

におい物質の羊毛への吸着性

牛腸ヒロミ

Sorption Behavior of Odorant Material/Wool Yarn Systems

HIROMI GOCHO

諸言

従来のガスクロマトグラフ法とは異なり、固定相に測定物質を、プローブに既知物質を用いる逆相ガスクロマトグラフ法は、高分子の固体物性の研究に大きな成果を与えている。この手法を用いると、ガラス転移点⁸⁾や融点、結晶化度⁵⁾はもとより、吸着熱⁸⁾¹⁰⁾や相互作用パラメーター⁹⁾、吸着等温線⁶⁾¹¹⁾等が算出でき、表面吸着特性³⁾などの情報も得られる。

本報では羊毛糸とにおい物質の相互作用を調べるため、ある程度の知見が得られている¹⁾汗臭のモデル物質としてのn-カプロン酸、香料原料としてよく使われているβ-ピネン、リモネン、フェランドレン、非極性の無臭物質としてn-ドデカンを用いて、逆相ガスクロマトグラフ法により検討した。

いま、理想的なクロマトグラフィーを考えると、カラムは均一で、温度は一定である。かつ、ガスは圧縮されず、吸脱着によって流量は変わらず、平均流速は全ての断面で同じである。またカラム軸方向には拡散が起こらず、全てのカラム断面では、瞬時に平衡に達するという仮定が存する。この様な仮定はどの程度まで許容されるのか、クロマトグラムに影響を及ぼす充填量についても検討し、若干の知見を得たのでここに報告する。

実験方法

2-1. 試料

表1に使用した市販羊毛布の性質を示した。繊維重量は105±0.5℃での絶対乾燥重量(JIS L-1096, 一般織物試験法に準ずる)を示した。強伸度は東洋測器(株)製テンシロンUTM-4型を用いて測定した。幅2.5cm, 長さ20cmの試料を、たて方向, よこ方向, 各々4枚ずつきりとり, 試験片の摺り間隔を10cmにし, 引っ張り速度300mm/min, 測定温度20℃, 測定湿度65%RHで行った。見かけのヤング率は, 応力-緩和曲線(強伸度曲線)の初期の直線部分の傾きより求めた。試料の精製は, 先ずイオン交換水で1時間以上煮沸し, その後, メタノール, ベンゼンにより, 各々一晩抽出することにより行った。

Table 1. Physical properties of fabrics

	warp	filling
Yarn density (yarn/2.54cm)	72	68
Thickness (mm)	0.272	
Fabric weight (g/100cm ²)	0.915	
Breaking strength (kg)	11.0	7.2
Breaking elongation (%)	19.5	29.6
Apparent Young's modulus	10.4	2.2

2-2. 逆相ガスクロマトグラフ法

精製市販羊毛布の織り糸をかせにして, 図1のように内径3mm, 長さ約50cmのステンレスカラムに詰め, 固定相とした。固定相の絶対乾燥重量は約1.725gであった。カラムは105℃で一晩エージングしてから測定に使用

した。プローブとしてもちいたn-カプロン酸は減圧蒸留により精製し、n-ドデカンの特級をもちいた。リモネン、 β -ピネン、フェランドレンは単離香料として用いられている物をそのまま用いた。島津ガスクロマトグラフGC-7A(検出器FID)を用い、カラム温度は60-105°Cで測定した。キャリアガス流速は、測定温度毎に石鹼膜流量計で測定した。

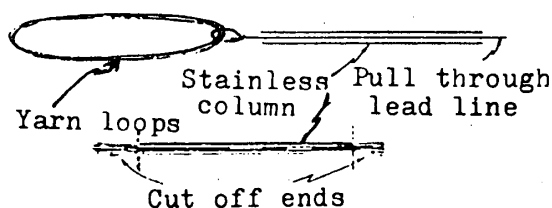


Fig. 1 Illustration of procedure for packing GC columns with yarn.

結果と考察

3-1. 保持容量

保持容量 V_R はクロマトグラム上から(1)式によって現せる。

$$V_R = (273.2/T) F_T t_R \quad (1)$$

ここで T はカラム温度、 F_T はカラム温度でのキャリアガス流速、 t_R は保持時間でプローブの保持時間から基準物質の保持時間をさしひいた時間であり、 d/x で求める。 d はプローブピークと基準物質ピーク間の距離で、 x はチャートスピードである。基準物質としてアセトンを用いた。ここで(1)式は、石鹼膜流量計中の水蒸気圧に対する補正及びカラム内の圧力降下を考慮すると(2)式のように書ける。

$$V_R = \frac{273.2}{T} \cdot F \cdot \frac{(p_0 - p_w)}{p_0} \cdot \frac{T}{T_F} \cdot \frac{d}{x} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{(p_i/p_0)^2 - 1}{(p_i/p_0)^3 - 1} \\ = \frac{273.2}{T_F} \cdot F \cdot \frac{(p_0 - p_w)}{p_0} \cdot \frac{d}{x} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{(p_i/p_0)^2 - 1}{(p_i/p_0)^3 - 1} \quad (2)$$

