

羊毛の吸着特性 (1)水, n-ドデカンの羊毛表面への吸着性

牛腸ヒロミ

Sorption Behavior of Wool Yarn (1) Sorption of Water Vapor and n-Dodecane on Wool Yarn

HIROMI GOCHO

Inverse gas chromatography was used to determine retention volumes and isosteric heats of adsorption for several probes on wool and descaled wool. Plots of retention volumes against peak areas showed different shapes for several systems. This fact indicated that the sorption behavior of these systems was affected by the interaction between each probe and the stationary phase of gas chromatography. Heats of adsorption were found to be similar values to the corresponding heats of evaporation of the probes, which was interpreted in terms of random mixing of probe molecules on wool.

被服材料として広く大量に用いられている羊毛は、特徴的な二層構造（バイラテラル構造）と表面構造を持っている¹⁾²⁾。また、18種に及ぶアミノ酸残基を持つ化学構造も、その独特の性質に大きく貢献している³⁾⁴⁾。

羊毛表面の性質は、紡績、染色、縮充、耐水性などに、大きな影響を及ぼすために、羊毛工業にとって、非常に重要である。また、被服として使用する場合、表面の性質は、はっ水性や汚染性などの生理衛生的性能にも、大きな影響を及ぼし、着用時の快適性を考える上でも重要である。

羊毛表面の研究は、古くから、たくさんの方で取り組まれているが、ここではインバースガスクロマトグラフ法の手法を用いた。

試料として用いた羊毛は、表面処理を施していない未改質羊毛と防縮加工として、酸化法により羊毛表面のキューティクルを剥離さ

せた改質羊毛（脱スケール羊毛）である。羊毛織り糸を吸着カラムとし、極性物質として水を、非極性物質としてn-ドデカンを探プローブとして流し、これらの糸の吸着挙動を検討した。従来の収着実験法では、吸着物質が繊維の内部へも拡散して行くために、表面のみの現象を捕らえることが難しかったが、ここでは羊毛の糸でかせを作り、糸の状態のまま、固定相としたので、羊毛表面の効果が大きく出てくると予想される。

実験方法

試料は既報⁵⁾と同様に、平均繊度21.3 μ のオーストラリア産メリノ羊毛64'sと、これを脱スケールしたものを、各々用いて、平織物とし、これをイオン交換水で、一時間以上煮沸し、その後、メタノール、ベンゼンの順に、各々一晩抽出して使用した。

Key words : inverse gas chromatography, retention volume, sorption behavior, heat of adsorption, wool

次に、この試料布の織り糸を、かせにして、内径0.3cm長さ約50cmのステンレスカラムに充填し、固定相とした。充填量は羊毛系で約1.733g、脱スケール羊毛系で約1.510gであった。柳本ガスクロマトグラフG1800-T（検出器TCD）を用い、ヘリウムをキャリアガスとして60°Cから110°Cのカラム温度領域で、キャリアガス流速40ml/minでの測定を行った。プローブとして用いた水は蒸留を行い、n-ドデカンの特級を用いた。

結果及び考察

1. 保持容量

前報⁶⁾で示したように保持容量 V_R は(1)式により求めた。

$$V_R = \frac{273.2}{T_F} \times F \times \frac{(p_0 - p_w)}{p_0} \times t_R \times \frac{3}{2} \times \frac{\{(p_i/p_0)^2 - 1\}}{\{(p_i/p_0)^3 - 1\}} \quad (1)$$

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

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できる。図1に、水/羊毛系の注入プローブ量に対応するクロマトグラムのピーク面積 A と保持容量 V_R とをプロットしたものを示した。測定温度が上がるにつれ、 V_R は小さくなり、ピーク面積、即ちプローブ注入量が増すにしたがい、 V_R は単調減少的に減ってきている。このような現象は、プローブと固定相との相互作用が大きいときに、よく見られる⁷⁾。水は極性物質であり、羊毛もアミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等の極性基を多く持っているので、両者間の親和性は大きいことが推測できる。よって、このような挙動を示したのであろう。図2に水/脱スケール羊毛系を示したが、同様の傾向がみられ、見かけ上は表面改質の効果は表れなかった。

