



# 液—液法测定多孔材料孔径

张汝珍 蒋正典 程继贵

(合肥工业大学, 合肥 230009)

**摘要** 研究了用液—液系统测定多孔材料孔径的方法。采用界面张力低的正丁醇—水系统, 以正丁醇为浸渍介质、水为渗透介质, 在测量 $10 \sim 0.01 \mu\text{m}$ 孔径时仅需 $3.6 \times 10^{-4} \sim 3.6 \times 10^{-1} \text{MPa}$ 的测试压力。测量精度为:  $10 \sim 1 \mu\text{m}$ ; 2%;  $1 \sim 0.01 \mu\text{m}$ ; 5%。液—液法的优点在于以 $3.6 \times 10^{-1} \text{MPa}$ 的低测试压力可测量 $0.01 \mu\text{m}$ 数量级的极小孔径, 从而使测试仪器的结构大大简化。

**关键词** 液—液法 正丁醇—水系统 多孔材料 孔径测定

## 1 前言

多孔材料孔径是指多孔材料内部孔隙的半径, 通常以最大孔径、平均孔径、孔径分布的形式给出。测定多孔材料孔径的方法有多种。ISO4003—1977和GB5249—85规定了可渗透性烧结金属材料(过滤器、多孔轴承、多孔电极和具有连通孔隙的其它零部件)内部孔隙的孔径测定方法, 此方法称为气泡法。气泡法是用对材料有良好润湿性的液体浸渍多孔材料样品使之充满开孔隙空间, 然后以气体将连通孔中的液体推出, 依据所用的气体压力计算孔径值。假定多孔材料的孔道为直圆柱形毛细管, 则孔道半径与气体压力之间的关系遵从Laplace定律:

$$r = \frac{2\sigma \cos\theta}{\Delta P} \quad (1)$$

式中  $r$ ——孔径,  $\text{m}$

$\sigma$ ——浸渍液体的表面张力,  $\text{N/m}$

$\theta$ ——浸渍液体对被测材料的润湿角,

当完全润湿时  $\theta = 0^\circ$

$\Delta P$ ——在静态下试样两面的压力差,  $\text{Pa}$

对于选定的浸渍液体,  $\sigma$ 和 $\theta$ 为定值。测量出现第一个气泡时对应的气体压差, 按公式(1)即可计算出样品的最大孔径值。通过测量试样两端面间的气体压力差和流经样品的气体流量, 可得出流量—压差曲线, 解析曲线可得孔径分布。该方法的最大优点是仪器结构简单, 易操作, 测量重复性好, 且可精确测定最大孔径。但气泡法受浸渍液体表面张力的限制, 用气体推出样品中细小孔内浸渍液体时要求较高压强, 因此用来测量小于 $0.1 \mu\text{m}$ 孔径时有困难。例如以无水乙醇为浸渍介质, 测量 $0.01 \mu\text{m}$ 数量级的极小孔径时, 所需气体压力为 $4.4 \text{MPa}$ , 从而使仪器的结构复杂化。故气泡法不适于测量极细孔径。

液—液法是采用与液体浸渍介质不相溶的另一种液体作为渗透介质, 代替气泡法中的气体将试样孔道中的浸渍介质推出。选择界面张力低的液—液系统, 例如水—正丁醇系统的界面张力为 $1.8 \times 10^{-3} \text{N/m}^{[1]}$ , 用此系统测量 $10 \sim 0.01 \mu\text{m}$ 孔径时仅需 $3.6 \times 10^{-4}$

$\sim 3.6 \times 10^{-1}$  MPa 的测试压力,从而使仪器的结构简化,且造价低廉,操作方便。与气泡法相同,该法可测量最大孔径和孔径分布。

