,3]原则上可以测量各种类型的多孔结构, 但其设备复杂; 渗入膜中的汞量并非只反映了对透过性能有贡献的孔结构; 测量所用压力较高, 可能会改变原始的膜孔结构. 采用已知粒径液的超滤法^[4-6], 由于缺少已知粒径的标准系列滤液, 使其应用受到限制. 电子显微镜方法可以观察膜面和断面的孔结构, 但它仅反映了膜的一个极其微小的局部. 可见, 这些方法各有其局限性, 并不能完全反映对透过性能有贡献的孔的情况. Erbe^[7]首先提出了用泡压-滤速法来测定微孔膜中的孔径分布. 这一方法已得到很好的发展^[4]. 其原理如下: 当膜两侧的压差逐步增大到某一值时, 微孔膜中的最大孔道开始被贯通, 而其它较小的孔则均未贯通, 这时通过微孔膜的液体全是由最大孔中过去的. 随压差进一步增大, 较小的孔道逐步被打开, 直至可通的孔道全有液体透过. 在某一压差下新被打开的孔的半径 r 可由泡压法公式得出, 而这时随压差变化而引起的额外的流量增量可认为是由这些新开通的半径为 r 的等效圆柱孔中流过的, 由这部分流量增量值得出等效孔的数目 n . 通过对不同压差下液体流量数据的分析, 就可得到孔径分布 $n(r)$. 这种方法测得的是等效流体力学孔径分布, 与微孔膜用作滤膜的实用条件相近, 因而被认为有较好的物理意义和实用意义^[8,9].

本文试用了泡压-滤速法测定双轴拉伸方法制备的聚丙烯微孔膜的孔径分布. 计算了各种平均孔径值, 提出了表征孔径分布的量化方法, 为制备过程中微孔膜结构的控制以及微孔膜的结构性能关系研究和实际应用提供了可用的表征方法和参量.

自制测量装置(透液装置)如图1. 透液样品池上部充满与膜浸润的液体-异丁醇, 下部与储液罐连接, 罐中充有待透过的液体-水. 装样品前, 先要将微孔膜、滤纸和多孔板在异丁醇中浸泡数小时, 以确保异丁醇能充分进入微孔中. 在不同压差下, 测量单位时间内

* 1998-01-04 收稿, 1998-03-27 修稿; 国家自然科学基金资助课题(基金号 2943401);

** 通讯联系人

透过微孔膜的液体体积,从而求出微孔膜的体积流量 J 和压差 P 的关系.

根据 Erbe^[7] 和 Kesting^[4] 对流量曲线的讨论,采用折线近似的方法对实验得到的 J - P 曲线做解析处理(图 2). 用 Cantor^[10] 的泡压法公式:

$$r = 2\sigma/p \tag{1}$$

来计算在压差 P 时被贯通的孔道的半径,式中 σ 为水与异丁醇之间的表面张力,取 $1.7 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ ^[5]. 在图 2 中,压差区间 AB 内被开通的孔道的半径应介于 $r_A = 2\sigma/P_A$ 和 $r_B = 2\sigma/P_B$ 之间. 在压差区间 $P_B - P_A$ 很小时,这些新开通孔道的半径可近似地用平均值 $r_{AB} = (r_A + r_B)/2$ 来表示. 可认为毛细管中液体的流速符合 Hagen-Poiseuille 公式,这样由压差区间内额外的流量增量 ΔJ_{AB} 就可算出单位面积微孔膜上孔径为 r_{AB} 的等效孔道的数目,或称孔密度 n_{AB}

$$n_{AB} = d\eta P_{AB}^3 \Delta J_{AB} / (2\pi\sigma^4) \tag{2}$$

式中 d 为膜厚, η 为水的粘度, $P_{AB} = 2P_A \cdot P_B / (P_A + P_B)$. 单位膜面积上半径为 r_{AB} 的有效孔的总面积 A_{AB} 则可按下式算出:

$$A_{AB} = 2\eta d P_{AB} \Delta J_{AB} / \sigma^2 \tag{3}$$

由 $J_{AB} = \Delta J_{AB} / P_{AB}$ 还可得到微孔膜全部开通时,单位压差下由半径为 r_{AB} 的孔道中实现的流量.

这样通过对整条 J - P 曲线的处理就可得到微孔膜的孔密度分布 $n_{AB}(r_{AB})$, 孔面积分布 $A_{AB}(r_{AB})$ 和流量分布 $J_{AB}(r_{AB})$.

