

インバースガスクロマトグラフ法による吸湿量測定に及ぼす キャリアーガス流速の影響 (2) 測定温度の効果

丸井正樹 山本直子 牛腸ヒロミ

The influence of carrier gas flow rate in inverse gas chromatography on the estimation of water vapor adsorption on Nylon-6 Micro Fiber (2) The effect of column temperatures

MASAKI MARUI, NAOKO YAMAMOTO and HIROMI GOCHO

The adsorption behaviors of water vapor by Nylon-6 micro fiber were measured in the range 40~90°C by inverse gas chromatography, under the carrier gas flow rate in 20ml/min.

The values of retention volume decreased with increasing the peak area, indicating the strong adsorption of the vapor on Nylon-6 micro fiber at low vapor pressure. The adsorption isotherm as a whole was found to be of BET II type with certain number of adsorption sites. The carrier gas flow rate didn't affect the estimated amount of the water vapor adsorption at 90°C. The amount of the water vapor adsorption increased with decreasing column temperature in the range 40~80°C.

近年、高分子材料の吸湿量の測定にいろいろな機器が使われるようになった¹⁾²⁾³⁾が、その1つにガスクロマトグラフィーを使う方法がある。固定相カラムに調べたい物質を充填し、移動相のプロープとして水蒸気を流し、その吸湿挙動などを調べる方法でインバースガスクロマトグラフ法(以下FIGC法と略記する)という。我々は、今までに、ポリスチレンやポリ-4-ビニルピリジンなどのポリマー⁴⁾⁵⁾や羊毛⁶⁾、ポリエステル⁷⁾、ポリアミド⁸⁾などの繊維の吸湿性を調べてきた。グルコース⁹⁾やスクロース¹⁰⁾などの

食品材料の吸湿等温線も測定されている。この方法は迅速で精度のよい測定ができるが、問題点もある。再現性に関しては、カラムの詰め方、カラムの長さなどが問題となる。動的測定としての問題点にはキャリアーガス流速などがある。

カラムの詰め方に関しては、カラムの長さが同じで充填量が異なる場合の検討が、羊毛糸/カプロン酸¹¹⁾、ドデカン系^{11), 12)}でなされている。カラムの充填量や充填の仕方が異なると、同じ注入量に対応する保持容量の値は異なったが、無限希釈での比保持

Keywords: inverse gas chromatography, nylon-6 micro fiber, water vapor adsorption, carrier gas flow rate, column temperature

容量 V_g^0 はほとんど同じ値を示し、保持機構に変化は見られなかった。保持図の直線部分の傾きから算出される微分吸着熱も既報¹⁴⁾とほぼ同じ値になり、カラムの詰め方が異なっても、吸湿機構は同じであることが明らかになった。

カラムの長さに関しては、50cm、25cm、5cm、2.5cmと4種類の長さの異なるステンレスカラムを用いてナイロン-6極細繊維/水系¹³⁾で検討し、カラムの長さ2.5cmを除いて、その長さが5cmまでは吸湿量算出に与える影響がないことが分かった。

前報¹⁴⁾では、キャリアーガス流速について検討した。キャリアーガス流速の影響については、従来も綿繊維/水系¹⁵⁾などで検討され、40ml/min以下の流速では吸湿量算出に用いられた保持容量が、一定の値をとることが分かっている。静的方法と比較して考えると、IGC法においてはキャリアーガス流速ゼロの場合が静的方法における測定状態と同じであると考えられる。そこで、今までは、キャリアーガス流速40ml/minでの測定値は、流速ゼロへの外挿値、即ち、静的状態と同じであるとみなし、この値を用いてきた。前報¹⁴⁾では、本研究のナイロン-6極細繊維/水系で、従来測定されていた流速40ml/minより小さな20ml/min、10ml/minと流速を変えると、吸湿量にどのように反映されるかをカラム温度90℃で検討した。その結果、保持容量に関しては、各々のプローブ注入量での保持容量の値はキャリアーガス流速を減少させるに従って、減少するが、注入量ゼロへの外挿値である極限保持容量の値は同じであった。さらに、吸湿等温線にも影響は及ばず、BET理論による解析で得られた単分子層吸湿量 N_m の値もキャリアーガス流速の影響を受けず一定になった。これらの結果は、今まで、いろいろな種類の普通繊維や糸を固定相にしてIGC法で吸湿量を測定したときと同じである。

本報告では、測定温度を90℃から40℃まで10℃おきに変化させ、90℃より低い測定

温度ではキャリアーガス流速の減少が吸湿量やBETパラメータ N_m にどのような変化を及ぼすかを確認するために実験を行った。試料に表面積の大きい極細繊維を用いたことから、極細繊維の特徴ある吸湿挙動が得られたので報告する。

