(昭和57年9月17日受理)

逆相ガスクロマトグラフィーによる 綿繊維の吸湿挙動^{*1, *2}

お茶の水女子大学家政学部 中島利誠・稲垣富美子

SORPTION BEHAVIOR OF COTTON FIBER BY INVERSE GAS CHROMATOGRAPHY

By Toshinari Nakajima and Fumiko Inagaki

(Department of Clothing, Faculty of Home Economics,
Ochanomizu University, 2-1-1 Otsuka, Bunkyo-ku, Tokyo, 112, Japan)

Gas chromatographic behavior of cotton fiber, as column stationary phase, was investigated by injecting water as probe. The retention volume decreased with temperature over a range of 70–120 °C, while it decreased with increasing the probe size until a point of inflexion then increased linearly with larger sample size. Carrier gas flow rate did not affect the amount of sorption at 90 °C. Though the amount of sorption by inverse gas chromatography was slightly smaller than that by static method, a reasonable agreement of BET constants suggested that inverse gas chromatography was useful for determination of adsorption isotherm even below T_g . BET monolayer capacity corresponded to the amount of sorption at a point of inflexion with regard to flow rate of 20 ml/min and 40 ml/min, adsorption monolayer was formed around this point and multilayer adsorption occurred at higher probe concentration.

(Received September 17, 1982)

1. 緒 言

ポリマーの吸着性の研究は、これまで一般に容量法、重量法などの静的方法で行われてきたが¹⁾、広い温度、濃度範囲での測定は難しい。これに比べて、ガスクロマトグラフィーでは迅速に広い範囲の測定が可能であり、ポリマーとプローブの相互作用から表面特性、物性値などを知る方法として応用されている^{2, 3, 4)}。

前報^{5, 6)}においては、この方法を用いて、ポリスチレン、ポリ-4-ビニルピリジンなどのポリマー固定相と種類のプローブとの系で、保持挙動のプローブ量、温度に

よる変化、ガラス転移温度、吸着熱、吸着等温線について報告した。一方、糸を分離カラムに使用した報告はあるが¹⁷⁾、繊維を固定相とした吸着の研究は少なく⁷⁾、Grayら^{8, 9)}が紙セルロースを用いた研究を行なっている程度である。

本報では、固定相に綿繊維を用いて水の吸着挙動を調べるとともに、動的方法であるこの方法から平衡値が得られるかという点とその測定条件について検討した。

2. 実 験

固定相として、市販平織綿布(ブロード)を細かく切り、40メッシュのふるいを通したものを精練して用いた。精練は、まず純水で2時間煮沸し、メタノール、ベンゼンの順に5~6時間ずつソックスレー抽出して行なった。精練した繊維は、酢酸エチル-四塩化炭素混合液に懸濁させて、内径3.3 mm、長さ62.5 cmのガラスカラムに吸引充填し、105 °Cで乾燥させて充填量を求めた。充填量は0.518 gであった。さらに、このカラムを120 °Cで一晩エージングしてから測定に使用した。

*1 前報、繊維誌、**37**(2)、T-77(1981)を、「逆相ガスクロマトグラフィーによる高分子材料の吸着特性の研究(第1報)、Sorption Behavior of Polymer Materials by Inverse Gas Chromatography (part 1)」とする。

*2 この報文を「逆相ガスクロマトグラフィーによる高分子材料の吸着特性の研究(第2報)、Sorption Behavior of Polymer Materials by Inverse Gas Chromatography (part 2)」とする。

ガスクロマトグラフは島津GC-7Aで、検出器はTCD、キャリアーガスはヘリウムとし、カラム温度70~120℃で測定した。キャリアーガス流速は20~60 ml/minの範囲で、石けん膜流量計を用いて測った。

プローブの水は蒸留したものを用い、注入量は0.2~10 μ lであった。

3. 結果と考察

3.1 保持容量

プローブの保持容量 V_R は(1)式¹⁰⁾から算出した。

$$V_R = \frac{273.2}{T_F} \cdot F \cdot \frac{P_o - P_w}{P_o} \cdot \frac{d}{x} \cdot j \quad (1)$$

ここで T_F はキャリアーガス流速の測定温度、 F は T_F °Kでのキャリアーガス流速、 P_o はカラム出口の圧力、 P_w は T_F °Kでの水蒸気圧、 d はプローブピークと基準物質(空気)ピーク間の距離、 x はチャートスピード、 j はガス圧縮率である。また、固定相1g当たりの保持容量が比保持容量 V_g であり、(2)式で表わせる。

$$V_g = \frac{V_R}{W} \quad (2)$$

ここで W はカラム固定相の重量である。

図1はピーク面積に対して保持容量を表わしたものである。ピーク面積はプローブ注入量に比例しており、注入量と同様に扱うことができた。この温度範囲では温度

の上昇と共に保持容量が小さくなり、120℃ではプローブ量による変化が少なくなった。しかし、各温度については、プローブ量の多い部分は直線的な変化になっているのに対し、プローブ量が減少すると保持容量は変曲点を経て急激に増加している。このように、この系では保持容量は水の注入量に依存し、前報^{5,6)}に於ける例と同様な特徴的な変化を示している。