图 3 是所测聚丙烯微孔膜的 P - J 曲线. 可以看到我们得到的 P - J 曲线呈 S 型. 在低压

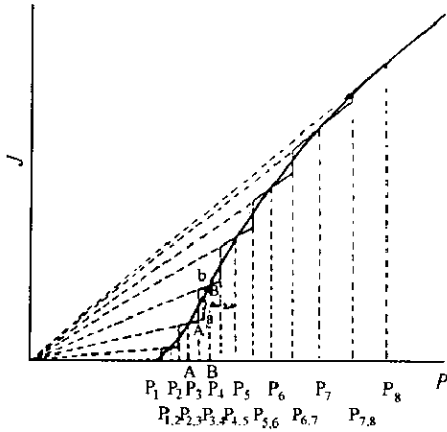


Fig. 2 Graphical solution of the effluent-flux-vs.-pressure curve for an ultrafiltration membrane

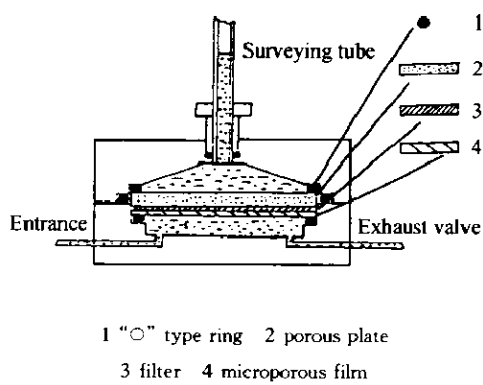


Fig. 1 The sectional drawing of the experimental setup

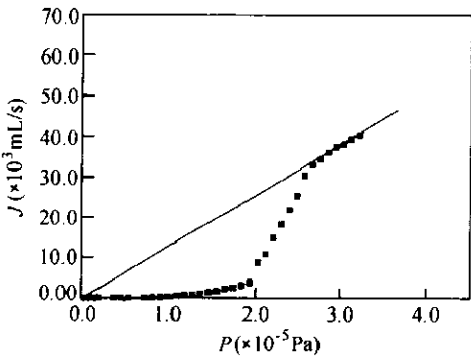


Fig. 3 P - J curve of a polypropylene microporous film

差区检测不到流量,只有当压差到达一临界值时,流量才开始迅速增大,这时微孔膜的最大孔开始打开.因此由这一临界值可以粗略计算出这一微孔膜的最大孔径, $r_{\max} = 38.3\text{nm}$.

图4中分别给出的孔密度分布(n_{AB})描述了单位面积微孔膜中不同孔径的孔的数量;孔面积分布(A_{AB})描述了单位膜面积上不同尺寸的孔所占的面积;流量分布(J_{AB})则决定了单位压差下,透过不同尺寸的微孔的液体流量.这三种曲线是微孔膜的基本参数,它们决定了微孔膜的液体透过性能和与此相关的微孔结构状况.