実験方法

1. 試料の調製

前報¹⁴⁾と同様に調製した、東レ(株)より供給された直径10 μ mのナイロン6極細繊維(タイプN-6セミダル)をかせ状にして精製したものをを用いた。

2. カラムの調製

前報¹⁴⁾と同様に固定相は長さ5cm、内径3mmのステンレスカラムに充填されたナイロン-6極細繊維である。繊維の充填量は約0.22gであった。この試料を5n10と記す。

3. IGC法による吸湿量の測定

島津ガスクロマトグラフGC14A(検出器TCD)に上記カラムを装着し、ヘリウムをキャリアーガスとして流速が20ml/minなるように設定した。カラム温度を90℃から40℃へと変化させ、プローブとして蒸留水を0.1~10 μ l注入した。各カラム温度でのクロマトグラムの保持時間とキャリアーガス流速から保持容量を、ピーク面積、ピーク高さなどから吸湿量を算出した。基準物質は空気である。

4. 保持容量の算出

保持容量 V_R は前報¹⁴⁾と同様に(1)式により算出した。

$$V_R = (273.15/T_F) \times F \times \left\{ (p_0 - p_w) / p_0 \right\} \times t_R \times (3/2) \times \left\{ (p_i/p_0)^2 - 1 \right\} / \left\{ (p_i/p_0)^3 - 1 \right\} \quad (1)$$

ここで、 T_F は石けん膜流量計中のキャリアーガス温度、 F は T_F Kでのキャリアーガス

流速、 p_0 はカラム出口の圧力、 p_i はカラム入口の圧力で $(3/2) \times \{(p_i/p_0)^2 - 1\} / \{(p_i/p_0)^3 - 1\}$ はガス圧縮率で j で表される。 p_w は T_F Kでの水蒸気圧、 t_R は保持時間である。保持時間は測定条件における注入物質と固定相との親和力に関する固有の値である。よって(1)式から分かるように、保持容量も固有の値である。

5. 吸湿量の算出

注入した水の量、固定相質量、その時のクロマトグラムのピーク面積、ピーク高さなどから、吸湿量 N は(2)式により求められる。

$$N = (n/AW) \int_0^h V_R dh \quad (2)$$

ここで n は注入した蒸留水の物質量、 A は n molの蒸留水に対応するピーク面積、 W はカラム固定相の質量、 h はピーク高さ、 V_R は保持容量であり、 $\int_0^h V_R dh$ は基準物質のピークと蒸留水のクロマトグラムの拡散端で囲まれる面積を表している。

また、気相中の水蒸気分圧 p は(3)式から算出できる。

$$p = (nRT_h) / (A_j F_T) \quad (3)$$

ここで R は気体定数、 T はカラム温度、 j はガス圧縮率、 F_T は測定温度でのキャリアガス流速である。(3)式から求めた測定温度 T での水蒸気分圧 p と文献値¹⁶⁾から得た飽和水蒸気圧 p_0 から相対蒸気圧 p/p_0 を算出する。

実験結果および考察

1. 保持容量の注入量依存性

図1に(1)式で計算した保持容量をクロマトグラムのピーク面積に対してプロットしたものを示す。カラム温度が低い時は、下に凸の曲線になり、カラム温度が高いほ

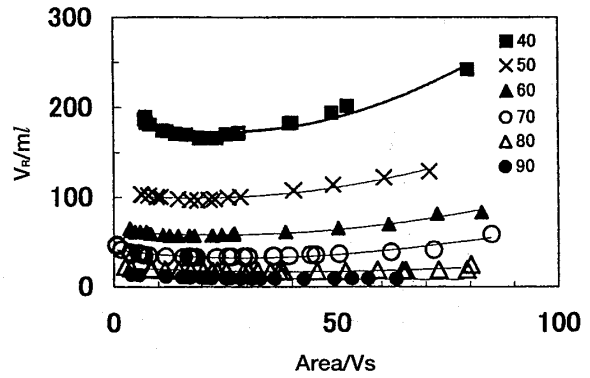


Fig. 1 The effect of sample quantity on retention volume for water vapor on Nylon-6 micro fiber at temperature: 40°C 50°C 60°C 70°C 80°C 90°C

