

光触媒酸化チタンを添加したレーヨン繊維の色素分解効果

島根大学教育学部 高橋哲也
九州大学バイオアーキテクチャーセンター 笠井稚子・近藤哲男

Dye Degradation Effect of Rayon Fibers Containing Titanium Oxide Photocatalyst

Tetsuya Takahashi^{*1}, *Wakako Kasai*^{*2}, and *Tetsuo Kondo*^{*2}

^{*1} Faculty of Education, Shimane University, 1060 Nishikawatsu-cho, Matsue, Shimane 690-8504, Japan

^{*2} Bio-Architecture Center, Kyushu University, 6-10-1, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812-8581, Japan

Abstract : Rayon fibers containing a titanium oxide photocatalyst were prepared to examine their dye decomposition effect. Although irradiation with ultraviolet rays caused no dye decomposition when the fibers were placed in air, the irradiation readily caused dye decomposition when the fibers were placed in an aqueous dye solution. The hygroscopicity of fibers was subsequently studied to find how it affects the dye decomposition effect of fibers. Little dye decomposition effect was found when titanium oxide was added to polypropylene, which is not hygroscopic at all. The result seems to show that, because the fiber material, which completely lacks hygroscopicity, kept the aqueous dye solution from being absorbed by the fibers to prevent reactions between dye molecules and titanium oxide particles imbedded inside the fibers.

(Received 23 June, 2008 ; Accepted 27 March, 2008)

1. 緒言

私たちが日常生活を行う上で、衣服をはじめとする繊維製品には色素などの様々な「しみ」が付着する。衣服に付着した「しみ」は見た目には悪影響ばかりではなく、精神衛生的にも悪影響を及ぼす。「しみ」などを除去するために洗濯するものの、一度沈着した色素は容易には除去できない[1]。もし、繊維自体が色素などを消す作用を有するならば、洗濯時の洗剤使用量も大幅に削減できるものと期待される。

近年、21世紀の環境浄化技術の切り札として注目を集めているものに、光触媒酸化チタン(TiO₂)がある[2,3,4]。この酸化チタンは、紫外線が当たると電子と正孔を生成し、水や酸素などと反応してヒドロキシルラジカルやスーパーオキサイドアニオンを生成する[5]。これらは強力な酸化還元分解力を持っており、有害な化学物質などを分解し、無害化ができる[5]。

しかし、光触媒酸化チタンはその強い酸化還元力により繊維自体も分解する可能性もあるため、細ものの化学繊維への添加は困難とされていた[6]。著者らは酸化チタンの光触媒機能に注目し、光触媒酸化チタンをレーヨンに練り込んだ繊維の研究を行った[7]。その結果、光触媒酸化チタンをシリカ(SiO₂)との複合体にすることにより、酸化チタン粒子と繊維マトリックスの間に立体障害をもたせ、酸化チタンを添加した1.7dexのレーヨン繊維を作

製することが可能となった[7]。そして、得られた繊維には十分な抗菌性があることも報告した[7]。

本研究では、光触媒酸化チタン-シリカ複合体を添加したレーヨン繊維(以下、“酸化チタン添加レーヨン繊維”と記す)の色素分解効果について調べるとともに、セルロース分解酵素による繊維の減量処理効果についても検討した。さらには、繊維素材の吸水性能が色素分解効果に及ぼす影響についても検討したので報告する。

2. 実験

2.1 試料

2.1.1 試薬

硫酸として関東化学製 鹿1級、硫酸亜鉛として関東化学製 鹿1級、硫酸ナトリウムとして関東化学製 鹿1級、水酸化ナトリウムとして関東化学製 特級、次亜塩素酸ナトリウム溶液として関東化学製 鹿1級のものをを用いた。