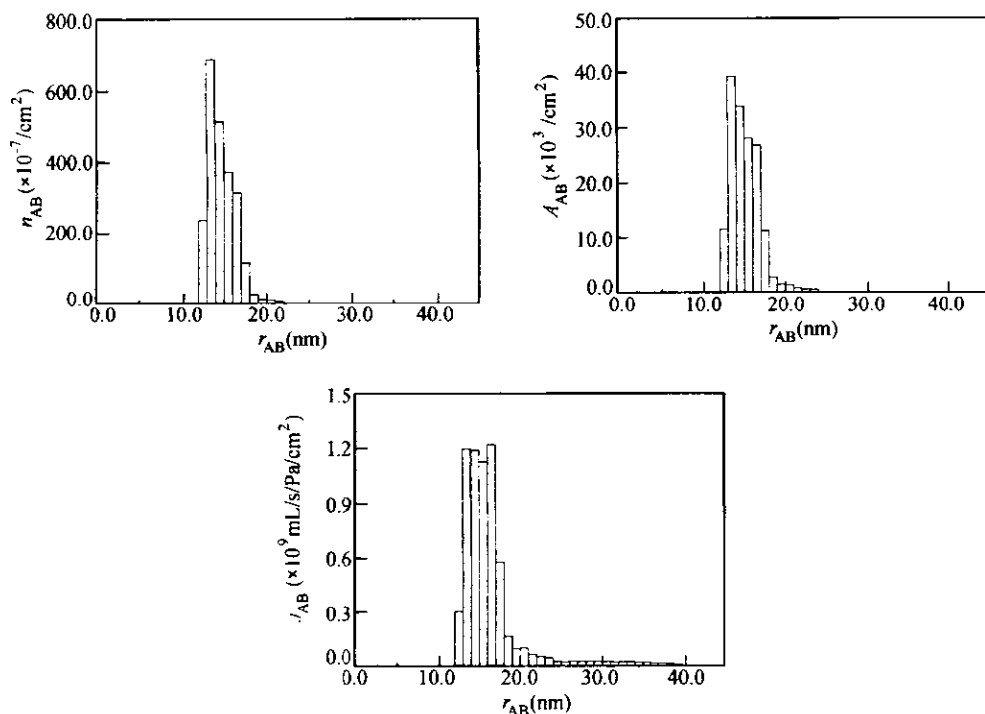


Fig. 4 The pore-density, pore-area and effluent flux distribution of PP microporous film

以孔径值 r 以下的孔数占总孔数的百分比值对孔径 r 作图,即可得到孔密度的积分曲线.同理还可分别得到孔表面积和孔流量的积分曲线.所测聚丙烯微孔膜的三种积分曲线见图5,其中 n_g 、 A_g 和 J_g 分别为单位膜面积孔密度、孔面积和孔流量的总量.我们建议可将积分曲线上累计量为50%的点所对应的孔径值定义为试样的平均孔径.这样,利用泡压-滤速法可以很方便地给出表征微孔膜孔道结构的多种平均孔径值,它们分别是数量平均孔径 r_n ,面积平均孔径 r_A ,和流量平均孔径 r_J .在微孔膜用作滤膜的情况下,用流量平均孔径来表征微孔膜是很合理的,它的物理意义是通过该微孔膜的一半流量是由半径小于 r_J 的孔道承担的,而另一半则是由大于 r_J 的孔道承担的.

这三种平均孔径的数值大小应符合关系:

$$r_n \leq r_A \leq r_J \quad (4)$$

这是因为在这些平均孔径中孔径尺寸的权重是很不相同的. 在 r_n 的确定中不考虑孔道的尺寸大小, 而在 r_A 和 r_J 中孔径大小的权重因子分别为 r^2 和 r^4 . 只有在孔径尺寸均一时(4)式中的等号才成立. 因此在这些平均值中包含了微孔膜孔径分布的信息. 分布越宽, 它们之间的差别越大. 表 1 中给出了所测聚丙烯微孔膜的三种平均孔径值. 它们均在 14nm 左右, 相差不大, 这说明试样的孔径分布应是较窄的.

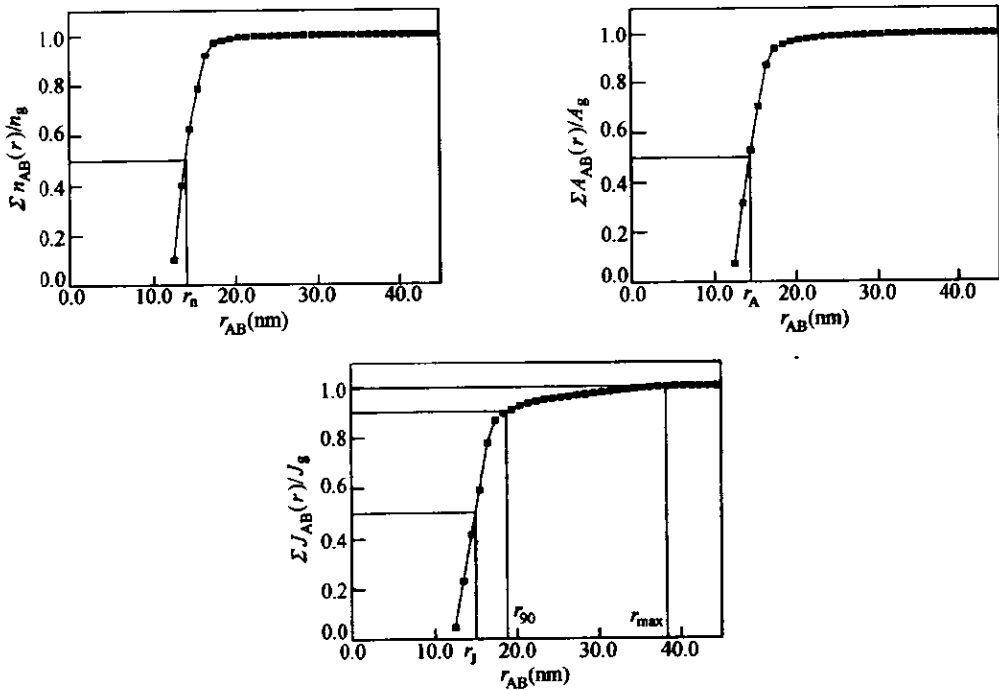


Fig.5 The integral curves of pore-size, pore-area and effluent flux for PP microporous film

