

理論と測定方法

貫通孔はフィルターやメンブレンなどの材料の表裏に分布しており、材料の機能を決定づける重要なパラメーターです。これらの貫通孔はポロメーターによって解析できます。重要な評価項目としては、最大細孔径、平均流量細孔径、及び最小細孔径などがあります。最小細孔径はフィルターを通す最も小さな細孔径を、平均流量細孔径(MFP)は平均流量径を、そしてファーストバブルポイント(FBP)とも呼ばれている最大細孔径はフィルター中にある最大径の貫通孔を表します。これらのパラメーターによって細孔径分布(異なる直径をもつ細孔の数の分布の広がり)が明らかとなります。さらに、ガスの透過性を計算することができます。

1921年には、Washburnは圧力と細孔径とは次式で表される関係にあることを明らかにしました。この関係式は細孔に液体を圧入する水銀ポロメトリーの場合や細孔から液体を押し出すようなポロメトリーの場合にも適用されます。

$$\text{圧力} = 4 * \gamma * \cos \theta * (\text{形状因子}) / \text{細孔径}$$

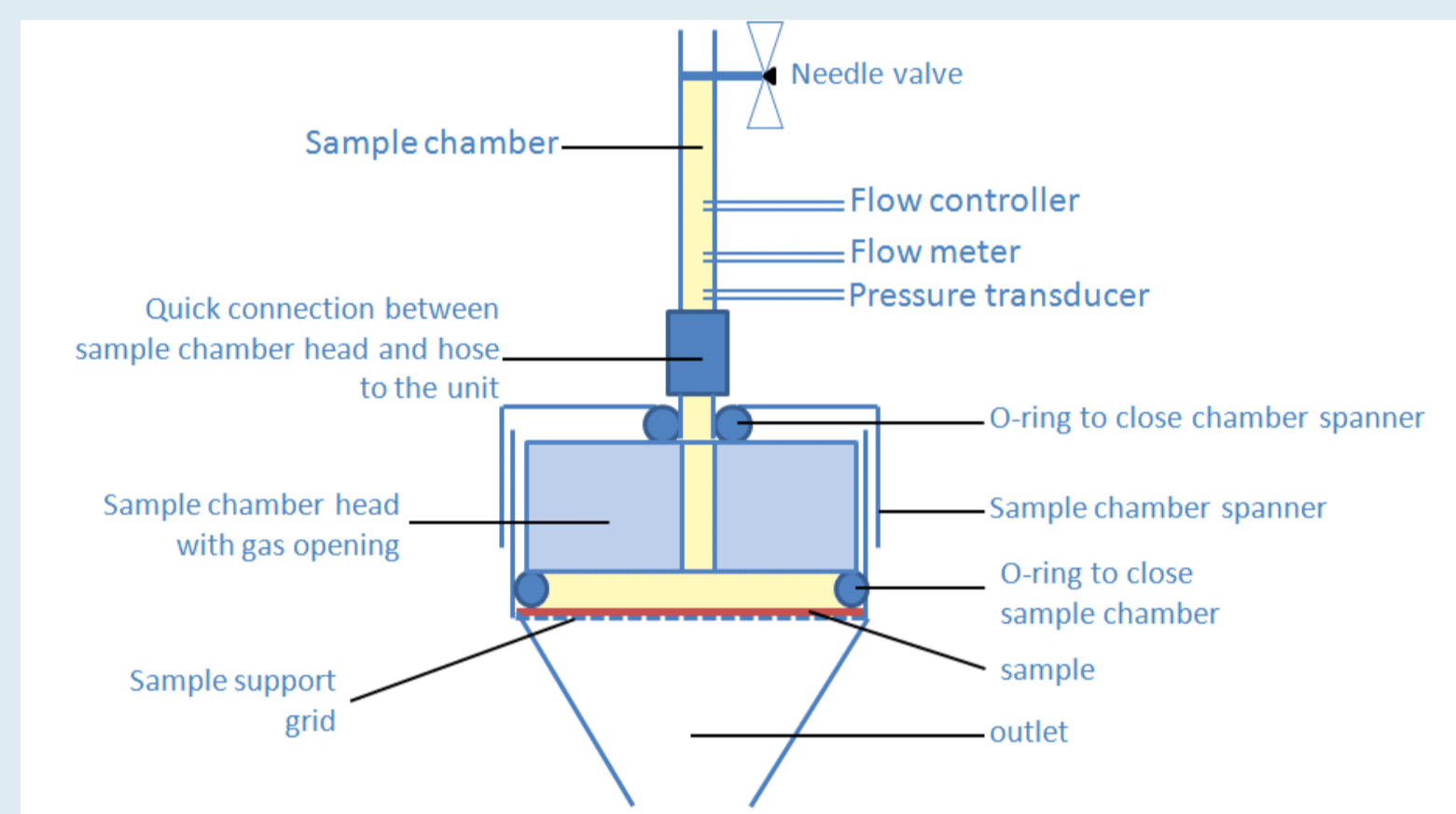
圧力及び細孔径の単位は、bar(圧力)と μm (細孔径)

