ナイロン-6 繊維の水分収着及び拡散挙動に見られる繊維径の影響

信州大学繊維学部

聖徳栄養短期大学

実践女子大学生生活科学部

森島美佳・森川 陽・清水義雄

牛腸ヒロミ

城島栄一郎

Sorption and diffusion behavior of water for Nylon-6 fibers of various diameters

*Mika Morishima^{*1}, Akira Morikawa^{*1}, Hiromi Gocho^{*2}, Eiichi Jojima^{*3},
and Yoshio Shimizu^{*1}*

^{*1}Course of Bioscience and Textile Technology, Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, 3-15-1 Tokida, Ueda, Nagano 386-8567, Japan

^{*2}Seitoku Junior College of Nutrition, 1-4-6 Nishishinkoiwa, Katsushika-ku, Tokyo 124-8530, Japan

^{*3}Department of Human Environmental Sciences, Jissen Women's University, 4-1-1 Oosakaue, Hino, Tokyo 191-8510, Japan

Abstract : Sorption and diffusion properties of water for four Nylon-6 fibers of different diameters have been systematically examined at 25°C. The diameters of the fibers are 82, 24, 9.1(micro-fiber), and 2.5(super-micro-fiber) μm . The quartz spring weighing method has been employed for measuring the water sorption to the fibers. The amount of sorbed water has been separated into that absorbed to the volume of non-crystalline part of the fibers and that adsorbed to the surface of the fibers, in order to explain the absorption by the diffusion of water into the fibers. The change in the amount of diffused water with time was described by Fick's second law of diffusion.

(Received 11 September, 2000; Accepted 30 November, 2000)

1. 緒 言

近年、繊維製造技術の進歩と繊維ニーズの多様化から極細繊維、超極細繊維の開発がなされてきた。極細繊維を利用した製品については、汚れの除去能力が高い、吸汗性に優れているなどの特性が既に知られている。具体的には、これらの特性を活かしたワイピングクロス、紙おむつ、パンティストッキングなどが製造されている[1]。

極細繊維は普通繊維と比較して、単位質量当たりの繊維方向への長さが長く、単位質量当たりの表面積が大きい。また、極細繊維は普通繊維よりも断面二次モーメントが小さく、曲げ方向への変形量に対する力が小さい。これらの極細繊維の機械的な特性以外に、極細繊維の特性では高分子固体表面特有の性質[2-4]が極細繊維の物理化学的特性に顕著な影響を与えるなどの報告がされている[5]。

極細繊維は、1970 年代に開発された繊維であるが、現在に至るまで、その物性についての報告は数少ない[6, 7]。また、種々の直径を有する繊維に対する系統的な物性の検討において、極細繊維の物性を含む報告はほとんど行

われていない[7-14]。

本研究では、普通繊維、極細繊維、超極細繊維を用いて、繊維断面直径の異なるナイロン-6 繊維試料の物性を検討し、水分収着特性を明らかにする。

2. 実 験

2.1 試 料

2.1.1 試料調製

本研究で用いた試料は、断面直径が異なるナイロン-6 繊維(タイプ N-6 セミダル: 東レ株式会社)4 種類である。その内訳は、直接溶融紡糸された普通繊維 2 種類と極細繊維 1 種類、ならびに海島紡糸された超極細繊維 1 種類である。実験試料は、試料質量の 10-20 倍量の特級ヘキサン、蒸留ベンゼン、蒸留メタノール、蒸留水の順に浸漬洗浄した。各溶媒は、室温 $25 \pm 3^\circ\text{C}$ 、浸漬時間 2 時間以上で洗浄後に風乾した。上述の前処理を施した試料を、恒温恒湿室内(温度 20.0°C 、相対湿度 65.0%)に設置した五酸化リン入デシケーター中で 1 週間以上乾燥し実験に供した。

2.1.2 試料のキャラクタリゼーション

表 1 に、試料ナイロン-6 繊維 4 種類の試料コード(以下、繊維直径 82、24 μm 普通繊維試料をそれぞれ n82、n24、繊維直径 9.1 μm 極細繊維試料を n09、繊維直径 2.5 μm 超極細繊維試料を n02 と記す)、平均直径、直径の変動係数、密度、結晶化度を示した。