液—液法实质上是气泡法的延伸。R. E. Resting<sup>[2]</sup>最早提出用液—液法测量超细过滤聚合薄膜的孔径和孔径分布,并对流量—压差曲线进行了图解分析。国内也有采用异丁醇—水系统测定镍过滤器孔径分布的介绍,测试孔径下限为  $0.159 \mu\text{m}$ <sup>[3]</sup>。本工作对该方法进行了开发应用,并对该方法的测量误差进行了实验测定。所研制的 KJ—1 型孔径测定仪已应用于工业生产,实测孔径下限为  $0.014 \mu\text{m}$ 。

## 2 测试原理

如上所述,液—液法与气泡法是基于同一原理。根据公式 (1) 可计算出对应压差下的孔径值。当样品孔道内流体出端处于常压时,压差  $\Delta P$  可用入端压强  $P$  表示。因此在液—液法中,当以正丁醇为浸渍介质,水为渗透介质、 $\cos\theta$  值取 1 时,公式 (1) 可表示为

$$r = \frac{3.6}{P} \times 10^{-3} \quad (2)$$

式中  $r$ ——孔径,  $\mu\text{m}$

$P$ ——试样孔道内流体进端压强, MPa

测试过程中,随着压强的增大,试样中的孔道由大到小依次逐渐被打通,渗透介质的流量也逐渐增大。依流量  $Q$  与压强  $P$  的对应关系可绘出  $Q$ — $P$  曲线,如图 1 所示。

依据公式 (2),由曲线的起始点对应的压强(即出现第一个水珠时的压强)可计算出最大孔径  $r_{\max}$ ,由曲线尾部呈直线处的拐点对应的压强(即全部孔道穿通时的压强)可计算出最小孔径  $r_{\min}$ 。在曲线拐点处,孔道已全部穿通,流量  $Q$  与压强  $P$  之间的关系遵从 Darcy 定律,即  $Q = k \cdot P$ ,  $k$  为渗透液体的透过系数,故呈线性关系<sup>[2]</sup>。对  $Q$ — $P$  曲线中呈线性关系前的部分进行解

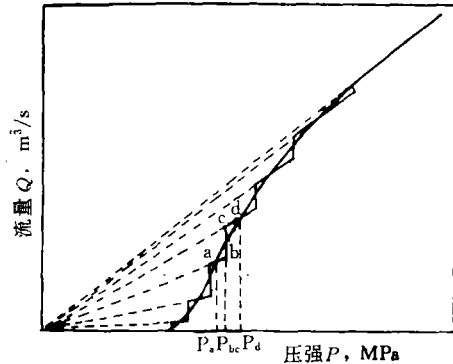


图1 液—液法流量—压差曲线

Fig.1 Flow-differential pressure curve of liquid-liquid method

析,可得  $r_{\max} \sim r_{\min}$  之间各  $r_i$  值的百分组成即孔径分布。在这一阶段,各  $P_i$  值对应的流量增值由两部分组成:

(1) 当压强小于  $P_i$  时,即已被打通的较大孔中,其流量遵从 Darcy 定律呈线性增加的部分。

(2) 压强达到  $P_i$  值时,被打通的新孔道中,由于渗透介质的流出使流量增加的部分。

假定多孔材料的孔道由相互平行的半径不同的直圆柱形毛细管组成,根据泊肃叶公式,当新打通的孔道在  $P_i$  下造成的流量增加为  $\Delta Q_i$  时,

$$\Delta Q_i = n_i \frac{\pi r_i^4 P_i}{8 \eta \alpha L} \quad (3)$$

式中  $\Delta Q_i$ ——单位时间内液体流量增量,  $\text{m}^3/\text{s}$

$n_i$ ——孔半径为  $r_i$  的孔道个数

$r_i$ ——孔道半径, m

$P_i$ ——在厚度  $L$  的试样两面上液体的压力差, Pa

$\eta$ ——液体渗透介质的粘度, P

$L$ ——试样厚度, m

$\alpha$ ——与孔道弯曲程度相关的因子。

若对应于  $r_i$  的孔的体积为  $V_i$ , 则

$$V_i = n_i \pi r_i^2 \alpha L \tag{4}$$

将式 (1) 和式 (3) 代入式 (4) 中, 整理得

$$V_i = \frac{2\eta\alpha^2 L^2}{\sigma^2 \cos^2 \theta} \cdot P_i \cdot \Delta Q_i$$

