(昭和 32 年 9 月 24 日受理)

繊維集合体の空隙分布の測定について

群馬大学工学部 木下 茂 武

山形大学工学部 行方 寅次郎

THE MEASUREMENTS OF PORE-SIZE DISTRIBUTION IN
THE ASSEMBLY OF FIBRES

by Shigetake Kinoshita* and Torajiro Namikata**

(* Faculty of Engineering, Gumma University, Kiryu, Japan)

(** Faculty of Engineering, Yamagata University, Yonezawa, Japan)

The mercury-intrusion method for the study of pore-size distribution of porous materials was applied to assembly of fibres as such as woven fabrics and card slivers. In this paper, these determinations were made on various fabrics, compressed slivers and twisted slivers, at low pressure from 10^{-4} mmHg to 2 atmospheric pressure in glass dilatometric apparatus. And the following results were obtained:

1. The three woven fabrics were selected for study of pore-size distribution. These fabrics were woven from 30/2'S cotton yarns with same number of twist per inch. One of them was woven plain weave with loose thread counts, and another two fabrics were woven twill weave closely (Table I). On the relation between pore-size distribution and thread counts in fabrics, a shift of the distribution curve peak to smaller pores was observed as the thread count was increased. (see Fig. 4)
2. The compressed card slivers were selected for the study of dependency of bulk density on the pore-size distribution. These slivers were composed of 2 d. viscose rayon filaments and their linear density was 0.04 grams per cm. The pore-size distribution curves obtained for five slivers with various compression ratio, as shown in Table II, indicate that a shift of the distribution curve peak to smaller pores was observed as the compression ratio was increased (see Fig. 6).
3. The determination of pore-size distribution curve was selected for five slivers in various twist number per cm. On the relation between pore-size distribution and twist number per cm in sliver, the pore-size distribution curve indicated that a shift of the distribution-curve peak to smaller pores was observed as the twist number was increased (see Fig. 9).

(Received 24. 9. 1957)

1. 緒 言

繊維集合体すなわち繊維束、糸、織物などの有孔性は被服の通気性、保温性などを決定する重要な因子である。従来、有孔性は、繊維の実質比重と見掛けの比重とから含気率として表示されているが、ここでは更にそれを絶対的な細孔半径と、その分布によつて表示しようと試みた。その基礎としては、いわゆる多孔性物質、例えば素焼板、硝子濾過板、紙、砂層¹⁾、多孔質カーボン²⁾、硅藻土、酸性白土、乾燥剤³⁾などの細孔半径およびその分布に関する研究があり、その応用として織布における細孔半径および孔径分布⁴⁻⁶⁾が研究されている。以上の研究

にはそれぞれ長所、欠点を有するも、われわれは特に Washburn の原理にもとづいた Ritter-Drake³⁾ の水銀挿入法を用い、これを若干修正して、はじめ布帛密度の差による細孔半径および孔径分布の変化の状態を実験し、さらにスライバーの圧縮率および撚数の変化にともなう細孔半径および孔径分布の変化について実験した。

2. 実験装置と実験方法

Ritter-Drake³⁾ によれば細孔半径および孔径分布に関する理論式は次の通りである。

すなわち、細孔に水銀を押込むに必要な圧力 p と細孔半径 r との関係は

$$pr = -2\sigma \cos \theta \quad (1)$$

である。ここに σ は水銀の表面張力、 θ は接触角である。実際には細孔半径は円形ではないから、(1)式の r は有効半径と考えてよい。

次に圧力の増加にしたがって、試料の細孔に侵入する水銀の累積体積を ΔV 、 $(r, r+dr)$ なる範囲の細孔半径を有する孔の全体積を $D(r)dr$ とすれば、(1)式より分布函数

$$D(r) = \frac{p}{r} \cdot \frac{d(\Delta V)}{dp} \quad (2)$$

をうる。実験的に $D(r)$ を定めるには(2)式の $\frac{d(\Delta V)}{dp}$ は圧力 p において細孔半径 r に侵入した水銀量 ΔV の圧力曲線 $p-\Delta V$ の傾きであるから、圧力曲線から、ただちに求めることができる。