電子顕微鏡による試料の断面観察から、試料の断面は円形であることがわかった。試料の側面観察から試料の断面直径を計測した。各試料において繊維 100 本を対象とした。繊維 1 本について 5 箇所測定した。延べ 500 箇所の計測により、各試料の平均直径 d 及び標準偏差 σ を平均直径で基準化した変動係数を求めた。極細繊維、超極細繊維の変動係数は普通繊維 n82、n24 と比較すると、極細繊維 n09 については約 2 倍、超極細繊維 n02 については約 5 倍であった。試料 4 種類において、平均直径が小さくなるほど直径のパラツキが大きくなることがわかった。

結晶化度 X_c は、密度勾配管法を用いて $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ で測定した試料の密度 ρ から、(1)式により算出した。密度勾配管内の混合溶液にはキシレンと四塩化炭素を用いた。実験では、吸湿による計測値への影響を防ぐため、 $105 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 恒温乾燥器内で 2 時間乾燥した試料を用いた。

$$X_c = \frac{\rho_c(\rho - \rho_a)}{\rho(\rho_c - \rho_a)} \quad (1)$$

ナイロン-6 結晶密度 ρ_c には $1.230 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、非晶密度 ρ_a には $1.112 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ を採用した[14]。実験結果から、試料 4 種類の密度、結晶化度は、同程度であることがわかった。これらの値は文献値[15, 16]と同程度であった。測定した平均直径と密度から単位質量あたりの見掛けの表面積 S を求め、表 2 の第 4 列に示した。

2.2 測定

2.2.1 石英ばね法

石英ばね法を用いて、 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ における試料ナイロン-6 繊維の水分収着量を測定した。実験で用いた石英ば

Fig.1 Water sorption isotherms for the fibers at 25°C by the quartz spring weighing method.

ね水分収着装置内には 2 本の収着管が設置されており n82 と n09、n24 と n02 を組にして実験を行った。実験は、収着管内に水蒸気を順次加えていく微分法を用いた。

試料 200mg を収着管内に設置した後、装置内を 1.3 mPa 以下に減圧した。実験試料の乾燥質量は、 $105 \pm 2^\circ\text{C}$ 恒温真空乾燥器内で 7 時間減圧乾燥したものを秤量した値である。

本実験では、試料 4 種類の相対水蒸気圧 0 から 0.8 に至るまでの範囲で、収着平衡に達した時の水分率を測定し、試料表面および内部の各水分率について検討した。水分収着速度については、測定温度 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 、水蒸気圧 130 Pa すなわち相対水蒸気圧 0.04 での水分収着量を時間に対して測定し、水分拡散挙動を実験と理論の両面から評価した。

3. 実験結果および考察

3.1 平衡収着水分量

図 1 に、試料ナイロン-6 繊維 4 種類の水分収着等温曲線を示した。水分収着等温曲線はシグモイド型であった。試料 4 種類の水分率は、相対水蒸気圧 0.8 に至るまで各相対水蒸気圧下でほぼ同程度であった。測定された試料 4 種類の水分率は文献値[15-17]と同等な値であった。得られた水分収着等温曲線について、(2)式で表される B. E. T. 多分子層吸着理論式を用いて単分子層吸着量 M_m を定めてみた。

$$\frac{M_\infty}{M_m} = \frac{Cx}{(1-x)\{1-(1-C)x\}} \quad (2)$$

Table 1 Characterization of four kinds of Nylon-6 fibers.

Sample Code	d^* (μm)	σ/d^{**}	ρ^{***} ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	X_c^{***} (%)
n82	81.6	0.022	1.142	28.5
n24	23.9	0.029	1.142	28.4
n09	9.08	0.049	1.144	30.7
n02	2.45	0.14	1.145	30.9

*Diameter measured by Scanning electron microscope.

**Coefficient of variation for diameter measurements.

***Density and Crystallinity determined by the density - gradient - column method at 25°C .

ここで、 x は相対水蒸気圧、 M_m は乾燥試料質量あたりの単分子層吸着水分質量、 M_a は多分子層吸着水分総質量である。B. E. T. パラメーター M_m から、(3)式で表される水分子占有面積 A_s を算出する[18]。

$$A_s[\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}] = \frac{M_m N a_m}{M_h} \times 10^{-14} \quad (3)$$