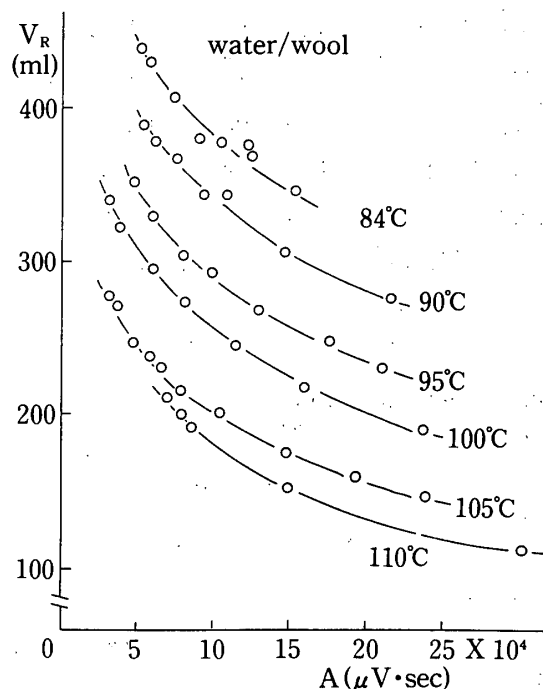


Fig.1 Effect of sample size on retention volume for water on wool yarn

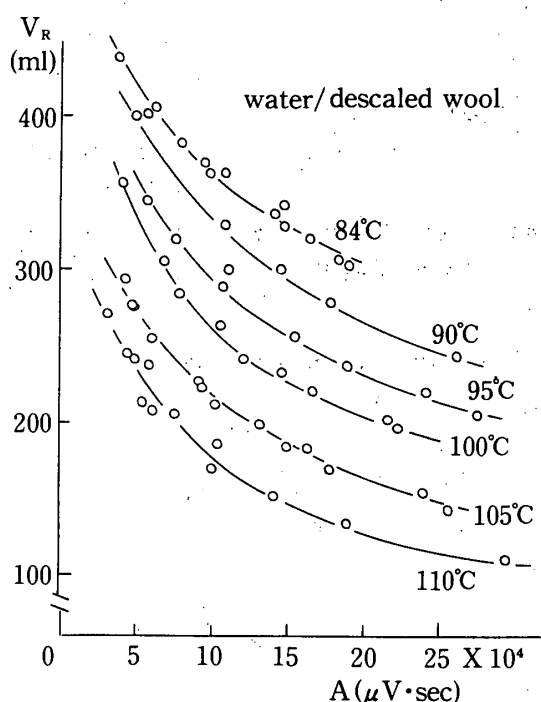


Fig.2 Effect of sample size on retention volume for water on descaled wool yarn

図3にn-ドデカン/羊毛系のピーク面積 A と保持容量 V_R とのプロットを示したが、測定温度が上がるにつれ、 V_R は小さくなるが、羊毛系のようなピーク面積の増加に伴う、保持容量の減少は見られず、全領域に渡って V_R は直線的に増大している。このことは、全濃度

領域に渡って、プローブと固定相との相互作用が小さいと言うことを示している。このことは、*n*-ドデカンが非極性物質であることから推測できる。図4には、*n*-ドデカン/脱スケール羊毛系を示したが*n*-ドデカン/羊毛と同じ様な傾向であった。