Fig. 1 は実験装置の全体、Fig. 2 は主要部の細孔測定U字管を示す。Fig. 1 において a, b, c, ..., t は栓、A・C は空気溜、 M_1, M_2 はマノメータ、P・S は測定U字管、P・G はピラニ・ゲージ、M・G はマクレオード・ゲージ、G・P はガイスラー管、D・P は拡散ポンプ、R・P は

Fig. 1 Schematic diagram of apparatus

Fig. 2 Part of measuring equipment

回転ポンプを示す。細孔測定U字管は Fig. 2 に示すごとく、毛細管A、試料挿入部Bおよび水銀溜Cの3部分からなり、栓 a, b, c, d, e を有し、管Dは回転ポンプ、管Eは拡散ポンプ、管Fは空気溜にそれぞれ連結されている。管Gは従来の文献⁽⁴⁾⁽⁶⁾のものに多少修正を施したもので、B内部の真空度を良くするために取付けたものである。毛細管Aは内径 1mm、管Iは内径 3mm のものを用いた。B内の寸法はおおよそ内径 22 mm、高さ 20 mm である。

実験方法は、まず回転ポンプおよび拡散ポンプを用いて、管I内を真空にしてから、栓 1 を開いて水銀溜内の水銀を上昇せしめ、B部に満たしてから栓 d, l を閉じる。つぎに栓 h を開いて空気溜から少量の空気を送り 10^{-4} mmHg から 1 気圧までは圧力をマノメータ M_2 、ある圧力に対する水銀挿入量を毛細管Aで読む。1 気圧から 2 気圧までは栓 f, h, i を閉じ、栓 g, j を開いて圧縮ポンプを運転し、前同様圧力をマノメータ M_1 、水銀挿入量を毛細管Aで読みとる。

実験は最初、細孔測定U字管に試料を入れない場合、

水銀が侵入するか、しないかを確かめた。その結果、水銀が侵入することが解つたので、試料の水銀挿入量を求める場合には、これを補正した。実験は空の場合も、試料を入れた場合も、3~5 回実施し、その平均値をもつて実験値とした。また加圧ならびに減圧行程両者の平均値を実験値とした。実験は圧力 10^{-4} から 100 mm 水銀圧の低圧範囲において行つた。

誤差の原因としては、まず、水銀挿入量の温度による影響がある。すなわち、温度が高いほど、水銀挿入量が増加する傾向があつた。それで実験条件を室温 $18 \pm 5^\circ\text{C}$ に保つた。次に実験過程において実験装置の栓のグリースが、水銀に付着して、その表面張力 σ に影響を及ぼすことがわかつた。したがって、 σ の値はグリースで汚れたものを用いた。

3. 布の場合の測定例

Ritter-Drake の水銀挿入法⁽³⁾によつて、織布の密度変化による細孔半径および孔径分布の変化について実験した。試料は経緯ともに綿糸 30/2'S を用い、生駄 300 g ロート油 10 g、水 2 l をもつて糊付した 3 種の綿布で、その性質を第 I 表に示した。

試料は 3 種とも、その大きさを一定にするために直径 21.3 mm のポンチ状刃物で切抜いて用いた。試料を安定にするために、Fig. 2 に示すごとく多数の孔を穿つた円形セルロイド板Hを用いた。試料は 3 枚のセルロイド板に挟み、Fig. 2 のB部に入れ蓋Kをして、前述の方

TABLE I Properties of Fabrics.

Fabric Number	state	weave	Thread count/cm warp×Filling	Weight (g/cm ²)	Thickness (mm)	void space (cc/g) (dry)
I	Grey	Plain	18×20	0.0175	0.45	2.097
II	"	Twill(1/7)	23×23	0.0186	0.60	2.782
III	"	" (2/6)	24×24	0.0196	0.65	2.866

Fig. 3. Pressure curves for various fabric

法によつて実験した。

Fig. 3 は実験結果よりえた綿布の圧力曲線を示す。縦軸に水銀量 ΔV 、横軸に圧力 (mm 水銀圧) および細孔

Fig. 4 Pore-size distribution curves for various fabrics

半径 (ミクロン) を片対数図で示した。

実験は低圧範囲内で行われたので、この範囲内では織布を構成している糸相互間の細孔分布を知るにすぎなかつた。3 曲線とも真空状態では全く水銀の侵入が認められないが、1 mm 水銀圧に至って僅かに侵入し、100 mm 水銀圧において急増し、400 または 500 mm 水銀圧において稍停滞し、1000 mm 水銀圧において再び急増した。平織物と斜文織物とを比較して見ると、前者は後者に比べて、圧力の低い点において増加力を減じているし、また挿入水銀量が少なかつた。これは密度の差による細孔量の差によるものと考えられる。