ここで、 T_F は石鹼膜流量計中のキャリアガス温度、 p_0 はカラム出口の圧力、 p_i はカラム入口の圧力、 p_w は T_F Kでの水蒸気圧、 F は T_F Kでのキャリアガス流速である。

プローブ注入量に対するクロマトグラムの面積をプロットすると、両者間には比例関係が成り立っていたので、プローブ注入量は、一定感度に換算したピーク面積によって表す

ことが出来る。図2-図4にピーク面積に対して保持容量 V_R をプロットしたものを示した。図2はn-カプロン酸-羊毛系でプローブ注入量に対して保持容量は直線的に増大している。また測定温度が高くなるほど保持容量は小さくなっている。図3のn-ドデカン-羊毛系でも同様の傾向を示しているが、どの温度においても保持容量はn-カプロン酸の場合より小さい。これは極性の違いによるものと考えられる。図4のモノテルペン炭化水素の場合にも同様なことが言える。以上のように、プローブ注入量と保持容量の間に直線関係が成り立つと言うことはプローブと固定相の間の相互作用が小さいと言うことが推測できる。また、保持容量がプローブ注入量によって変化するため、プローブ注入量ゼロへ直線外挿し、プローブの無限希釈での保持容量 V_R^0 を求め、それを固有値としてもちいる。

3-2. 保持図

3-1でもとめた無限希釈での保持容量 V_R^0 を(3)式に代入して無限希釈での比保持容量

$$Vg = V_R/W \quad (3)$$

量 Vg^0 を求める。ここで W はカラム中の固定相の重量であり、比保持容量 Vg^0 は固定相として用いられている羊毛糸1g当りの保持容量と言うことになる。ヘンリー則が成り立つような低い分圧では、比保持容量 Vg^0 と微分吸着熱 ΔHi の間に(4)式の関係が成り立つ。

$$\ln Vg^0 = \Delta Hi/RT + C \quad (4)$$

ここで R は気体定数、 T は絶対温度、 C は積分定数である。無限希釈での比保持容量 Vg^0 は温度に依存し、保持図と呼ばれている $1/T - \ln Vg^0$ プロットは、固定相によるプローブの保持機構が変化しない場合、または変化に加成性が成り立つ場合は直線となる。この保持図の直線部分の傾きから微分吸着熱 ΔHi が算出できる。図5に各系の保持図を示した。n-カプロン酸、n-ドデカンどちらの系も $1/T - \ln Vg^0$ プロットは直線を示し、測定温度範囲内では保持機構に変化がないと言うことを示唆した。測定点が少ないのではっきり

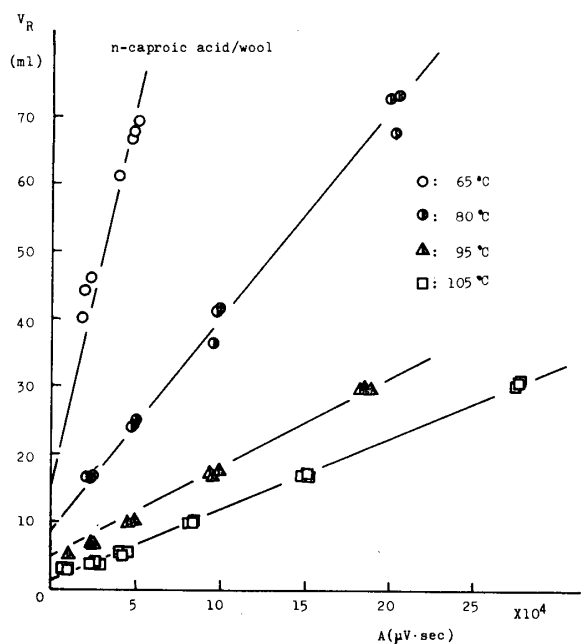


Fig. 2 The effect of sample size (A) on retention volumes (V_R) for n-caproic acid on wool.

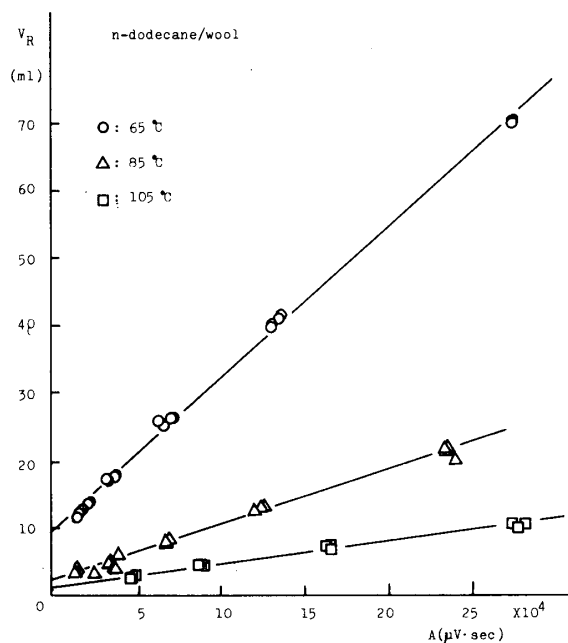


Fig. 3 The effect of sample size (A) on retention volumes (V_R) for n-dodecane on wool.