2.1.2 抗菌剤粉末

気相法により製造された粒径30nm、シリカ含有量5wt%のアナターゼ型光触媒酸化チタン-シリカ複合体F4S05(昭和タイタニウム製ジュピターS)を用いた。

2.2 レーヨン繊維の成形

2.2.1 ビスコースの調整

セルロース濃度9wt%、アルカリ濃度5%、ビスコース粘度47~55sec、 γ -値38~44に調整したビスコース原液

を使用した。なお、ビスコース粘度は、金属ベアリング(3.175mm 直径, 0.13g 重さ)が20℃のビスコース原液20cmの距離を落球する秒数で表記した。また、 γ -値は、グルコースユニット100個当たりの結合ザンテート基数で示した。なお、原料セルロースには針葉樹晒クラフトパルプを用いた。

2.2.2 酸化チタンの混合方法

蒸留水に酸化チタン-シリカ複合体の粉末を15wt%添加して水分散液を作製し、小型ミキサーで1分間攪拌した。その後、所定量の水分散液をビスコースに添加して、再び攪拌を30分間行った後、容器を密閉し減圧処理2~3時間行って、混合液中に含まれた気泡を除去した。

2.2.3 湿式紡糸工程

湿式紡糸装置を用いて、ビスコース法によるレーヨン繊維を作製した。ノズルより紡出したビスコース原液を第1浴で再生し、約1mを走行して第1ロール(ロールの表面速度29m/min)に巻取り、さらに第2浴を約4m走行した後、最終巻取りロール(表面速度45m/min)にてトウを巻取った。つまり、延伸倍率を55%に設定した。なお、ノズルとしては、口径0.06mm、穴数300のものを用いた。第1浴、第2浴は、下記のように調整した。

第1浴：硫酸100g/l、硫酸亜鉛12g/l、硫酸ナトリウム340g/lに調整した水溶液、47℃、比重1.31

第2浴：硫酸15g/l、95℃

2.2.4 精練及び乾燥工程

紡糸工程で得られたトウを大量の90℃熱湯に投入し(浴比1:100)、30秒程度攪拌してセルロースの再生を完全に終え、繊維を絞り脱液した。次に、水酸化ナトリウムを用いて調整した0.5g/lの水酸化ナトリウム水溶液(70℃)に繊維を投入し(浴比1:100)、時々攪拌して繊維中の硫黄成分を硫化ソーダの形に変えて溶出させた。そして、70℃の湯で洗浄し脱液した。次亜塩素酸ナトリウムの0.5g/l水溶液を20℃に調整して繊維を投入し(浴比1:100)、時々攪拌して繊維を漂白した後に水洗した。次いで0.1%硫酸液で処理し、繊維に残る塩素を除去した。蒸留水にて水洗した後、10g/lの油剤(40℃)に繊維を投入し(浴比1:100)、遠心脱水した。最後に、95℃の熱風乾燥処理にて繊維を乾燥させた。

2.3 ポリプロピレン繊維の成形

25mmφの単軸スクリー押出機を用いて、熔融紡糸法により光触媒酸化チタン-シリカ複合体を添加したポリプロピレン繊維を作製した。熔融温度は260℃とし、ノズル径は0.3mmφ、36穴のものを使用した。吐出量は3.96g/min、引取り速度は600m/minとした。延伸方式は熱ロール間延伸とし、全ての繊維とも供給側を50m/min、引取り側の速度を190m/minに設定し、延伸倍率を3.8とした。また、延伸温度は105℃とした。このポリプロピレン繊維は、レーヨン繊維の断面積と同一にするために繊度を1.0 dtexに設定した。

2.4 使用した色素水溶液

蒸留水でメチレンブルー($C_{16}H_{18}N_3S \cdot Cl \cdot 3H_2O$)を希釈して、所定濃度のメチレンブルー水溶液を作製し、これを汚染液として使用した。なお、特にメチレンブルー溶液の濃度を記載していない場合は、全て $1 \times 10^2 mg/l$ のものを用いた。