γ : 湿潤液の表面張力

θ : 固体上の液体の接触角

形状因子: 細孔の形状及び長さによって決まる値

毛細管流動ポロメトリーに用いる液体には、材料の細孔を自然に満たしやすいものを使います。サンプルを装置に固定して、これに徐々に加圧していきとある点に到達すると液体が試料から押し出されます。この点で上記計算式を適用して細孔の直径を計算することができます。下図に装置の模式図を示します。

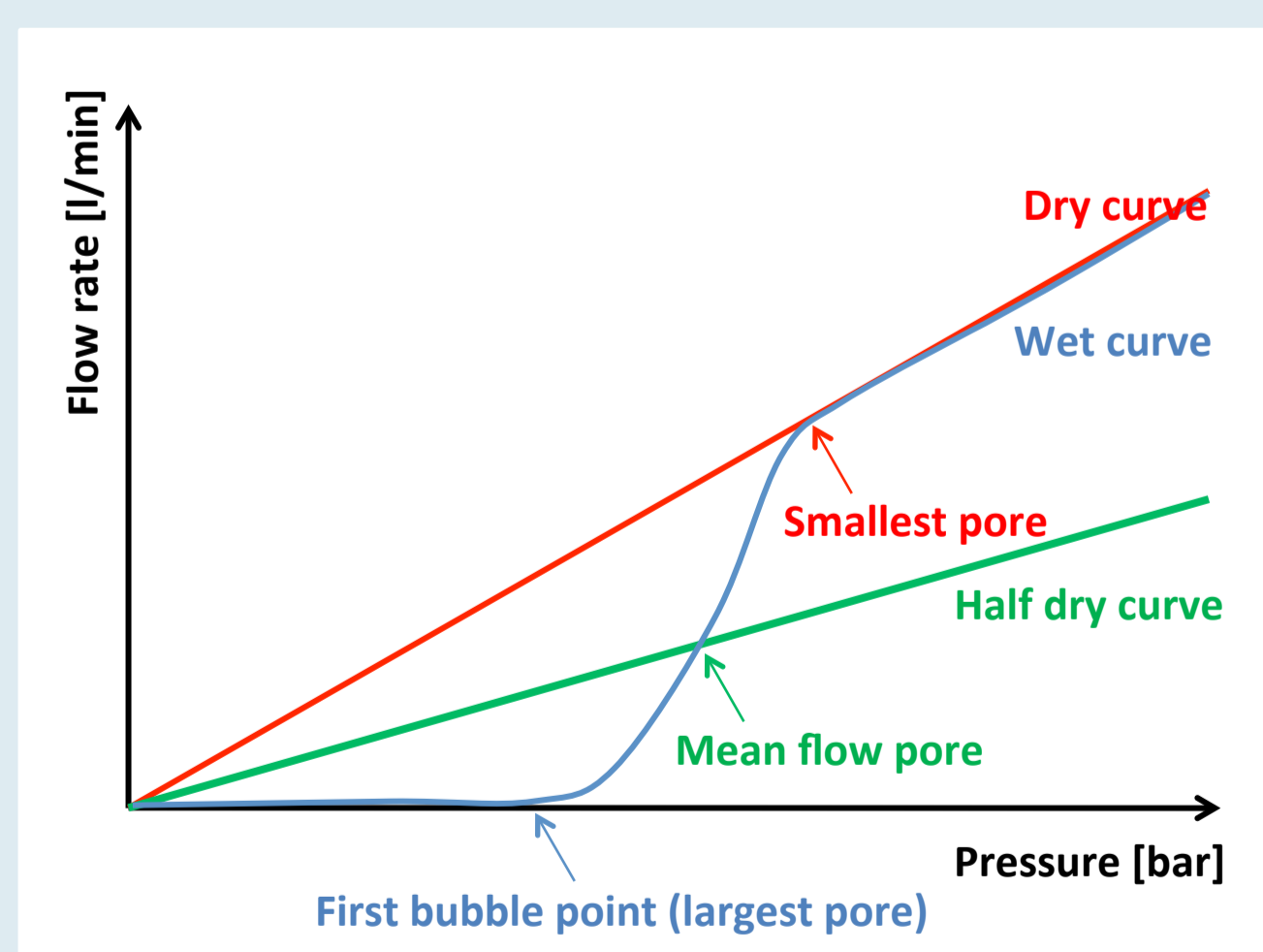


表面張力(γ)は測定も可能ですが各種液体について広く知られている物性値ですが、接触角(θ)は材料表面と湿潤液との相互作用によって決まるため簡単に知ることはできません。そこでここで用いる湿潤液として、表面張力が小さく、ほぼ全ての材料との接触角が0度となるパーフルオロエーテルを選定しております。

Wetting liquid	Chemical composition	Surface tension dyn/cm*
Porefil	Perfluoroether	16
Galpore	Perfluoroether	16
Silpore	Silicone oil	20
Water		~72
Methanol		22.50

* Measured at 20°C in air

標準的な分析法においては、次のような2つのカーブを測定します。まず、試料を湿潤液に浸漬した後にウェットカーブを測定し、さらに乾燥した試料のままドライカーブを測定します。所望の圧力範囲で徐々に圧力を増加させていき、次のグラフに示すように、最適な測定圧力範囲を設定することによって、全ての細孔に関する情報を得ることができます。



独自のポロメーター技術

当社の2種類のポロメーター技術をご紹介します。その1つが Porolux100シリーズです。測定は圧カスキャン方式を採用し、測定中1つのバルブを開け、圧力変化とそれに伴う流量変化を連続的に測定します。この方法の利点は再現性の良い測定結果を素早く得られることです。本シリーズは、品質管理用の装置に活用することをお勧めします。唯一の欠点は、測定原理上、高圧領域での測定では正確なデータが得られにくい、複雑なポア形状を有する材料には不向きなところ。Porolux100の特別仕様品は、織物や不織布のような大きな細孔を有する材料の測定にも十分対応できます。