ここで、 M_h は水の分子量、 N は Avogadro 数 6.022×10^{23} 、 a_m は水分子 1 個の占有面積であり 0.106nm^2 を用いた[16]。表 2 に、B. E. T. パラメーター M_m と水分子占有面積 A_s を示した。試料 4 種類の M_m の値は同程度であった。水分子占有面積を電子顕微鏡から求めた見掛けの表面積と比較すると、n82 は約 1500 倍であり、n02 においても 50 倍程度の値を示している。この高い倍率は水分子が試料内部に吸収されていることを示すものであり、吸着と吸収の分離が必要である。水分吸着が平衡状態である時、試料表面への水分吸着量と試料内部の非晶領域への水分吸収量とは平衡状態にあり、飽和相対水蒸気圧近傍以下では、結晶領域に吸収は起こっていないと考えられる[19]。

従って、各相対水蒸気圧における水分吸着量は、試料表面への水分吸着量と試料非晶領域への水分吸収量との総和であるから、試料の単位表面積の水分吸着量を a ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$)、試料の単位非晶体積あたりの水分吸収量を b ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) とすると(4)式が成立する。

$$m_\infty = aqV + bVX_a \frac{\rho}{\rho_a} \quad (4)$$

ここで、 q (cm^{-1}) は試料の見掛けの表面積と体積との比であり、円筒の繊維を考えると $q=4/d$ となる。 V は乾燥試料体積 (cm^3)、 X_a は $1-X_c$ で求められた質量基準で表した非晶化度、 m_∞ は平衡吸着水分量 (g) に相当する。実験装置の特性を相殺するために、同時に測定した n82 と n09、

Fig.2 Water adsorption to the surface and absorption to the bulk of the fibers at 25°C.

n24 と n02 の組について、測定値 m_∞ 、 d 、 V 、 X_a を用いて式(4)から定数 a 、 b を求め、表 3 に示した。図 2 に、表 3 に示した a 、 b の値を用いて、試料各 4 種類について、試料表面への水分吸着量、試料非晶領域への吸収水分体積分率を算出して、点で示した。試料表面への水分吸着量は、乾燥試料質量 $W(\text{g})$ で基準化した値 aq/ρ により、試料内部への吸収水分体積分率については $b/(b+\rho_a)$

Table 2 B.E.T. parameters M_m and C , and the area occupied by water A_s , and specific surface area S , of the fibers.

Sample Code	M_m^* ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	A_s^* ($\times 10^3 \text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	S^{**} ($\times 10^3 \text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	M_m^{***} ($\times 10^{-3} \text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	A_s^{***} ($\times 10^3 \text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	C^{***}
	Sorption regarded as adsorption only		Measured Specific surface area	Water adsorption separated from sorption by the equation (4)		
n82	0.0192	681	0.429	0.064	2.27	1.03
n24	0.0183	648	1.468	0.219	7.76	1.03
n09	0.0191	676	3.849	0.574	20.34	1.03
n02	0.0197	698	14.265	2.125	75.37	1.03

* M_m and A_s for the observed sorption of water regarded as adsorption only.

** S calculated with diameters observed by the scanning electron microscope.

*** M_m , C , and A_s for water adsorption calculated from the values of a in the equation (4).

により算出されている。水分吸着量については B. E. T. 理論((2)式) で求めた M_m 、水分子占有面積 A_1 および C の値を、表 2 に示した。水分子占有面積は電子顕微鏡観察で求めた見掛けの表面積に対して 5 倍程度であり、常識的なものである[20]。

C の値から、水分子の第一層と第二層以上の吸着エネルギーの差は $80 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ と見積もられる。この値は、水分子と試料ナイロン-6繊維表面との相互作用が強いものではないことを示している。従って、水の収着における吸着の寄与は、物理吸着であると言える。

試料非晶領域への水分吸収に Flory-Huggins 溶解理論を適用した。

$$\ln x = \ln v + (1-v) + \chi(1-v)^2 \quad (5)$$

ここで、 x は相対水蒸気圧、 v は分子と試料の非晶領域における吸収水の体積分率であり、 $v = b / (b + \rho_a)$ である。 χ は Flory-Huggins 相互作用パラメーターを示す。図3に示したように、各点 v に適合するように(5)式の χ をもとめた結果、 χ は相対水蒸気圧 0.04 から 0.8 に至るまで増加し、飽和相対水蒸気圧近傍で一定値を示した。

この χ の変化は、水の吸収が B. E. T. 型の吸着機構から、Flory-Huggins 型溶解機構への転移が起こるとする説明が当てはめられうるものである[21]。