どその変化は小さかった。この結果はこれまでの報告と変わりなく固定相繊維に水が強力に吸着していることを示唆した。

2. 吸湿等温線

図2に(2)式から算出した吸湿量を相対蒸気圧 p/p_0 に対してプロットした吸湿等温線を示す。カラム温度90°Cから40°Cまで10°Cおきの温度での吸湿量を算出した。測定温度90°C~70°Cでの吸湿等温線は低相対圧領域で上に凸の曲線を示している。60~40°Cでは測定できた相対圧領域が小さいこともあり、吸湿等温線は急激に立ち上がって直線性を示す。既報¹⁷⁾のキャリアガス流速40ml/minでの吸湿量とは大きく異なった。図3に測定した温度での吸湿等温線を

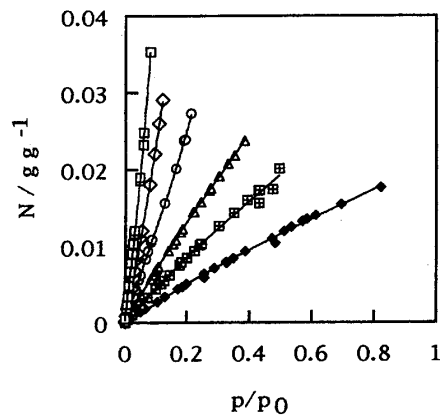


Fig. 2 Sorption isotherms of water vapor on Nylon-6 micro fiber at temperature:

