非水系における繊維による水分の吸着に 関する研究 (第 2 報)

藤 井 富 美 子・奥 山 春 彦

大阪市立大学生活科学部
(大阪市住吉区杉本町 459)

Studies on Sorption of Solubilized Water by Textile Fibers in Nonaqueous Solution. II.

Tomiko FUJII and Haruhiko OKUYAMA

Faculty of the Science of Living, Osaka City University
(459, Sugimoto-cho, Sumiyoshi-ku, Osaka)

The moisture regain of textile fibers and the water content in solution equilibrated together with them were determined in the presence of various amounts of water solubilized by 0.1 M Aerosol OT in perchloroethylene at 10, 20, and 30°C. The vapor pressure of water over the solution was also measured at each temperature. Rayon, wool nylon, and acrylic fabrics were used as test fibers.

The sorption of solubilized water by the fibers from perchloroethylene is exothermic below 75% relative humidity. The sorption isotherms are sigmoidal in shape like those of the sorption of water vapor by the fibers in humid air.

The values of parameter C in the Brunauer-Emmett-Teller equation were calculated as a function of the moisture regain of the fibers. The values of parameter C decreased as the moisture regain of the fibers increased. The heat of adsorption of water E_1 and E_{AV} , for the first layer and for the average of total amounts of water molecule adsorbed by the fibers, respectively, were calculated from the temperature dependence of parameter C , and it was found that the values of both E_1 and E_{AV} decreased as the moisture regain of the fibers increased. The values of E_{AV} thus obtained were in good agreement with the heat of adsorption obtained from the change by temperature of vapor pressure of water adsorbed by the fiber, which was reported in the previous paper.

1 緒 言

非水系洗浄, すなわち, ドライクリーニングにおいて水溶性汚れは, 最終的に, 溶剤中の界面活性剤ミセルに可溶化された水と繊維の吸着水の間で分配される¹⁾。したがって, 水を可溶化した界面活性剤非水溶液中での繊維による水の吸着に関する知見をうることは, 水溶性汚れの除去との関連において重要な課題である。前報²⁾では, 種々の濃度の水を可溶化した界面活性剤非水溶液における各種繊維の水分吸着量と, それと平衡にある溶液中の水の蒸気圧を測定し, 繊維に対する水の吸着熱をもとめ, 非水系における繊維による水の吸着状態について考察した。

本研究では, 界面活性剤非水溶液中での繊維による水の吸着等温線を求め, Brunauer-Emmett-Teller の吸着等温式に基づいて検討を行った。

2 実 験

2.1 繊 維

繊維は Table-1 に示す 4 種の未加工試験布を前報²⁾と同様に精製して使用した。

2.2 溶 剤

溶剤はペルクロロエチレンの市販試薬 (和光純薬) を硫酸ナトリウム (無水物) で脱水して使用した。

2.3 界面活性剤

界面活性剤は 1, 2-ビス (2-エチルヘキシルオキシカル

Table-1 Properties of test fabrics.

Material of test fabric	Fabric construction	Yarn density (thread/cm)		Thick-ness (mm)	Area of 0.5 g piece (cm ²)
		Warp	Weft		
Rayon	Plain weave Staple	36	27	0.338	37.2
Wool	Plain weave Staple	29	27	0.297	49.0
Nylon	Plain weave Staple	30	39	0.344	38.4
Acryl	Plain weave Staple	28	27	0.246	56.3

ボニル)-1-エタンスルホン酸ナトリウム (Aerosol OT, American Cyanamid Co.) 純度 100% を真空乾燥して使用した。

2.4 水分測定用試薬及び装置

繊維及び溶液中の水分はカールフィッシャー水分自動滴定装置 MODEL MK-SS (京都電子工業 KK) により, カールフィッシャー試薬 SS (三菱化成工業 KK), 力価 2.5~3.0 mg/ml で定量した。カールフィッシャー試薬の力価は標準メタノール水 (三菱化成工業 KK), 力価 2.00 mg/ml で定量の都度標定した。