图 4 和 5 所示的分布曲线对试样的孔径分布给出了全面的、直观的描述, 但不易于对不同试样做定量的比较, 通常采用不同平均值之比来对分布做一简单的量化表征, 这样有利于试样间的比较. 表 2 中给出了试样的 $R_{A_n} = r_A/r_n$ 和 $R_{J_n} = r_J/r_n$ 值. 这些值非常接近 1, 说明试样的孔径分布是很窄的. 对于分布较窄的试样, 我们还可采用另外一些比值来作量化表征. 它们可以是 $R_{max} = r_{max}/r_J$ 或 $R_{90} = r_{90}/r_J$ ^[11], r_{max} 是膜中的最大孔径尺寸, r_{90} 则是流量积分曲线上 90% 流量值对应的孔径尺寸. 所测微孔膜的 R_{max} 和 R_{90} 也在表 2 中

Table 1 Different kinds of average pore size obtained from the integral curves

Average pore size	Value (nm)
r_n	14.0
r_A	14.4
r_J	14.9
r_{90}	18.8
r_{max}	38.3

Table 2 The quantitative characterization of the pore size distribution

The pore size distribution	Value
R_{A_n}	1.03
R_{J_n}	1.06
R_{90}	1.26
R_{max}	2.57

给出,它们可对 1 有较大偏离.考虑到实际测定中 $r_{\max}$ 的确定不太容易,误差较大,因此建议用 R_{90} 作为微孔膜孔径分布的量化表征参数.在滤膜应用中, R_{90} 的物理意义是,它告诉我们 90% 的滤过流体是在小于平均孔径 R_{90} 倍的孔道中流过的,因而它反映了滤膜筛分作用的精细程度.

REFERENCES

- 1 Xu Mao, Hu Shiru, Guan Jiayu. US Pat, 5134174. 1992-07-28
- 2 Gregg S J, Sing R S W. Adsorption Surface Area and Porosity. London: Academic Press, 1967
- 3 Vigo F, Bottino A, Munari S, Capannelli G. J Appl Polym Sci, 1977, 21: 3269~3290
- 4 Kesting R E. Synthetic Polymeric Membrane. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1985
- 5 Capannelli G, Vigo F, Munari S. J Membrane Sci, 1983, 15: 289~313
- 6 Kassotis J, Shmidt J, Hodgins L T, Gregor H P. J Membrane Sci, 1985, 22: 61~76
- 7 Erbe F. Kolloid Z, 1933, 63: 277~285
- 8 Ye Lingbi(叶凌碧), Liu Dazhen(刘大真), Yu Heng(宇恒). Membrane Separation Science and Technology(膜分离科学与技术), 1983, 3(1): 54~62
- 9 Qi Xiucong(齐秀聪), Wang Jinquan(王金泉). Membrane Science and Technology(膜科学与技术), 1995, 15(1): 56~61
- 10 Cantor M. Ann Phys(Newfoundland), 1892, 47: 399~423
- 11 Zhu Wei, Zhang Xian, Zhao Chuntian, Wu Wei, Hou Jianan, Xu Mao. J Polym for Advanced Tech, 1996, 7: 743~749

DETERMINATION OF AVERAGE PORE SIZE AND SIZE DISTRIBUTION OF A POLYPROPYLENE MICROPOROUS FILM BY THE COMBINATION METHOD OF BUBBLE-PRESSURE AND FLUID PERMEABILITY

RAN Shaofeng, ZHU Wei, XU Mao

(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract The combination method of bubble-pressure and fluid permeability was used to determine the average pore size and size distribution of a polypropylene(PP) microporous film prepared by biaxial stretching. The flux average pore size r_f and a parameter $R_{90} = r_{90}/r_f$ were suggested to characterize the pore structure of a microporous films, especially when they are used as filtration membranes. r_{90} is the pore size corresponding to 90% integral flux along the integral flux/pore size curve. The polypropylene microporous film sample shows a narrow pore size distribution with $R_{90} = 1.26$ and the average pore size $r_f = 14.9\text{nm}$.

Key words Bubble-pressure, Fluid permeability, Polypropylene, Microporous film, Biaxial stretching, Pore size and distribution