図1は、キャリアーガス流速60 ml/minで測定した結果であるが、次に流速を変化させて保持容量への影響を調べた。図2に90℃, 100℃, 120℃での結果を示した。90℃, 100℃については流速40 ml/min付近を境に、それ以下では一定値に近づき、それ以上ではやや減少する傾向が見られる。また、プローブ注入量を0.5 μ lから2 μ lまで増加させると流速による保持容量の差が小さくなっている。120℃では、保持容量は流速によってほとんど変化しなくなった。

図1に示したように、保持容量がプローブ注入量によって変化するため、何らかの固有値を用いねばならないが、特に、理論的取扱いには無限希釈での保持容量(極限保持容量 V_R^0)を固有値として用いる必要がある。従って、図1の変曲点を境に二つの方法を用いてゼロ外挿した。変曲点より高プローブ濃度側では直線と見なせるのでそのまま外挿し((i)法)、変曲点より低プローブ濃度

Fig. 1 The effect of sample size on retention volumes for water on cotton fiber;
● 70°C △ 80°C ■ 90°C ○ 100°C
▲ 110°C □ 120°C

Fig. 2 The effect of carrier gas flow rate on retention volumes for water on cotton fiber;
□ 0.5 μ l at 90°C
○ 0.5 μ l ● 1.0 μ l ○ 2.0 μ l at 100°C,
△ 0.5 μ l ▲ 1.0 μ l at 120°C

側での曲線部分については(3)式により外挿した。

$$V_R = \frac{A}{1+B\sqrt{S}} \quad (3)$$

これは著者らが提案した実験式で^{5,6)} S はプローブ注入量、 A 、 B は定数である。 A は極限保持容量を表わし、 B はポリマーとプローブとの相互作用に関係している。 $\sqrt{S}$ に対して $1/V_R$ をプロットすると、 $S \rightarrow 0$ において切片 $1/A = 1/V_R^0$ となり、外挿値が求められる((ii)法)。

このようにして求めた双方の極限保持容量についての保持図を図3に示した。綿のガラス転移温度は240℃以上¹¹⁾であり、プローブの水も少量であることから、この70～110℃の温度範囲に主鎖の回転の始まりを示す転移温度があるとは考えられないが、この付近にセルロースの転移温度があるという報告¹²⁾もあり、この保持図でもゆるやかな変化がみられるので、この付近で何らかの吸着機構の変化が行なわれている可能性がある。微分吸着熱 ΔH_i は(4)式のように、保持図の傾きから求めることができる^{13,14)}。

$$\ln V_R^0 = \frac{\Delta H_i}{RT} + C \quad (4)$$

ここで R は気体定数、 T はカラム温度、 C は積分定数である。図3で、90℃付近より上では保持機構が変化していないと考え、二つの方法について90～110℃の範囲の吸着熱を求めた。その結果、(i)法9.3 kcal/mol、(ii)法12.8 kcal/molとなり、(ii)法で外挿した低プローブ

濃度領域の方がより強い吸着であることがわかる。

3.2 吸着等温線

図4は、90℃でのクロマトグラムの例である。プローブ量により保持時間が変化し、テーリングも著しい。このテーリングは、プローブの水と固定相の綿繊維との間に強い相互作用があることを示している。このように、この系のクロマトグラムは前端が比較的鋭く立ち上がり、拡散後端がプローブ濃度に依存するため、各々のプローブ濃度でのピーク頂点を通る曲線を拡散端とする「ピーク極大法」¹⁵⁾を用いて吸着等温線を求めた。この拡散端を破線で示した。

吸着量 q は(5)式により求めた^{13,14)}。

$$q = \frac{n}{aW} \int_0^h V_R dh \quad (5)$$

ここで n は注入したプローブのモル数、 a は n モルのプローブ量に対応するピーク面積、 W はカラム固定相の重量、 h はピーク高さである。 $\int_0^h V_R dh$ は基準物質ピーク、ピーク高さ h 、拡散端で囲まれる面積を示している。気相中のプローブ分圧 P は(6)式^{13,14)}で表わされ、

$$P = \frac{nRTxh}{ajF_T} \quad (6)$$

ここで R は気体定数、 T はカラム温度、 x はチャートスピード、 j はガス圧縮率、 F_T はカラム温度でのキャリアーガス流速である。

(5)、(6)式により求めた吸着等温線を図5に示して

Fig. 3 Retention diagrams for water on cotton fiber;

● method (i) ○ method (ii)

Fig. 4 Chromatograms of water on cotton fiber at 90°C.