3.2 水分収着速度

前節で求めた試料表面の水分吸着量は試料全体の水分収着量の 10^3 分の 1 程度であり、試料ナイロン-6繊維の収着量の大部分は試料内部への吸収量に因ることが確認された。このため、試料内部への水分吸収速度については、測定した水分収着の時間的変化を用いて検討する。ここでは、平衡収着水分量 M_∞ に対するある時刻 t での収着水分量 M_t の値が 0.8 に達するまでの時間帯で、水分の試料内部への吸収を水の拡散と考慮して検討を行った。

図4に、相対水蒸気圧 0 から 0.04 へと収着装置内の状態を変化させた時に測定した試料4種類の水分率の時間変化を示した。時間については、その平方根を採用してある。

Table 3 Parameter a , b for the fibers in the equation (4).

P/P_0	a ($\times 10^{-7} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$)	b ($\times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
0.21	0.41	2.30
0.30	0.49	3.02
0.39	0.98	3.78
0.49	1.48	4.67
0.61	2.51	5.75
0.71	3.73	6.92
0.81	3.85	8.29

Fig.3 Flory-Huggins Palameter (χ) of water solved to the bulk of the fibers at 25°C .

試料4種類の水分収着曲線の初期勾配の大きさは n09、n02 については同程度であり、これに続き、n24、n82 の順に小さくなった。試料内部への水分の移動に Fick の第二法則を適用すると、(6)式となる。ここでは、試料を円柱とみなした。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (6)$$

境界条件(7)における式(6)の解は式(8)となる。ここで C_0 は水の初期濃度、 r_0 は試料半径である。

$$\begin{aligned} t = 0, \quad 0 < r < r_0 \quad \text{のとき} \quad C &= 0 \\ t > 0, \quad r = r_0 \quad \text{のとき} \quad C &= C_0 \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \frac{M_t}{M_\infty} = & \left\{ 2 \frac{2}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Dt}{r_0^2} \right)^{1/2} - \frac{1}{2} \left(\frac{Dt}{r_0^2} \right)^{2/2} \right. \\ & \left. - \frac{1}{6\pi^{1/2}} \left(\frac{Dt}{r_0^2} \right)^{3/2} + \dots \right\} \end{aligned} \quad (8)$$

M_t/M_∞ が 0.8 程度までについて、(8)式によるカーブフィッティングを行って定めた拡散係数 D 、ならびに M_t/M_∞ が 0.8 に対応する測定時間、理論時間、カーブフィッティングに際しての遅れ時間を、表 4 に示した。図 4 にはフィッティングカーブを線で示してある。

拡散係数は、文献値と比較すると妥当な値であり[15]、試料直径が大きいほど大きな値であることが確認された。

Fig.4 Water sorption curves for the fibers at 25°C, $P/P_0 = 0.04$ determined by the quartz spring weighing method. Solid lines are curves fit to diffusion theory with delay time.

求めた拡散係数は、電子顕微鏡から測定した直径を用いて求めた見掛けの拡散係数である。実際に拡散の起っている場合は非晶部分であると考えられる。従って、非晶部分の拡散距離は代表直径(r_0)よりは短いと推論できる。繊維直径の大きい試料は、繊維直径の小さい試料に比して、特に拡散距離が小さくなるような繊維内部構造が存在すれば、直接溶融紡糸試料 3 種類の拡散係数に大きな差があるとは言えなくなるであろう。海島紡糸試料が特に小さな拡散係数を示していることは、紡糸法の違いによる内部構造の違いが反映されたものかもしれない。今後は、繊維内部の構造を考慮した上で拡散現象を検討する必要がある。

4. 結 語

測定温度 25°C、相対水蒸気圧下 0 から 0.8 で、断面直径が異なる試料ナイロン-6 繊維 4 種類の水分収着量を測定した。平衡収着水分量は、繊維表面への水の吸着と結晶領域への水の吸収とに分離した。吸着量から求めた表面積は、繊維直径から算出される単位質量当たりの見掛けの表面積の 5 倍程度であり、吸着エネルギーは水の凝集エネルギー程度であった。非晶領域への水分吸収に対して、Flory-Huggins 溶解理論に適用できることが推察された。繊維表面の水分吸着量は繊維全体の収着量の 10^{-3} 程度であり、繊維の平衡収着水分量は大部分が繊維内部への吸収量に依ることが確認された。