	Porolux 100	Porolux 100NW	Porolux 200
測定原理	圧カスキャン方式	圧カスキャン方式	圧カスキャン方式
最大圧力	7 bar	4 bar	14 bar
最小細孔径 ⁽¹⁾	91 nm	160 nm	45 nm
最大細孔径 ⁽²⁾	300 μm	500 μm	300 μm

最大流量	100 l/min	200 l/min	100 l/min
サンプルホルダー径	25 mm	25 mm	25 mm
圧力計	8 bar	5 bar	15 bar
流量計	5-100 l/min	10-200 l/min	5-100 l/min

⁽¹⁾ Porefil使用

⁽²⁾ silicone oil使用

す。圧力と流量がともに所定の安定化アルゴリズムを満たす条件に到達したときにのみ圧力センサ及び流量センサによりデータとして認識するように設計されています。その結果、ある圧力で細孔が開くのを検知すると、これと同じサイズの細孔が全て完全に開き切るまでデータとして認識しないように制御できます。このような制御技術を導入することによって、極めて正確な細孔径の計測が可能となり、また真の細孔径分布の計算を実現させました。Porolux1000には35barの圧力調整器を搭載しており、これによって最小18nmまでの細孔径を測定できます。⁽¹⁾、本シリーズには、バブルポイント検出のための多重アルゴリズムを搭載し、液体透過性の測定、中空糸や巨大サンプルなどに用いる特殊サンプルホルダーなどのオプション仕様対応などを完備しております。

	Porolux 1000LP	Porolux 1000
測定原理	圧カステップ方式	圧カステップ方式
最大圧力	8 bar	35 bar
最小細孔径 ⁽¹⁾	80 nm	18 nm
最大細孔径 ⁽²⁾	500 μm	500 μm
最大流量	100 l/min	200 l/min
サンプルホルダー径	25 mm	13-25-47 mm
圧力計	1-10 bar	2-50 bar

流量計	5-100 l/min	10-200 l/min
FBP 検知用流量計	5-30 ml/min	5-30 ml/min

FBP実測値	可	可
FBP計算値	可	可
液体透過率の測定	オプション	オプション
ハイドロヘッド	オプション	オプション
LEDシステム一式	オプション	オプション
大口径サンプルホルダー	オプション	オプション
中空糸用サンプルホルダー	オプション	オプション