全部孔道的总体积

$$\Sigma V_i = \Sigma \frac{2\eta\alpha^2 L^2}{\sigma^2 \cos^2 \theta} \cdot P_i \cdot \Delta Q_i$$

孔径按体积的分布

$$\frac{V_i}{\Sigma V_i} \times 100\% = \frac{P_i \cdot \Delta Q_i}{\Sigma P_i \cdot \Delta Q_i} \times 100\%$$

3 试验数据及其处理

试验采用自行设计制造的KJ—1型孔径仪测定孔径。所用试样尺寸为 $\phi 20/\phi 16 \times 20$  mm及 $\phi 20/\phi 18 \times 20$  mm。用液—液法进行最大孔径的重复测定, 并依据误差理论进行精度计算。测试数据示于表1~表6, 计算标准误差见表7。

表1 I\*样品测试数据  
Table 1 Testing data of I\* sample

测量次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9
测量压力 $P_{min}$ $10^{-3} MPa$	0.2843	0.2745	0.2745	0.2843	0.2745	0.2745	0.2840	0.2745	0.2795
最大孔径 $r_{max}$ $\mu m$	12.66	13.11	13.11	12.66	12.88	13.11	12.66	13.11	12.88

表2 I\*样品测试数据  
Table 2 Testing data of I\* sample

测量次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9
测量压力 $P_{min}$ $10^{-3} MPa$	0.5980	0.6175	0.6175	0.6081	0.5980	0.6175	0.5980	0.6081	0.6081
最大孔径 $r_{max}$ $\mu m$	6.02	5.83	5.83	5.92	6.02	5.83	6.02	5.92	5.92

表3 II\*样品测试数据  
Table 3 Testing data of II\* sample

测量次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9
测量压力 $P_{min}$ $10^{-3} MPa$	1.395	1.353	1.374	1.353	1.395	1.363	1.353	1.384	1.374
最大孔径 $r_{max}$ $\mu m$	2.58	2.66	2.62	2.66	2.58	2.64	2.66	2.60	2.62

表4 IV\*样品测试数据  
Table 4 Testing data of IV\* sample

测量次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9
测量压力 $P_{min}$ $10^{-3} MPa$	2.727	2.727	2.666	2.790	2.666	2.769	2.727	2.666	2.769
最大孔径 $r_{max}$ $\mu m$	1.32	1.32	1.35	1.29	1.35	1.30	1.32	1.35	1.30

表5 V\*样品测试数据  
Table 5 Testing data of V\* sample

测量次数	2	3	4	5	6	7	8	9	
测量压力 $P_{min}$ $10^{-3}MPa$	263	238	251	238	258	262	261	240	258
最大孔径 $r_{max}$ $\mu m$	0.0137	0.0151	0.0144	0.0151	0.0140	0.0137	0.0138	0.0150	0.0110

表6 VI\*样品测试数据  
Table 6 Testing data of VI\* sample

测量次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9
测量压力 $P_{min}$ $10^{-3}MPa$	200	198	190	195	205	210	193	195	208
最大孔径 $r_{max}$ $\mu m$	0.0180	0.0182	0.0189	0.0185	0.0176	0.0171	0.0187	0.0185	0.0173

表7 最大孔径测试结果及其精度  
Table 7 Testing results of maximum pore size and its accuracy

样品编号	最大孔径 $r_{max}$ $\mu m$	标 准 偏 差	
		绝对值 $\sigma$ , $\mu m$	相对值 $\sigma/r_{max}$ , %
I	12.91	0.21	1.62
II	5.92	0.0827	1.40
III	2.62	0.0328	1.25
IV	1.32	0.0230	1.76
V	0.0143	0.0061	4.26
VI	0.0181	0.0060	3.31