2.5 酵素処理

レーヨン繊維を水洗によって完全に表面処理剤を除去した後、レーヨン繊維を105℃の乾燥機で2時間以上乾燥させ、シリカゲル入りデシケータ中で放冷した後に重量を精秤した。次に、クラリアントジャパン株式会社製Bactosol CA Liquid Concのセルラーゼを使用酵素として、55℃、NaCl濃度1.0g/l、酢酸濃度0.5g/l、酵素濃度4.0g/lに調整した酵素溶液の中に繊維を投入した。そして、所定の時間静置して、繊維表面を溶解させた。所定時間を経過した後、繊維を吸引濾過し、約2lの蒸留水で洗浄した。濾取した繊維を105℃の乾燥機で4時間以上乾燥し、次いでシリカゲル入りデシケータ中で放冷した後に繊維の重量を精秤した。下記の式(1)により、繊維の重量減量率を算出した。

$$\text{重量減量率(\%)} = \left\{ \frac{(\text{処理前の重量} - \text{処理後の重量})}{\text{処理前の重量}} \right\} \times 100 \quad \dots\dots(1)$$

2.6 測定方法

2.6.1 紫外線強度と照度

米国ウルトラバイオレット社製・デジタル式紫外線強度計UVX型を用いて、測定波長365nm(UV-A)、310nm(UV-B)における紫外線強度を測定した。また、タスコジャパン株式会社製TMS870デジタル照度計を用いて照度を測定した。

2.6.2 光照射方法

繊維表面に付着した界面活性剤を主成分とした紡糸油剤や汚れなどを洗い落とすため、予め酸化チタン添加レーヨン繊維を蒸留水で洗い、一昼夜光を遮断した状態で自然乾燥させた。次に、東京硝子器機株式会社製テンパックスのガラスセル(5×10×45mm)の中に、濃度 $1 \times 10^2 mg/l$ のメチレンブルー水溶液と乾燥したワタ状の繊維を、均一に浸漬されるように交互に5回にわけて挿入し、両者ともガラスセル上部にまで達するようにした。そして、空気が入らないように注意深くAmerican National Can社製パラフィルム(材質:パラフィン)で二重に密栓した。その際、繊維の挿入量は3.3項の実験を除いて全て0.05gであり、メチレンブルー水溶液は2.22mlである。また、ガラスセルに使用されているガラスの透過率を測定したところ、波長365nmでは92.3%、波長310nmでは85.1%であった。

これらの繊維に、東芝製ブラックライトFL20S-BLB(20W×2本)を用いて、所定距離で横方向から紫外線を6時間照射した。消光した後、暗所で24時間保管した。図

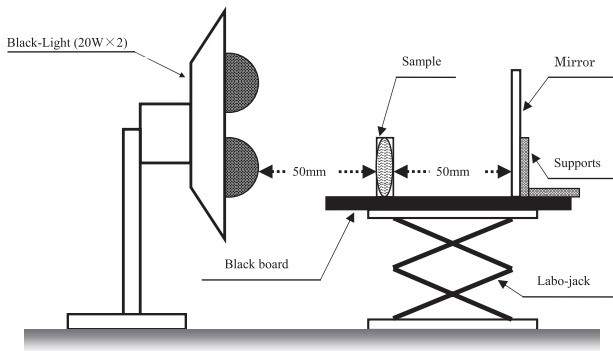


Fig. 1 Schematic representation of the device for UV-irradiation

1に光照射装置の模式図を示す。繊維の色相変化を調べるために、紫外線照射前、照射1時間後、照射3時間後、照射6時間後、そして消光6時間後、消光24時間後の計6回の写真を撮影した。なお、ブラックライトとガラスセルまでの距離は50mmとし、ガラスセルの背部50mmのところミラーを設置して試料の表裏の両面に紫外線が照射されるように工夫した。その際、ブラックライトから距離50mmでのガラスセルを通しての紫外線強度を測定したところ、波長365nmでは $0.8\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、波長310nmでは $4.5\mu\text{W}/\text{cm}^2$ であった。また、照度は12,600 luxであった。

2.6.3 色相の評価(水溶液中での光照射)