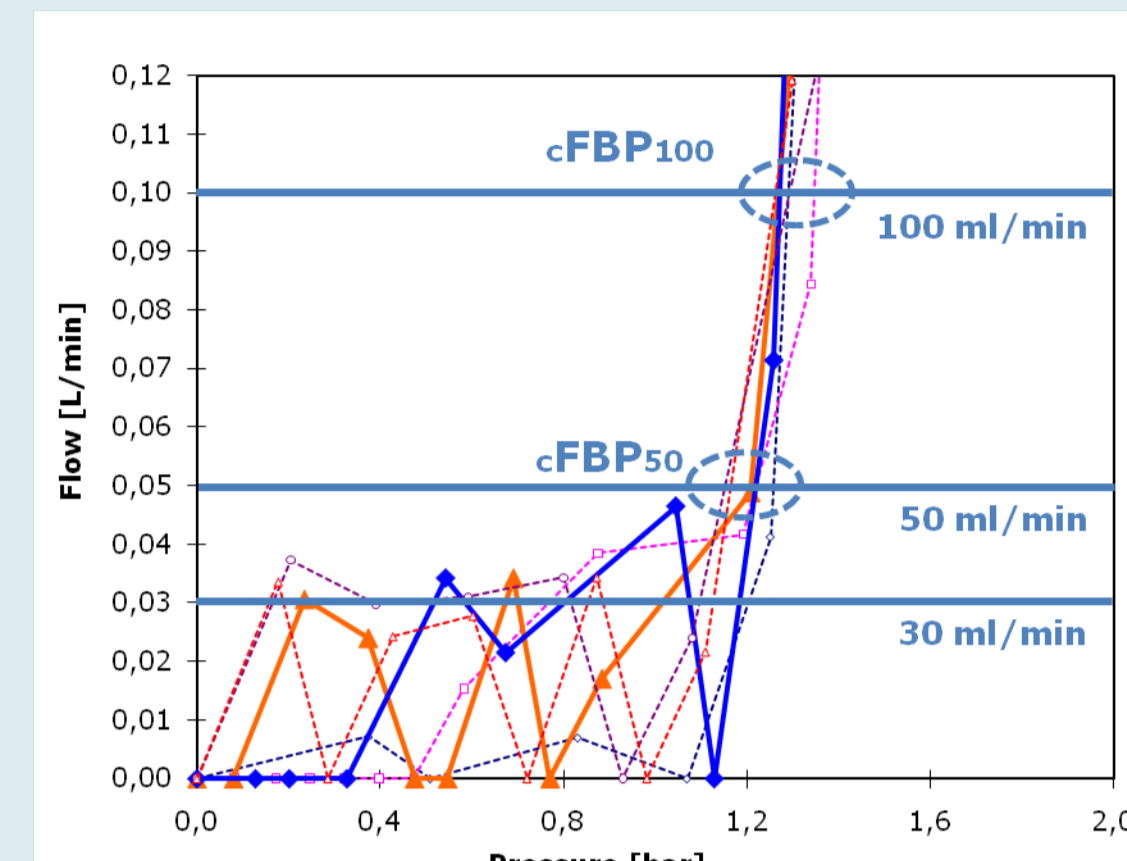
⁽¹⁾ Porefil使用

⁽²⁾ silicone oil使用

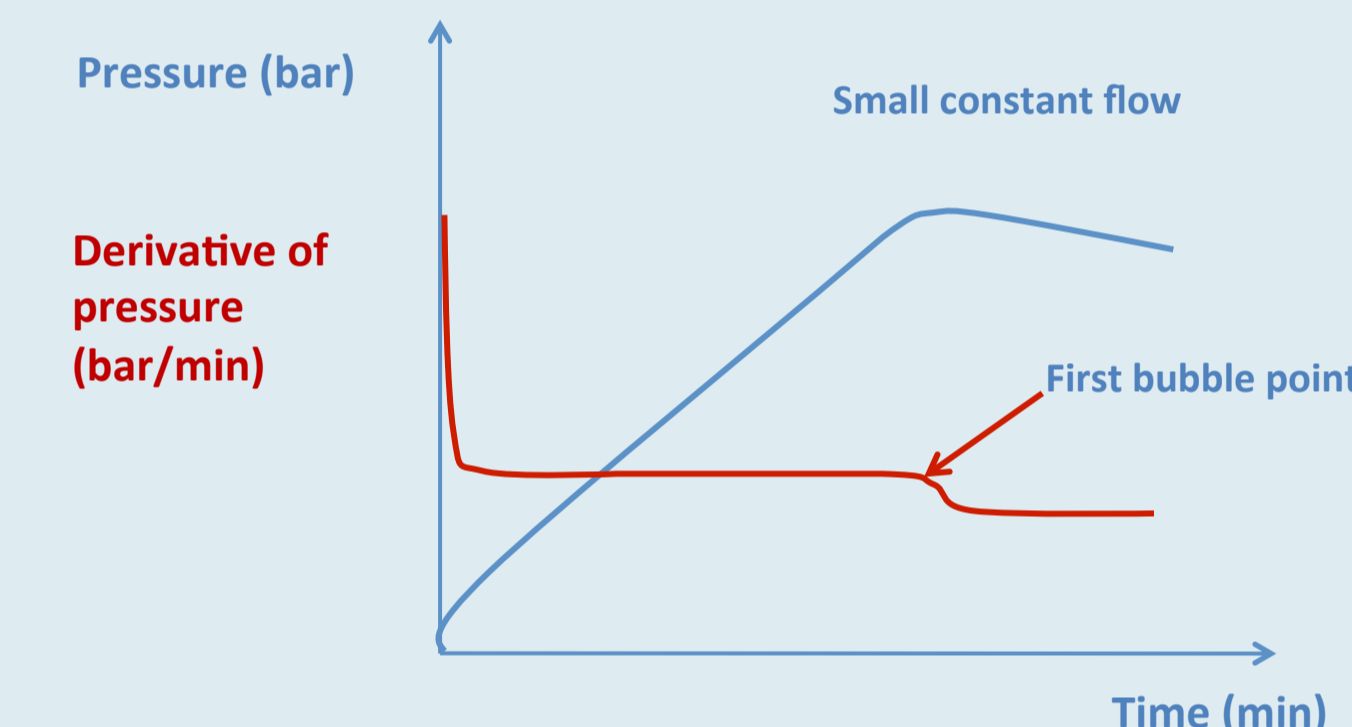
Porolux全製品は、全世界で使用できる最新のPLC 技術からなり、ソフトウェアはLabVIEWを採用しています。また、全製品は、ユニバーサルなネットワーク接続を介して、装置の診断及びアフターサービスを受けることができます。

高精度バブルポイント測定技術

ポロメーターによる測定において最も重要なパラメータの1つとして挙げられるのがファーストバブルポイント(FBP)です。この点は材料中の最も大きな細孔径を差し示すもので、ASTM F-316ではFBPを最初の連続的な気泡が検出されときの圧力(例えば30, 50, 100 ml/minなどのそれぞれ流量下での圧力)で定義されます。それ故、FBPにおいては既に連続的に気泡が発生しております。これを計算上のFBPと呼び、実際は最大細孔径よりも小さい値を示します。



一方、それとは異なる最大細孔径を検出する方法として、実測のバブルポイントを測定する次のような測定方法があります。Poroluxでは、十分に濡らされた試料とニードルバルブに至るまでのチャンバー内に閉鎖系を作ることができます。そのため、少量で一定流量のガスを一定容積のチャンパー内に送り込むことによって、試料にかかる圧力をゆっくりと直線的に上昇させることができます。