The broken line represents the peak maxima. Water sample sizes from 0.5 μ l to 8.0 μ l.

Fig. 5 Sorption isotherms for water on cotton fiber;

● 70°C △ 80°C ■ 90°C ○ 100°C
▲ 110°C

Fig. 6 The effect of carrier gas flow rate on adsorption isotherms for water on cotton fiber at 90°C;

● 20 ml/min ▲ 40 ml/min ■ 60 ml/min
○ static method¹⁶⁾

いる。図5はキャリアガス流速60 ml/minでの70～110°Cの結果である。この低相対圧では温度による吸着量の差は小さいが、温度の上昇と共に吸着量が減少していくものと見られる。図6は、90°Cについて、キャリアガス流速を20 ml/min, 40 ml/min, 60 ml/minとし

て吸着等温線を比較したものである。流速によって吸着量はほとんど差が見られず、この条件下に限っては流速の影響はないと考えられる。また、この値を文献値¹⁶⁾(破線)と比べるとやや小さい値を示している。次に、この図6の結果にBET理論を適用した。BETプロットは相対圧0.05～0.4で直線にのり、その切片と勾配からBET定数が得られた。表1に示したBET定数は、ガスクロマトグラフィーによる値と、文献値からの計算値とがおおむね一致しており、ガスクロマトグラフィーによる値が妥当であるといえる。

Table 1 Values of BET constants for water on cotton fiber at 90°C.

F (ml/min)	$N_m (\times 10^{-2} \text{ g/g})$	C
20	1.5	6.32
40	1.6	5.93
60	2.0	4.51
static method	2.0	7.00

ガスクロマトグラフィーによる単分子層吸着量の平均値は $1.7 \times 10^{-2} \text{ g/g}$ で、図6の相対圧0.28付近の吸着量に相当する。そして、この単分子層吸着量の位置は保持容量の変化の変曲点にはほぼ一致する。従って、この変曲点付近で単分子層の形成が完了してそれ以後は多分子層になっていくと考えられる。このことは、(i)法で求めた吸着熱が9.3 kcal/molであり、水の凝縮熱にはほぼ等しいのに対し、(ii)法で求めた吸着熱は(i)法の値より大きいという事とも一致する。

付記：実験に際し助言をいただいた関東学院女子短期大学講師、牛腸ヒロミ修士及びお茶の水女子大学家政学部助手、菅井清美修士に深く感謝致します。なお、前報織学誌、**37**(2)、T-80(1981)の式(4)は誤記であり、*Repts. Progr. Polym. Phys. Japan*, **24**, 221(1981)及び本報の式(3)が正しい表示である。

(本研究の一部は昭和56年繊維学会年次大会において発表したものである)

文 献

- 1) 中島利誠, 田丸秀子, 服部仁美; 織学誌, **37**(8), T-342(1981)
- 2) J. M. Braun and J. E. Guillet; *Adv. Polym. Sci.*, **21**, 107 (1976)
- 3) D. G. Gray; *Prog. Polym. Sci.*, **5**, (1), 1 (1977)
- 4) 伊藤浩一; 高分子, **31**(3), 227 (1982)
- 5) 中島利誠, 牛腸ヒロミ; 織学誌, **37**(2), T-77 (1981)
- 6) T. Nakajima and H. Gocho; *Repts. Progr.*

- Polym. Phys. Japan*, **24**, 221 (1981)
- 7) G. Edel and B. Chabert; *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, **268**, 226 (1969)
- 8) P. R. Tremaine and D. G. Gray; *J. Chem. Soc. Faraday I*, **71**, 2170 (1975)
- 9) G. M. Dorris and D. G. Gray; *ibid.*, **77**, 713, 725 (1981)
- 10) G. Courval and D. G. Gray; *Macromolecules*, **8**, 326 (1975)
- 11) G. M. Bryant and A. T. Walter; *Text. Res. J.*, **29**, 211 (1959)
- 12) 畠山立子, 金綱久明; 高分子化学, **26**, 76(1969)
- 13) D. G. Gray and J. E. Guillet; *Macromolecules*, **5**, 316 (1972)
- 14) A. V. Kiselev and Ya. I. Yashin; "Gas-Adsorption Chromatography", Plenum Press, New York, (1969)
- 15) H. W. Habgood, in "The Solid-Gas Interface" (E. A. Flood ed.), Marcel Dekker, New York, p. 639 (1967)
- 16) R. Jefferies; *J. Text. Inst.*, **51**, (9), T339 (1960)
- 17) B. Miller, H. L. Friedman, and C. H. Meiser, Jr.; *Text. Res. J.*, **50**, 10 (1980)
-