水溶液中での光照射に対する色相評価として、以下に示す評価を行った。まず、消光24時間後にガラスセル中のワタ状の繊維を取り出して繊維と水溶液を別け、各々を密封してさらに暗所にて24時間保管した。その後、島津製作所製・分光光度計UV-3100を用いて、採取した繊維の反射光における吸光度と、水溶液の吸光度を測定した。その際、スペクトル三刺激値(青(z)・緑(y)・赤(x))の中から[8,9]、青色の波長460nmと赤色の波長620nmにおける吸光度を読みとった。

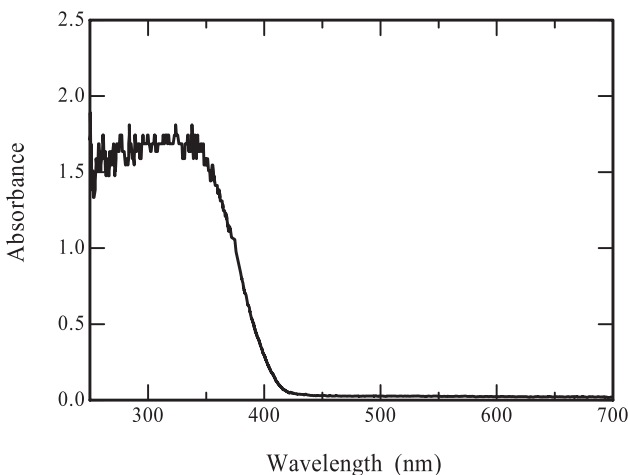


Fig. 2 Absorbance of undyed rayon fibers containing titanium oxide (The diameter of titanium oxide particle: 30nm, Titanium oxide contents: 7.5wt%).

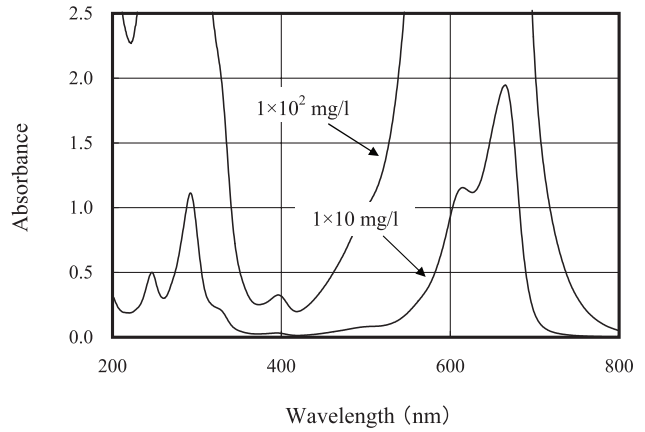


Fig. 3 Absorbance of Methylene Blue solution (The concentration is 1.0mg/l).

3. 結果および考察

3.1 空気中での酸化チタン添加レーヨン繊維の色素分解効果

粒径30nmの酸化チタン-シリカとの複合体を紡糸原液に加え、湿式紡糸法によってレーヨン繊維を作製した。得られた酸化チタン添加量7.5wt%のレーヨン繊維に対して、分光光度計を用いて反射光における吸光度を調べた。図2に、吸光度スペクトルを示す。その結果、約350nm以下の紫外線領域の光を完全に吸収していることがわかった。また、440nm以上の可視光線領域については非常に低い吸光度を示しており、白度の高い繊維であることが定量的にもわかった。また、実験を行うのに際して、汚染液として用いるメチレンブルー水溶液の吸光度スペクトルも調べた(図3)。その結果、メチレンブルー水溶液の吸光度スペクトルには、610nm付近と660nm付近に吸収があることがわかった。

次に、 $1 \times 10^2 \text{mg/l}$ のメチレンブルー水溶液に浸漬した酸化チタン-シリカを7.5wt%添加したレーヨン繊維に対して、反射光における吸光度スペクトルを調べた(図4)。その結果、吸光度スペクトルは、615~620nm付近と670nm付近に極大値、420~470nm付近に極小値を持つ曲線であることがわかった。そこで、レーヨン繊維に含浸したメチレンブルー色素の分解を評価する方法として、620nmと460nmの波長に注目することにした。