液—液法测定孔径分布的实测数据如表8所示。图2为依表8中的P、Q值作出的Q—P曲线。按照测定原理，对Q—P曲线中呈线性关系前的部分进行解析，可得表9数据。其解析方法是：

(1)在图2曲线的P座标上找出对应于最大孔径 $r_{max}$ 和最小孔径 $r_{min}$ 的压强值 $P_{min}$ 和 $P_{max}$ ，在 $P_{min} \sim P_{max}$ 之间（即Q—P曲线中呈线性关系前的部分）等分成若干区间（在本实例中为 $2.66 \times 10^{-3}MPa$ ），过各P值点作垂线与实测曲线相交，将各交点分别与座标原点连成直线，参见图1。

(2)依公式(2)计算各P值对应的r值，以每两个r值为一组计算 $\bar{r}$ ( $\bar{r} = \frac{r_i + r_{i+1}}{2}$ ， $i=1, 2, 3 \dots\dots 10$ )，并依 $\bar{r}$ 值计算 $\bar{P}$ 。将计算所得各数据记入表9。

(3)过各 $\bar{P}$ 值处作垂线与过相邻两P点按(1)所作的直线相交（参见图1），其交点间的距离对应的流量差值即为 $\Delta Q$ 值。

(4)依公式(5)，以各 $\bar{P} \cdot \Delta Q$ 值可计算对应孔径 $\bar{r}$ 的体积百分含量即孔径按体积的分布值。

由表9计算所得的孔体积百分数或累积

表8 液—液法孔径分布测量数据表

Table 8 Data table of pore size distribution tested by Liquid-Liquid method

试验点	压力值 P 10 <sup>-3</sup> MPa	对应压力下的 流量值Q 10 <sup>-9</sup> m <sup>3</sup> /s
1	0.6145	0
2	2.494	0.25
3	3.475	0.38
4	4.026	0.57
5	4.637	0.67
6	5.184	0.74
7	5.765	0.92
8	6.439	1.23
9	6.991	1.34
10	9.527	2.48
11	12.413	4.84
12	15.281	6.45
13	18.259	9.21
14	20.837	10.21
15	23.129	12.06
16	25.820	16.33
17	28.146	17.11
18	30.646	18.40
19	33.032	21.23
20	35.803	22.11
21	38.173	22.31
22	44.965	26.71
23	49.014	30.48
24	54.510	34.36