断面直径が異なるナイロン-6 繊維 4 種類の水分吸収速度の解析から、求めた見掛けの拡散係数は試料直径が大きくなるほど大きかった。見掛けの拡散係数から真の拡散係数を求めるためには、非晶部分の拡散係数を見積もる必要があり、繊維内部の構造を考慮した上で、今後、検討する必要がある。

終わりに、本研究を行うにあたり試料を提供していただきました東レ株式会社に感謝申し上げます。

また、この研究の一部は平成 11 年度科学研究費補助金萌芽的研究に依りました。研究を行うに当たり、御援助を賜りました皆様に深く謝意を表します。

文 献

1. F.Ise, *Sen'i Gakkaishi*, **54**, P-78-82(1998)
2. Y.Ikada, T.Matsunaga, M.Suzuki, *Nippon Kagaku Kaishi*, 1079-1086(1985)
3. G.F.Meyers, B.M.DeKoven, and J.T.Seitz, *Langmuir*, **8**, 2330-2335(1992)
4. S.A.Chizhik, Z.Huang, V.V.Gorbunov, N.K.Myshkin, and V.V.Tsukruk, *Langmuir*, **14**, 2606-2609(1998)
5. H.Gocho, J.Komiyama, T.Nakajima, *Sen'i Gakkai Preprints*, F-41(1995)

Table 4 Diffusion coefficients (D) of water for the fibers at $P/P_0 = 0.04$, 25°C.

Sample Code	D ($\times 10^{-10} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	Square root of time at $M_t/M_\infty = 0.8$ ($\text{s}^{1/2}$)		Square root of delay time ($\text{s}^{1/2}$)
		Experimental	Calculated	
n82	7.16	68	76	7
n24	1.90	44	41	2
n09	1.63	14	14	-2
n02	0.11	17	16	-1

6. K.Fukazawa (Toray Industries.Inc.) , *Jpn. Tokkyo Koho*, 218539(1994)
7. K.Kamejima,M.Shibahashi,H.Matsusue, (Mitsubishi Rayon Co., Ltd), *Jpn. Tokkyo Koho*, 325835(1996)
8. H.Gocho, H.Takagi, J.Komiyama, T.Nakajima, *Sen'i Rengo Preprints*, p.26(1996)
9. H.Gocho, H.Takagi, E.Jojima, J.Komiyama, *Kobunshi Gakkai Koubunshi to mizu ni kansuru touronkai Preprints* , p.15(1997)
10. M.Morishima, E.Jojima, H.Gocho, *Sen'i Gakkai Preprints*, F-33(1998)
11. E.Jojima, M.Morishima, A.Kobayashi, *BULLETIN OF JISSEN WOMEN'S UNIVERSITY*, **36**, 125—128(1999)
12. M.Morishima, H.Gocho, E.Jojima, A.Morikawa, Y.Shimizu, *Kansei kougakukai Preprints*, G02(2000)
13. M.Morishima, H.Gocho, E.Jojima, A.Morikawa, Y.Shimizu, *Kasei gakkai Chubu chapter Preprints*, C-5(2000)
14. Y.Nitta, H.Tadokoro, *Koubunshi Kagaku*, **5**, 345—352(1956)
15. M. Miyagawa, K.Kohata, A.Takaoka, and H.Kawai, *Sen'i Gakkaishi*, **43**, 57—77(1987)
16. A.KOSHIMO, T.TAGAWA, *J.Apply. Polym. Sci.*, **5**, 45—54(1965)
17. R.J.HERNANDEZ and R.GAVARA, *J.Polym.Sci., Part B: Polym.Phys.*, **32**, 2367—2374(1994)
18. S.Kondo, T.Ishikawa, I.Abe, “*Kyuutyaku no Kagaku*”, Maruzen, P.43—44(1991)
19. A.Takizawa,“*Koubunshi to suibun*”, Saiwaisyobou, p.225—228(1972)
20. S.Nakano, T.Isono, H.Ishikawa, Y.Segawa, S.Toshiaki, M.Suzuki, *Research Reports of Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research*, No.2, p.49—50(1992)
21. A.Takizawa, T.Sato, M.Matsuoka, K.Ishikawa, *Kobunshi Kagaku*, **27**, 225—228(1970)