2.5 溶液の調整

実験はすべて, 0.1 M Aerosol OT のペルクロロエチレン溶液で行った。この濃度はこの溶媒中での Aerosol OT の cmc³⁾ 以上である。0.1 M Aerosol OT のペルクロロエチレン溶液 1 l に, あらかじめ求めた可溶化限界量の水 15 ml を加え, 充分可溶化させ, これを原液として, 0.1 M Aerosol OT のペルクロロエチレンの無水の溶液で希釈することにより可溶化水分量の異なる 8 種類の溶液を調整した。

2.6 繊維による水の平衡吸着

容量 200 ml の三角フラスコに水を可溶化した溶液を 50 ml とり, 恒温そう中で一定温度に達せしめてのち, 0.5 g の試験布を 2 枚入れ, 時々振とうしながら 24 h 平衡吸着させた。予備実験により 24 h で吸着平衡に達することが確かめられた。

2.7 水分の定量

2.7.1 繊維中の水分の定量

平衡吸着後の試験布 1 枚をピンセットで溶液から取り出し, 繊維に付着した余分の溶液を除くために, 脱水したペルクロロエチレン 50 ml で 2 回すばやくすすぎ, 直ちに, メタノール (無水物) 中に入れ, 過剰のカールフィッシャー試薬を加えて 1 h かくはんし, 繊維中の水と充分反応させてのち, 過剰のカールフィッシャー試薬を含水量既知の標準メタノール水で逆滴定し⁴⁾, 繊維中の水分量を定量した。定量終了後, 試験布をピンセットでフラスコからとり出し, メタノール (無水物) で 3 回すすぎ, 試薬を除いてのち, 110°C の乾燥器内で恒量にな

るまで乾燥し, 重量を測定して, 試験布 1 g 当たりの水分吸着量を算出した。繊維中の水分測定の精度は ± 0.8 mg/g である。

2.7.2 溶液中の水分の定量

繊維と平衡にある溶液中の水分量は平衡吸着後の溶液 2 ml をメタノール (無水物) 中にとり, カールフィッシャー試薬により定量した。水分測定の精度は溶液 100 ml につき ± 1.5 mg である。

2.8 可溶化された水の蒸気圧の測定

Aerosol OT により可溶化された水の蒸気圧を Fig.-1 に示す北原の装置^{5), 6)}により測定した。測定方法は前報と全く同様である。この装置による精度を確かめるために, 水及びベンゼンの蒸気圧を測定した結果, 実験誤差内で文献値と一致した。測定の精度は ± 0.5 mmHg である。

Fig.-1 Apparatus for vapor pressure measurement of solubilized water.

3 結 果

3.1 Aerosol OT のペルクロロエチレン溶液中での繊維による水の吸着等温線

Aerosol OT により種々の濃度の水を可溶化したペルクロロエチレン溶液からの, 各種繊維の水分吸着量と, それと平衡にある溶液中の水分量の関係を 20°C について Fig.-2 に示す。

さらに, 繊維の水分量を溶液中に可溶化された水の蒸気圧の測定からもとめた比蒸気圧 P/P_0 との関係で表す

Fig.-2 Relation between the moisture content of fibers and the water content in 0.1 M Aerosol OT solution at 20°C.

Fig. 3 Sorption isotherms for textile fibers in 0.1 M Aerosol OT solution at 20°C.

Fig. 4 Effect of temperature on sorption isotherms for rayon.

と Fig. 3 のような吸着等温線が得られる。

各繊維についての吸着等温線は、一般に、気相中でみられる吸着等温線⁷⁾と同じS字型曲線を示し、比蒸気圧 P/P_0 0.75 以下では、それぞれの繊維の水分量は気相中における繊維の水分量⁸⁾と等しい値を示している。このことは、気相、液相（溶液）、固相（繊維）の密閉された系のなかで、これらの三相の間に、水分についての速やかな分配平衡が成立していることを示している。しかし、比蒸気圧 P/P_0 が 0.75 以上になると Hirschhorn ら⁹⁾の結果と同様に、溶液中での繊維の水分量は著しく増大する。