□ 40°C ◇ 50°C ○ 60°C
△ 70°C ■ 80°C ● 90°C

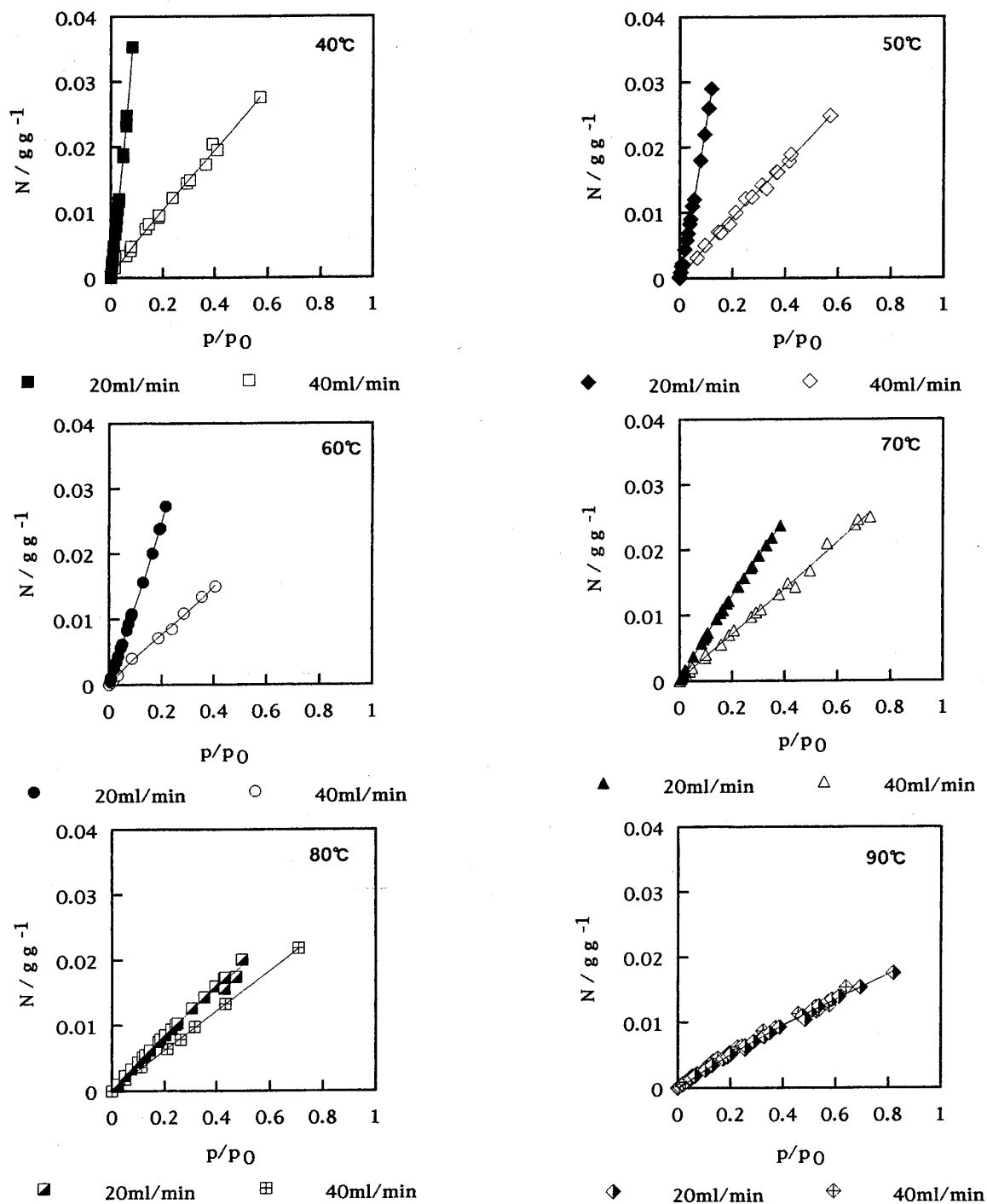


Fig. 3 Sorption isotherms of water vapor on Nylon-6 micro fiber at temperature: 40°C, 50°C, 60°C, 70°C, 80°C, 90°C

既報¹⁷⁾ のデータと比較する。図 3 の測定温度 90°C ではキャリアガス流速 20ml/min の場合も 40ml/min の場合も吸湿等温線はほぼ一致しており、前報¹⁴⁾ の結果とも一致している。即ち、測定温度 90°C ではキャリアガス流速の影響は全く見ることはできない。測定温度が 80°C、70°C と順次、40°C まで低下していくと、キャリアガス流速 20ml/min の場合は 40ml/min に比べ、相対圧の小さい

所で、吸湿量が増大している。これらの現象は従来報告されている通常の太さの繊維または糸では見られなかった現象であり、極細繊維の特徴とも考えられる。極細繊維は繊維直径が小さいので、繊維内部に対する表面の割合が大きく、表面の特異性を無視できなくなる。本実験より細い極細ナイロン-6 繊維の吸湿性を扱った既報^{18) 19)} では、官能基 1 個あたり少なくとも 2~3 個、多く見

積もると6~7個の水が吸着していることになった。直径が20 μ m以上ある普通繊維では繊維内部に対する表面の割合は非常に小さく表面の特異性は無視できる。そのような普通繊維では官能基が吸着座席として働いているのは1/10程度であると言われている²⁰⁾。

前報¹⁴⁾と同様に、各測定温度での吸湿等温線のデータを3次式でカーブフィットさせたところ、どの曲線も相関係数0.999~1.000で一致し、水-ポリアミド間に多分子層吸着が起こっていることが推定できた。そこで、得られた結果をBET吸着理論に適用し、解析を試みる。いわゆるBETプロットは理論的には水分子が単分子層を形成し終わる範囲で成り立ち、経験的には相対圧0.05~0.35あたりで直線性を示す²¹⁾。40 $^{\circ}$ Cから60 $^{\circ}$ Cの測定温度では吸湿量は相対圧0.2あたりまでしか測定できなかったため、BET理論は適用できなかった。

3. BET吸着理論による解析

BET吸着理論では、気体分子は官能基などの吸着座席に局在化して吸着され、多分子層を形成していると考えられており、BET式は(4)式で表される。

$$x / \{N(1-x)\} = (C-1)x / (N_m C) + 1 / (N_m C) \quad (4)$$

ここでxは相対圧、Nは吸湿量、 N_m は単分子吸湿量(以下 N_m と略記する)で気体分子の吸着座席の数に対応する。Cは吸着エネルギーに関する定数である。測定温度90 $^{\circ}$ Cでのx/{N{1-x}}対xのBETプロットは相対圧0.05~0.40の間で直線関係となり、この系がBET吸着理論で解析できる系であることを示した。BETプロットの直線の傾き(C-1)/($N_m C$)とy切片1/($N_m C$)からBETパラメーター N_m とCを算出した。 N_m をキャリアガス流速に対してプロットし、図4に示す。既報のデータも示す。前報¹⁴⁾でも述べたように、測定温度90 $^{\circ}$ Cではキャリアガス流速

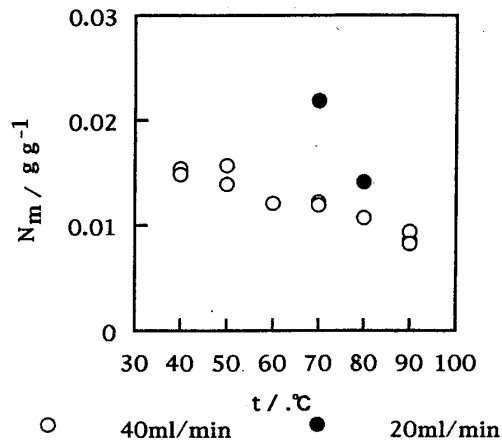


Fig. 4 The effect of column temperature on BET parameter, N_m , for water vapor on Nylon-6 micro fiber