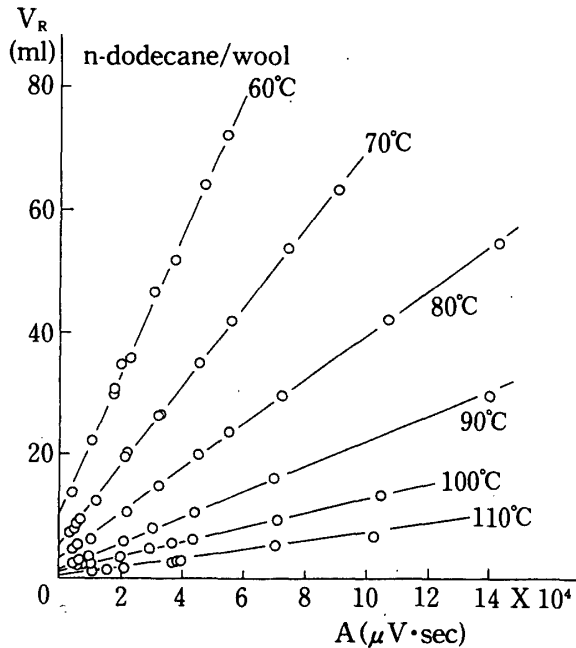


Fig.3 Effect of sample size on retention volume for n-dodecane on wool yarn

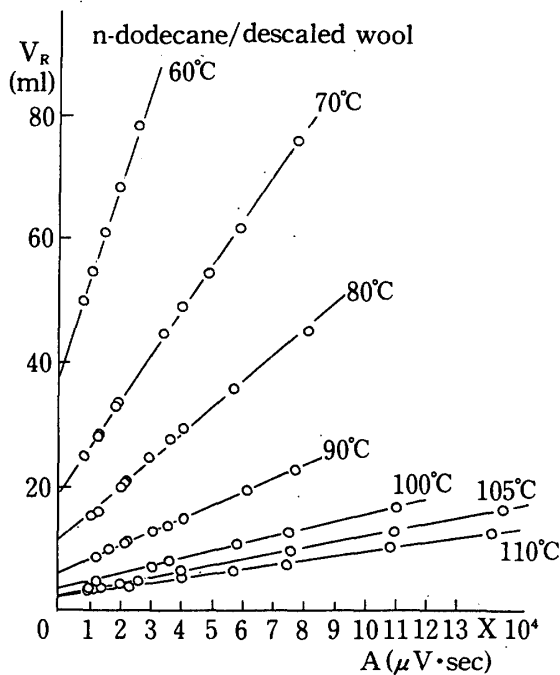


Fig.4 Effect of sample size on retention volume for n-dodecane on descaled wool yarn

2. 保持図

1に示されたように、保持容量 V_R はプローブ注入量に依存するので、プローブの無限希釈での保持容量 V_R^0 を求め、それを固有値とする。図3, 4に示されているように、プローブ注入量と保持容量プロットが直線になるものは、プローブ注入量ゼロに外挿して V_R^0 を求めた((i)法)が、図1, 2の水系でみられたような、注入量増加にともない、 V_R が単調減少するような系には、(2)式のような経験式⁶⁾を適用して、 $\sqrt{s}-(1/V_R)$ プロットの直線をプローブ注入量ゼロに外挿して V_R^0 を求めた((ii)法)。

$$V_R = A / (1 + B\sqrt{s}) \quad (2)$$

ここでは s はプローブ注入量、 A 、 B は定数である。(ii)法の一例として図2の水/脱スケール羊毛系に(2)式を適用し、プロットしたものを図5に示した。図5からわかるように、この系は(2)式によく適合しており、全領域にわたって直線性を示した。外挿値はすべて最小二乗法により算出した。

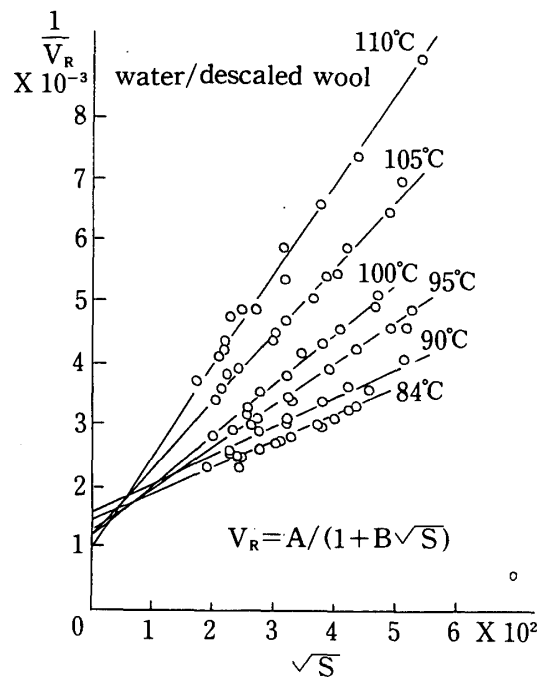


Fig.5 Plot of $1/V_R$ versus \sqrt{S} ; V_R is a retention volume and S is a peak area of chromatogram