3.2 繊維の吸着等温線に及ぼす温度の影響

吸着等温線に及ぼす温度の影響を、レーヨン、羊毛、ナイロンについて、それぞれ Fig. 4~6 に示す。いずれの繊維においても、比蒸気圧 P/P_0 0.75 以下では、温度が高くなるにつれて、繊維の水分量は減少する。すなわち、繊維による水分の吸着過程は発熱¹⁰⁾であることを示している。

4 考 察

4.1 BET 吸着等温式のパラメーター C の算出

固体表面に対する気体の吸着に関して、多くの理論式が提出されているが、一般に、繊維による水分の吸着に

Fig. 5 Effect of temperature on sorption isotherms for wool.

Fig. 6 Effect of temperature on sorption isotherms for nylon.

みられるS字型吸着等温線は Brunauer-Emmett-Teller による多分子層吸着理論によってかなりよく説明されている¹¹⁾。

そこで、本研究でえられた各繊維についての吸着等温線を式 (1) で示す BET の吸着等温式により検討を行った。

$$v = \frac{v_m \cdot C \cdot P}{(P_0 - P)[1 + (C - 1)(P/P_0)]} \quad (1)$$

ここで、 v は繊維に吸着された水分の容積、 v_m は表面が単分子層で完全におおわれたときの吸着水分の容積、 P は水蒸気の圧力、 P_0 は測定温度 T における水の飽和蒸気圧、 C は吸着熱に関する定数である。しかし、 P/P_0 を横軸に、 $P/v(P_0 - P)$ を縦軸にとって、いわゆる BET プロットを行い、その直線のこう配と切片から v_m と C を求めると、パラメーター C の値は負になった。したがって、BET の吸着式をそのまま適用することはできないことがわかった。

一方、前報²⁾では、吸着熱 $-4H_V$ が繊維の水分量によって変化することを示した。したがって、パラメーター C も繊維の水分量とともに変化すると考え、式 (1) を式 (2) のように書き直して、 C の値を繊維の水分量の関数として求めた。

Table 2 The values of P_0 and v_m .

		10°C	20°C	30°C
P_0 (mmHg)		9.2	17.5	31.8
v_m (ml/g)	Rayon	0.125	0.108	0.082
	Wool	0.120	0.112	0.093

Fig.-7 Relation between moisture content of textile fiber and parameter C at 20°C for rayon and wool. **Fig.-8** Relation between $\ln C$ and $1/T$ for rayon.

$$C = \frac{y}{x} \cdot \frac{(1-x)^2}{1-y(1-x)} \quad (2)$$

ただし、 $x=P/P_0$ 、 $y=v/v_m$ であって、 P_0 及び v_m には **Table-2** の値を用いた。

このようにして、レーヨン、羊毛についてもとめたパラメーター C の値と繊維の水分量 v の関係を、20°C の場合について **Fig.-7** に示す。パラメーター C の値は繊維の水分量が増加するにつれて減少する。

4.2 パラメーター C から吸着熱の算出¹²⁾

BET 吸着理論におけるパラメーター C は、第1層に吸着された気体分子の吸着の強さを k 、第2層以上に吸着される気体分子の吸着の強さを k_V とするとき、

$$C = \frac{k}{k_V} = \frac{a_1 b_i}{b_1 a_i} \exp\left(\frac{E_1 - E_i}{RT}\right) \quad (3)$$

Fig.-9 Relation between $\ln C$ and $1/T$ for wool. **Fig.-10** Relation between moisture content and $-JH_V$, E_1 and E_{AV} for rayon. **Fig.-11** Relation between moisture content and $-JH_V$, E_1 and E_{AV} for wool.