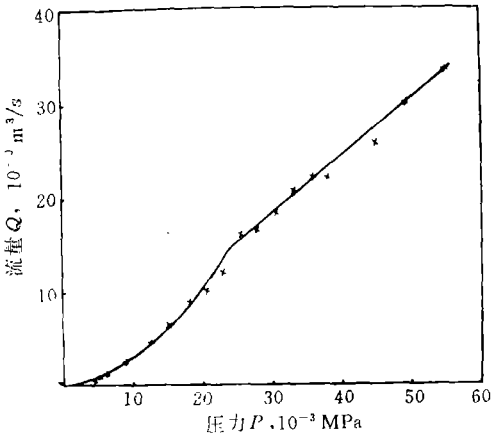


图2 依表8数据作出的Q-P曲线

Fig.2 Q-P curve according to data given by table 8

体积百分数可绘出如图 3 所示的分布曲线及累积曲线，从而完成孔径分布的全部测量与计算。

表9 孔径分布解析结果

Table 9 Analytic results of pore size distribution

试验点	r	$\bar{r}$	P	$\bar{P}$	$\Delta Q$	$\bar{P} \cdot \Delta Q$	孔 体 积	
	$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$	10 <sup>-3</sup> MPa	10 <sup>-3</sup> MPa	10 <sup>-9</sup> m <sup>3</sup> /s		V, %	累积V, %
1	5.857	—	0.614	—	—	—	—	—
2	1.350	3.604	2.666	0.998	0.28	0.279	0.10	100.0
3	0.675	1.013	5.332	3.553	0.48	1.105	0.63	99.90
4	0.450	0.563	7.998	6.394	1.04	6.649	2.46	99.27
5	0.338	0.394	10.664	9.137	1.44	13.157	4.86	96.81
6	0.270	0.304	13.330	11.842	1.60	18.947	7.00	91.95
7	0.225	0.248	15.996	14.516	1.76	25.548	9.44	84.95
8	0.193	0.209	18.662	17.225	2.00	34.450	12.73	75.51
9	0.169	0.181	21.328	19.889	2.28	45.346	16.76	62.78
10	0.150	0.160	23.994	22.500	3.12	70.200	25.93	46.02
11	0.135	0.143	26.660	25.174	2.16	54.376	20.09	20.09
$\Sigma$					270.657	100.0		

4 结论

1.采用液—液法测量多孔材料孔径可大大降低测试压力。当以正丁醇为浸渍介质、水为渗透介质时，测量10~0.01μm孔径范围仅

需测试压力3.6×10<sup>-4</sup>~3.6×10<sup>-1</sup>MPa，从而使仪器结构简化，且造价低廉。

2.液—液法测量孔径的精度在本研究条件下为：10~1μm；2%；1~0.01μm；5%。

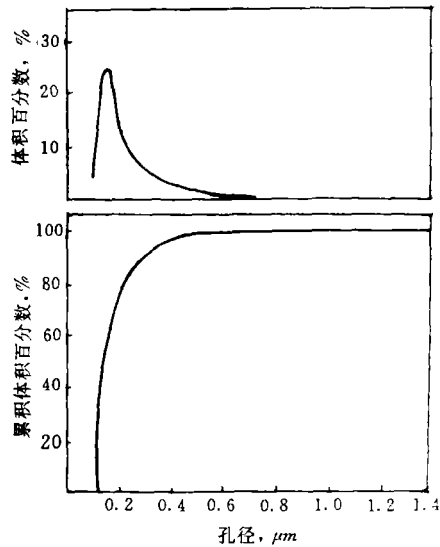


图3 依表9数据作出的孔径按体积的分布曲线及累积曲线

Fig.3 Distributing curve and accumulative curve of pore volume according to data given by table 9

## 5 参考文献

- 1 A W 亚当森.表面物理化学, 上册, 北京: 科学出版社, 1986.40.
- 2 R E Kesting.Synthetic Polymeric Membranes.Mcgraw—Hill, 1971.29~40.
- 3 胡荣泽等编著.粉末颗粒和孔隙的测量.北京: 冶金工业出版社, 1982.270~275.

## METHOD FOR TESTING PORE SIZE OF POROUS MATERIALS

Zhang Ruzhen Jiang Zhengdian Cheng Jigui  
(Hefei Polytechnic University, Hefei 230009, China)

**Abstract** The methods for testing pore size of various porous materials have been studied by liquid-liquid system. By using ortho-butanol-water system with low interfacial tension and ortho-butanol as impregnating medium while water as infiltrating medium, only  $3.6 \times 10^{-4} \sim 3.6 \times 10^{-1}$  MPa testing pressure is necessary for measuring the pore size of  $10 \sim 0.01 \mu\text{m}$  with measuring accuracy of  $10 \sim 1 \mu\text{m}, 3\%$  and  $1 \sim 0.01 \mu\text{m}, 5\%$ . Liquid-liquid method has the following advantages that very fine pore size of  $0.01 \mu\text{m}$  grade can be measured by low testing pressure of  $3.6 \times 10^{-1}$  MPa, and the structure of testing apparatus can be greatly simplified.

**Key words** liquid-liquid method ortho-butanol-water system porous materials pore size testing.