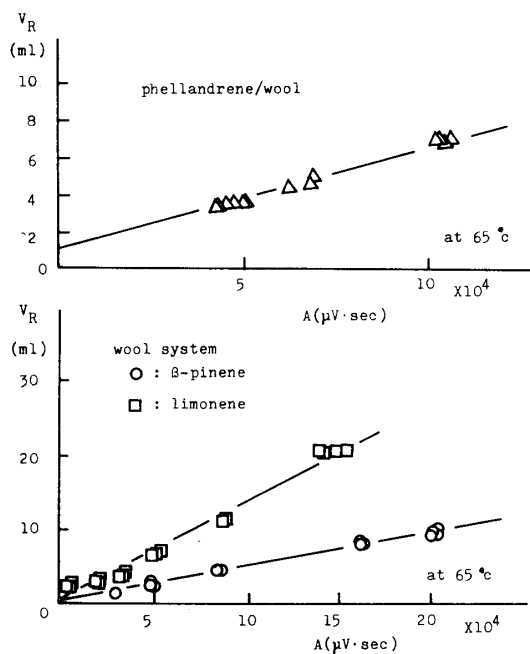


Fig. 4 The effect of sample size (A) on retention volumes (V_R) for phellandrene, β -pinene and limonene on wool.

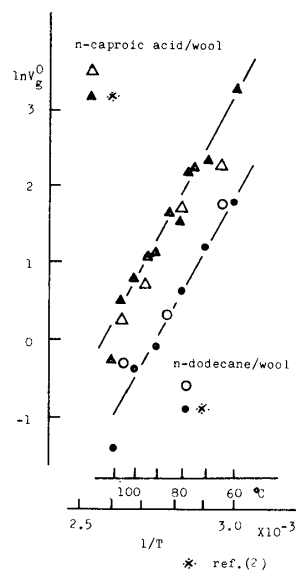


Fig. 5 Retention diagrams for n-caproic acid and n-dodecane on wool.

とはいえないが、既報告²⁾のTCD検出器によるデータと比較しても殆ど変わらないと言うことは、充填量、充填の仕方等の影響を殆ど気にしなくてよいと言うことを示している。

Table 2. Values of heats of adsorption and evaporation

Wool system	n-caproic acid	n-dodecane
Heat of adsorption (kcal/mol)		
FID	15.3	12.9
TCD*	15.2	14.9
Heat of evaporation (kcal/mol)		
	19.3-18.2	13.9-13.1

* : ref.(2)

表2に測定温度領域、即ち65-105°Cでの各系の微分吸着熱と文献値¹²⁾から求めたプローブの蒸発熱を示した。本データは、既報告²⁾の、TCD検出器で測定したデータとほぼ一致した。このことは、本実験範囲内では、検出器の影響も充填量の影響もはっきりとは出てきていないと言うことを示している。また、それぞれの系で、保持容量から求めた各プローブの微分吸着熱は、蒸発熱とほぼ等しく、収着したプローブが繊維固定相に吸着していると言うよりは、各々がランダムに混合していると推定できる。つまりプローブと固定相との相互作用は弱いと言うことで、これは、図2、図3に示したプローブ注入量-保持容量のプロットからも明らかである。

終わりに、本研究を行うにあたり、ご指導を賜りましたお茶の水女子大学中島利誠教授、機器使用の便宜をはかってくださいました松川哲哉教授並びに本学阿左美章治助教授及びご援助を賜りました皆様方に深く謝意を表します。また試料を提供していただきました長谷川香料(株)に感謝いたします。

文 献

- 1) 牛腸, 中島: 繊維消誌., 22,41 (1981)
- 2) 牛腸, 中島: 繊維学会秋季研究発表会講演要旨集, p71 (1985)
- 3) 牛腸, 中島: 家政学会第38回大会研究発表要旨集, p120 (1986)
牛腸, 中島: 繊維製品消費科学会年次大会要旨集, p58 (1986)
- 4) GUILLET J.E. and GALIN M.; Polym. Letters Ed., 11,233 (1973)
- 5) GUILLET J.E. and STAIN A.N.; Macromolecules., 3,102 (1970)
- 6) HABGOOD H.W.; The Solid-Gas Interface, (Marcel Dekker, N.Y.) p.640 (1967).
- 7) HAMMERS W.E. and DELIGNY C.L.; J. Polym. Sci., 12,2065 (1974)
- 8) LAVOIE A. and GUILLET J.E.; Macromolecules, 2,433 (1969)
- 9) LEUNG Yu-Kwan and EICHINGER B.E.; J. Phys. Chem., 78,60 (1974)
- 10) 中島, 牛腸: 繊維学誌., 37,T-77 (1981)
- 11) NAKAJIMA T. and GOCHO H.; Rep. Prog. Polym. Phys. Japan, 24,221 (1981)
- 12) 有機合成協会編: 溶剤ポケットブック, オーム社, p.593 (1967).