更に(3)式を用いて無限希釈での比保持容量 V_g^0 を求めた。

$$V_g^0 = V_R^0 / W \quad (3)$$

ここでは W は固定相の重量であり、比保持容量 V_g^0 は固定相の単位重さ当りの保持容量ということになる。この V_g^0 の対数と測定温度の逆数とをプロットした図を保持図と呼び、プローブと固定相との保持機構を表す。図6に水系の保持図を示したが、水/脱スケール羊毛系で測定温度があがるほど比保持容量 V_g^0 が減少している。水の吸着は発熱反応であるので系が平衡状態ならばこのような現象は起こらないわけであるから系が非平衡状態にあることが推測できる。図7にn-ドデカン系の保持図を示した。各系とも全領域に渡って正の傾きを持つ直線となり、固定相の吸着機構が変化していないか、または、変化に加成性が成り立っていることを示している。保持機構が変化する場合は直線から大きくは

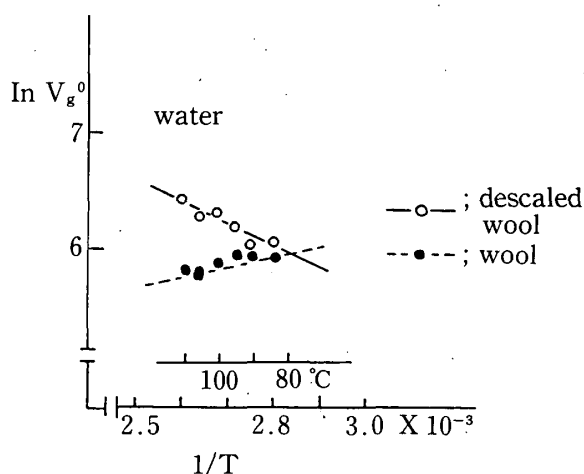


Fig.6 Retention diagrams for water on wool and descaled wool yarn

ずれ、屈曲が表れる。本実験で保持図が正の傾きを持つ直線性を示した系に、(4)式を適用し、保持図の直線部分の傾きから、微分吸着熱 ΔH_i を求めた。

$$\ln V_g^0 = \Delta H_i / RT + C \quad (4)$$

ここで R は気体定数、 T はカラム温度、 C は定数である。表1に、最小二乗法により求めた保持図からの傾きから算出した微分吸着熱と経験式⁸⁹⁾により算出した蒸発熱とを示した。水/羊毛系、水/脱スケール羊毛系では