この圧力は最大細孔径が開放された瞬間に直線的増加傾向から一変します。この圧力変化ポイントが材料の真のバブルポイントと見なすことができます。この方法を用いることによって極めて正確で再現性の良いFBPが測定されるようになりました。



アクセサリー

以下に紹介するPorolux1000シリーズ用のアクセサリーは、ほとんどのものが高耐圧仕様で安定した圧力及び流量を必要とする製品です。

さらに、ガス透過性だけでなく液体透過性も測定できるようになっており、非腐食性の液体である限り各種液体の材料中の透過性を測定できます。

材料への液体の不透過性を測定する装置として、ハイドロヘッドを用いたオプション製品があります。これは材料が透過しない限界水圧値をカラム中の水の高さを測定することによって測定する装置です。

標準サンプルホルダーの内径は、13, 25 及び 47 mmのものを装備しています。その他にも各種サイズのシートサンプルホルダーも準備できます。また、特殊用途や特殊サイズのサンプルホルダーも設計・製作しております。当社は、これまでに中空糸の研究のための各種特注サンプルホルダーを開発してきました。中空糸は層状構造を有するため、測定は内側から外側へ、逆に外側から内側へのガス流の特性を測定する必要があります。当社製のサンプルホルダーは、双方からの流れを測定できるように設計されており、かつ高圧での測定でも安全にご使用いただけ、洗浄しやすく使い勝手の良い構造に設計されており、かなりの使用回数にも耐える高品質のものです。