の影響は見られなかった。しかし、測定温度が低下すると N_m の値は増大し、80 $^{\circ}$ Cで1.3倍、70 $^{\circ}$ Cで2倍弱となった。60 $^{\circ}$ C以下の温度では吸湿量の測定ができた相対圧範囲が狭すぎて、BET理論に適用できなかった。

要約

ナイロン-6極細繊維を固定相に、蒸留水をプローブとして、インバースガスクロマトグラフ法による吸湿量測定に及ぼす温度の影響を調べた結果、極細繊維の特徴ある吸湿挙動が見られた。

- (1) 保持容量とピーク面積のプロットについては、キャリアガス流速を変化させると保持容量は変化するが、その傾向は前報¹⁴⁾と同様に、下に凸の曲線を示し、どの流速においても、注入水分量の極少ない領域で、水分子とナイロン6極細繊維との間に、強い吸着が起こっていることを示唆した。
- (2) キャリヤーガス流速を20ml/minにし、測定温度を90 $^{\circ}$ Cから40 $^{\circ}$ Cまで変化させたところ、90 $^{\circ}$ Cでは、キャリアガス流速40ml/minの時と同じ吸湿量であった。
- (3) 測定温度80 $^{\circ}$ C以下では、キャリアガス流速40ml/minの時よりも吸湿量が増えた。

- (4) BETパラメータである N_m も吸湿量に対応していて、測定温度80℃以下では、キャリアーガス流速40ml/minの時よりも N_m が増えた。キャリアーガス流速の変化に依存した。
- (5) さらに詳細な検討が必要と思われる。

謝辞 この研究の推進に多大な貢献を下された実践女子大学教授小見山二郎博士に深謝いたします。

この研究の一部は平成16年度科学研究費補助金基盤研究(C)「化学繊維の極細化による表面積の増大と吸湿性における表面の寄与」によったことを付記し、ご援助を賜りました皆様に深く謝意を表します。

文献

- 1) LAZARIDES, HN, Food Sci., **24**, (4), 310 (1991)
- 2) BOKI, K, OHNO, S, J. Food Sci., **56**, (4), 1106 (1991)
- 3) 草薙浩, 高分子論文集, **54**, (11), 812 (1997)
- 4) 中島利誠, 牛腸ヒロミ, 繊維学会誌, **37**, T-77 (1981)
- 5) T NAKAJIMA & H. GOCHO, Rep. Prog. Polym. Phys. Japan, **24**, 221 (1981)
- 6) 牛腸ヒロミ, 聖徳栄養短期大学紀要, No.18, 39 (1987)
- 7) 牛腸ヒロミ, 高木史恵, 小見山二郎, 中島利誠, 第34回高分子と水に関する討論会講演要旨集, p27 (1996)
- 8) 牛腸ヒロミ, 高木史恵, 小見山二郎, 聖徳栄養短期大学紀要, No.31, 22 (2000)
- 9) C. R. RERICI, M. PIVA, M. DALLROSA, J. Food Sci., **48**, 1667 (1983)
- 10) SA MM, SERENO, AM J. Chromat., **600**, (2), 341 (1992)
- 11) 牛腸ヒロミ, 聖徳栄養短期大学紀要, No.17, 1 (1986)
- 12) 牛腸ヒロミ, 聖徳栄養短期大学紀要, No.22, 12 (1991)
- 13) 牛腸ヒロミ, 高木史恵, 城島栄一郎, 小見山二郎, 繊維学会年次大会要旨集, G-84 (1999)
- 14) 丸井正樹, 山本直子, 牛腸ヒロミ, 聖徳栄養短期大学紀要, No.33, 7 (2002)
- 15) 中島利誠, 稲垣富美子, 繊維学会誌, **39**, (5), T-204 (1983)
- 16) 日本化学会編「改訂3版 化学便覧基礎編II」, p.II-117, 丸善 (1984)
- 17) 牛腸ヒロミ, 高木史恵, 城島栄一郎, 小見山二郎, 第35回高分子学会高分子と水に関する討論会講演要旨集, p15 (1997)
- 18) GOTOVAC, M. SUZANA, 仲西正, 牛腸ヒロミ, 小見山二郎, 第40回高分子と水に関する討論会講演要旨集, p37 (2002)
- 19) 仲西正, SUZANA GOTOVAC, 牛腸ヒロミ, 小見山二郎, 日本学術振興会繊維・高分子機能加工第120委員会研究経過報告会要旨集, p28 (2003)
- 20) 高分子学会編「高分子と水分」, p225, 幸書房 (1972)
- 21) ibid., p212