で与えられる。ここで、 a 、 b は定数であり、 E_1 は第1層目の気体分子の吸着熱である。また、 E_i は第2層以上の気体分子の吸着熱であって、吸着質の蒸発熱 E_V に等しいとされている。したがって、 $1/T$ に対して $\ln C$

をプロットすると、その直線のこう配から

$$\ln C = \ln \frac{a_1 b_i}{b_1 a_i} + \frac{(E_1 - E_V)}{RT} \quad (4)$$

によって第 1 層の吸着熱 E_1 が求められる。レーヨンと羊毛について、 $\ln C$ と $1/T$ の関係をそれぞれ **Fig.-8**, **Fig.-9** に示す。最小二乗法により、これらの直線のこう配から E_1 を求めた。ただし、 E_V としては、20°C における水の蒸発熱 10.5647 kcal/mol を用いた。

このようにして得られた E_1 の値と水分量 v の関係を前報²⁾に報告した吸着熱 $-ΔH_V$ の値と共に、レーヨンについては、**Fig.-10**, 羊毛については **Fig.-11** に示す。

E_1 は v に対して、 $-ΔH_V$ とよく似た傾向を示すが v の小さい領域では、 E_1 の方が $-ΔH_V$ よりも大きい。これは、 E_1 が第 1 層に強く吸着された水分子の吸着熱であるのに対して、 $-ΔH_V$ は全吸着分子についての平均値であるためと考えられる。

いま、第 1 層に吸着された分子の吸着量を v_1 とすれば、BET 吸着理論によれば、

$$\frac{v_1}{v_m} = 1 - \theta_0 = \frac{C \cdot P/P_0}{1 + (C-1)(P/P_0)} \quad (5)$$

となる。ただし、 θ_0 は裸の表面の面積分率である。吸着熱の平均値 E_{AV} は、

$$E_{AV} = -\frac{v_1}{v} E_1 + \left(\frac{v - v_1}{v} \right) E_V \quad (6)$$

であるから、式 (1) と式 (5) を用いれば、式 (7) が得られる。

$$E_{AV} = E_1 - (E_1 - E_V)(P/P_0) \quad (7)$$

そこで、レーヨンと羊毛について、式 (7) により E_{AV} を求めると、**Fig.-10**, **Fig.-11** に示すように、前報で

求めた吸着熱 $-ΔH_V$ とよく一致することがわかった。

終わりに、本研究にあたり、蒸気圧測定装置の作製と貴重な御助言を賜りました、東京理科大学、北原文雄教授、ならびに、実験に協力された岡田 豊氏に心から感謝しお礼を申し上げます。

本報告の一部は、油化学協会、第 10 回洗浄に関するシンポジウム (1978 年東京) で発表した。

(昭和 54 年 6 月 21 日受理)

文 献

- 1) 奥山春彦, 藤井富美子, 重田美智子, 繊維学会秋期研究発表会講演要旨 (1967) p. 134
- 2) 藤井富美子, 奥山春彦, 油化学 **29**, 36 (1980)
- 3) M. Wentz, W.H. Smith, A.R. Martin, *J. Colloid Interface Sci.*, **29**, 36 (1969)
- 4) 日本化学会編 “実験化学講座 15 分析化学 (下)” 丸善 (1958) p. 241
- 5) A. Kitahara, T. Ishikawa, S. Tanimori, *J. Colloid Interface Sci.*, **23**, 243 (1967)
- 6) A. Kitahara, K. Watanabe, K. Konno, T. Ishikawa, *J. Colloid Interface Sci.*, **29**, 48 (1969)
- 7) A.R. Urquhart, “Sorption Isotherms” in “Moisture in Textiles” edited by J.W.S. Hearle, R.H. Peters, Butterworths Scientific Pub., (1960), p. 17
- 8) 繊維学会編, 繊維便覧 新版, 丸善 (1963) p. 114
- 9) E. Hirschhorn, M.B. Mathews, *J. Colloid Sci.*, **14**, 430 (1959)
- 10) M. Wentz, D.M. Cates, *Textile Res. J.*, **48**, 166 (1978)
- 11) I. Kido, I. Ikeda, H. Sakaguchi, T. Onoe, *Textile Res. J.*, **45**, 437 (1975)
- 12) 中垣正幸著, “表面状態とコロイド状態”, 東京化学同人 (1968) p. 49