Fig. 4 は織布の孔径分

布曲線を示す。縦軸に分布函数 $D(r)$ を 1 g 当りの値で示し、横軸に細孔半径 r を示した。図において曲線下部の面積は全水銀挿入量を示すが、布帛密度の小なる平織物は、布帛密度の大なる斜文織に比べてその量が小である。また 3 曲線の頂点は、それぞれの試料の持つ最大頻度の間隙の分布状態を示すもので、実験結果から平織物の最大頻度間隙が斜文織物の最大頻度間隙に比べて大なる細孔半径を有していることが知られる。なお 3 曲線とも、細孔半径 5 mm 以下において、もう 1 つの頂点を有することが考えられるが、これは糸相互間の空隙を完全に満たした水銀が圧力の増加とともに、さらに糸内部すなわち繊維相互間として繊維内部の空隙に侵入するものと考えられよう。それらの実験には、さらに圧力の増加が必要であり、硝子管の測定装置では不可能であり、相当の高圧にも耐える金属製の測定装置が必要なことは Ritter-Drake⁹⁾ の教えているところである。

4. スライバーの圧縮率と空隙分布

供試材料として、日東紡績株式会社郡山工場製のスライバーを用いた。その単繊維の織度は 2 d、スライ

Fig. 5 Pressure curves for compressed sliver

バーの線密度は 0.04 g/cm であった。

試料は 2cm 長さに切断し、適宜横方向から圧縮できるホルダに挿入、これを細孔測定U字管のB部に入れて実験した。スライバの状態は第II表の通りである。

なお、圧縮率 v ならびに見かけの比重 ρ_0 には次式を用いた。

$$v = \frac{V_0 - V_1}{V_0} \times 100 (\%) \quad (3)$$

ここに、 V_0 は最初の体積、 V_1 は圧縮後の体積を示す。また、

$$\rho_0 = \frac{W}{V_1} \quad (\text{g/cm}^3) \quad (4)$$

ここに、 W は試料の重量を示す。

Fig. 5 は 5 種類のスライバーの圧縮率を変化せしめた場合の圧力曲線を示す。各曲線とも 100 mm 水銀圧までは、ほとんど水銀の侵入が見られないが、200~300 mm 水銀圧において水銀挿入量を急増し、1000~1500 mm 水銀圧において略水平となる。曲線が水平になったことは、水銀の挿入する空隙がなくなつたことを示す。その時の ΔV は圧縮率の大きな程小となっている。これは圧縮率を増すことによつて空隙が減少していることを示すものである。

Fig. 6 は孔径分布曲線を示す。曲線は孔径 4μ 位で急上昇し、 $D(r)$ 42~57 を頂点として、下降し、孔径 25~30 μ で略横軸に平行となる。各曲線の頂点は、圧縮率が増すにしたがつて、孔径の小なる方に移動し、その最大値も減少している。このことは圧縮率の増加によつ