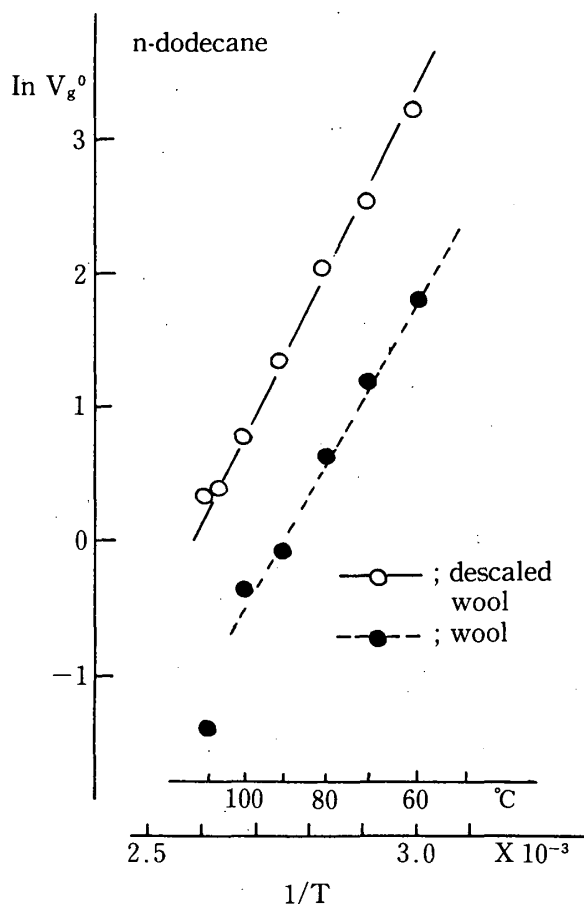


Fig.7 Retention diagrams for n-dodecane on wool and descaled wool yarn

Table 1 Value of heat of adsorption and evaporation

system	temperature	heat of adsorption		heat of evaporation
		the method		
		(i)	(ii)	
water/wool /descaled wool	°C	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol
	84-110	-	1.8	9.9-9.6
n-dodecane/wool /descaled wool	60-110	14.9	-	13.9-13.1
	60-110	15.9	-	

微分吸着熱が蒸発熱に比べて非常に小さく、これらの系が非平衡状態であることを示唆している。つまり、プローブが、固定相の内部に拡散しており、何らかの転移状態であることが推測でき、この場合には平衡系としての熱力学関係は使えない。一方、*n*-ドデカン/羊毛系、*n*-ドデカン/脱スケール羊毛系では、微分吸着熱が蒸発熱よりわずかに大きいだけで、これらの系の吸着状態は、プローブ分子が固定相に局所的に強固に吸着していると言うよりは、プローブ分子と固定相との間の相互作用は小さく、両者はランダムに混ざりあっていると考えられる。このことはエントロピー変化が極めて小さいことから確認できた。また、測定範囲内では屈曲が見られない事から、相転移は起こっておらず、測定領域が表面吸着領域であることが、推測できる。

要 約

被服材料として大量に用いられているメリノ羊毛と防縮加工として、羊毛表面のキューティクルを剥離させた脱スケール羊毛を用いてインバースガスクロマトグラフ法で羊毛表面の吸着挙動を検討した結果、次の事が明らかになった。

(1) 水/羊毛系、水/脱スケール羊毛系のクロマトグラムへのピーク面積に対する保持容量 V_R のプロットはピーク面積の増大に伴い単調減少的に減り、羊毛、脱スケール羊毛共に、水との親和性が大きいことを示した。

(2) *n*-ドデカン/羊毛系、*n*-ドデカン/脱スケール羊毛系では保持容量 V_R はピ

ーク面積の増大に伴い、直線的に増大し、相互の親和性が小さいことを示した。

(3) 各系の保持図は直線性を示したが、水/脱スケール羊毛系では直線の傾きが負を示し、表面吸着からバルクへの拡散と、吸着機構が変化していることを示唆した。

(4) *n*-ドデカン系では保持図と微分吸着熱とから測定温度範囲内では表面吸着が起こっており、*n*-ドデカンと羊毛、脱スケール羊毛との親和性は小さいことが熱力学的データからも明らかにされた。

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教授中島利誠博士、及びご援助賜りました皆様に深く謝意を表します。

文 献

- 1) 中村良治, 染色工業, 21, 66 (1973)
- 2) 宮本武明, 繊維学会誌, 40, P-125 (1984)
- 3) 近土隆, 繊維と工業, 2, 116 (1969)
- 4) 新井幸三, 繊維学会誌, 45, P-512 (1989)
- 5) 牛腸ヒロミ, 中島利誠, 家政誌, 40, 301 (1989)
- 6) 中島利誠, 牛腸ヒロミ, 繊維学会誌, 37, T-77 (1981)
- 7) DEMERIZIS, P.G. & KONTOMINAS, M.G.: Polym. Mater. Sci. Eng., 58, 746 (1988)
- 8) WATSON, K.M.: Ind. Eng. Chem., 23, 360 (1931)
- 9) 佐藤一雄, 物性定数推算法, 丸善(東京), P.329 (1982)