Fig. 6 Pore-Size distribution curves for compressed sliver

て、空隙が小となり、また全空隙体積も減少することを示したものである。

スライバーの圧縮率 v による空隙体積 $\Sigma \Delta V$ 、最大頻度空隙 r_m などを第II表に示す。

また、Fig. 7 にスライバの見かけの密度 ρ_0 と全空隙体積 $\Sigma \Delta V$ および最大頻度空隙 r_m との関係を示した。

5. スライバーの熱数と空隙分布

前同様のスライバーを加熱し、これをそのまま適当のホルダに挟み、細孔測定U字管のB部に挿入し、前同

TABLE. II Properties of Compressed Sliver

Sample Number	bulk density ρ_v (g/cm ³)	compression ratio v (%)	total void space $\Sigma \Delta V$ (cc)	peak of pore size r_m (μ)	mean value
2 {	1	91.3	0.558	9.75	$\overline{\Sigma \Delta V} = 0.551$ $\overline{r_m} = 9.98$
	2	"	0.552	9.60	
	3 (A)	90.7	0.543	10.60	
3 {	4	93.8	0.477	9.25	$\overline{\Sigma \Delta V} = 0.505$ $\overline{r_m} = 9.35$
	5	"	0.516	9.20	
	6 (B)	94.1	0.523	9.60	
4 {	7	95.4	0.452	8.25	$\overline{\Sigma \Delta V} = 0.438$ $\overline{r_m} = 8.28$
	8	"	0.419	8.00	
	9 (C)	95.1	0.444	8.60	
5 {	10	96.4	0.403	7.75	$\overline{\Sigma \Delta V} = 0.396$ $\overline{r_m} = 7.83$
	11	"	0.383	7.60	
	12 (D)	96.5	0.403	8.00	
6 {	13	96.8	0.336	7.50	$\overline{\Sigma \Delta V} = 0.329$ $\overline{r_m} = 7.47$
	14	"	0.325	7.40	
	15 (E)	97.0	0.326	7.50

Fig. 7 Relations of Pore-Size and sliver density

TABLE. III Properties of twisted Sliver

Sample Number	Length (cm)	Diameter (cm)	Twist/cm	Void Space (cc)	
				Theoretical	Experimental
A	1	1.230	0	0.437	0.210
B	"	0.546	0.5	0.087	0.137
C	"	0.386	1.0	0.091	0.174
D	"	0.316	1.5	0.053	0.109
E	"	0.270	2.0	0.031	0.027

様に実験した。実験結果を第Ⅲ表に示した。

Fig. 8 は圧力曲線, Fig. 9 は分布曲線を示す。Fig. 8 に示す如く、撚数が増加するにしたがつて、水銀挿入量が漸次減少する傾向がある。

B と C が例外なのはホルダの摺みを補正できなかった誤差と考えられる。

Fig. 9 において、各曲線の頂点が、撚数の増加するにしたがつて、漸次小なる細孔半径の方へ移る傾向があるのは、撚数の増加によって、空隙が小さくなるためと考えられる。ただし曲線 B, C, D は実験の誤差によつて、適切な結果をえられなかった。

また第Ⅲ表は撚数と空隙量の理論ならびに実験値を示したものである。理論値は撚数 0, 0.5 の場合は摺みの効果を考慮して、スライバーの外形を紡錘状とし、撚数 1, 1.5, 2.0 の場合は円筒状として計算したものである。実験の精度から両者の完全な一致を認めることは出来なかった。

6. 結 論

Ritter-Drake の水銀挿入法を用いて、纖維集合体の空隙分布の測定、すなわち布帛密度の差による細孔径分布の変化、ならびにスライバーの圧縮率および撚数の変化に伴う孔径分布の変化について実験し次の結果をえ

Fig. 8 Pressure curves for twisted sliver

Fig. 9 Pore-size distribution curves for twisted sliver

た。

(1) 布帛密度の差による孔径分布の変化については布帛密度を増すにしたがつて、孔径分布曲線の頂点は小なる細孔半径の方へと移動した。

(2) スライバーの圧縮率の差による孔径分布の変化

に関しては、圧縮率を増加するにしたがつて、細孔が押しつぶされて小さくなって行くことが解つた。

(3) スライバーの撚数の差による孔径分布の変化に関しては、撚数を増加するにしたがつて、分布曲線の頂点が小なる細孔半径の方へ移動し、撚数の増加によつて細孔半径が小さくなって行くことが解つた。

本実験は昭和 30~31 年頃行つたものをまとめたもので、本実験に協力をいただいた鈴木孝三、千喜良昭三、幸野行一、遠藤公夫の各氏にお礼申上げる。また終始鞭達を賜つた吉田善一郎氏、助言された堀越源一、山口博司の各氏に衷心より深甚の謝意を表する。

文 献

- 1) 安積 宏; 応用物理, 4 の 9, 350 (1952)
- 2) 福田義民, 河添邦太郎; 生産研究, 4, 228 (1952)
- 3) Ritter, H. L., & Drake, L. C.; *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 19, 782, 787 (1945)
- 4) Burleigh, E. G., Jr., Wakeham, H., H., Honold, E., & Skau, E. L.; *Text. Res. J.*, 19, 547 (1949)
- 5) Wakeham, H. & Spiecer, N.; *Text. Res. J.*, 19, 703 (1949)
- 6) Honold, E & Skau, E. L.; *Text. Res. J.*, 21, 419 (1951)