次に、空気中での光照射に対する酸化チタン添加レーヨン繊維の色素分解効果について検討した。そこで、浸漬するメチレンブルー水溶液の濃度の影響を調べるために、1, 1×10 , 1×10^2 , 1×10^3 , $1 \times 10^4 \text{mg/l}$ の各々のメチレンブルー水溶液に酸化チタン添加レーヨン繊維1分間浸漬した。水溶液中より取り出した直後の繊維に対して、反射光における吸光度を測定した。その後、24時間暗所にて風乾した。完全に乾燥した繊維0.05gを所定のガラスセル中(5×10×45mm)に挿入し、ブラックライトを用いて空気中にて紫外線を照射した(図5)。

図5に、紫外線照射中の繊維の写真を示す。その結果、

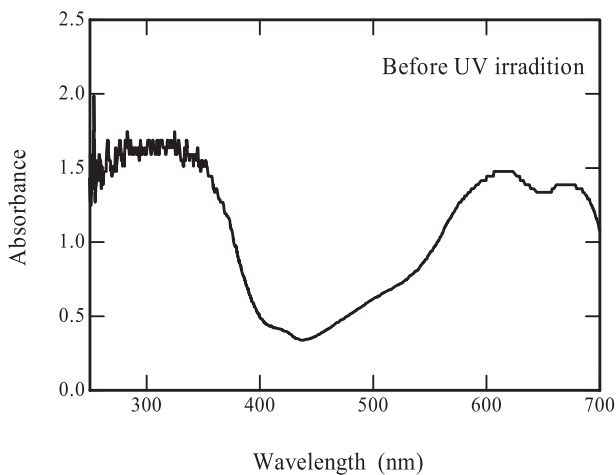


Fig. 4 Absorbance of rayon fibers containing titanium Oxide with dyeing (The diameter of titanium oxide particle : 30nm, Titanium oxide contents : 7.5wt%).

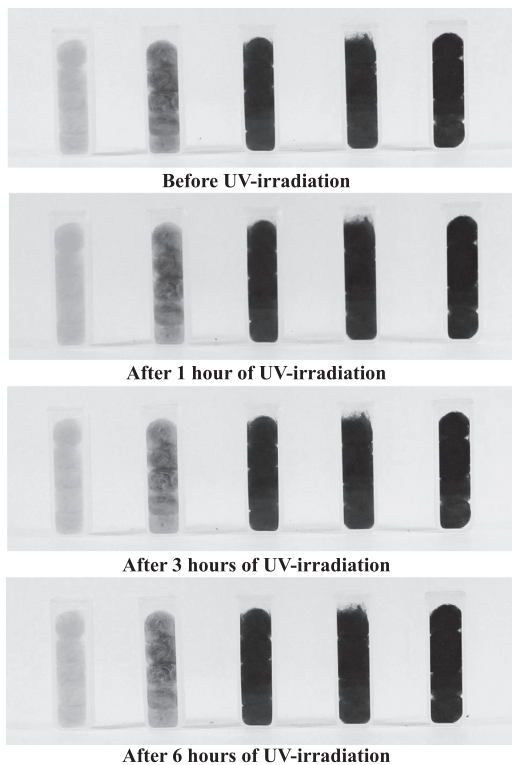


Fig. 5 Rayon fibers containing titanium oxide-silica complex photocatalyst dyed with different concentration of Methylene Blue solution after UV-irradiation in air. 1 mg/l, 1×10^1 mg/l, 1×10^2 mg/l, 1×10^3 mg/l, 1×10^4 mg/l are shown from the left.

紫外線の照射1時間後、3時間後、6時間後と時間が経過しても、全ての繊維とも紫外線による繊維の色相変化は見られなかった。このことは、光触媒酸化チタンが強い酸化還元分解機能を持ち、有機物を分解すると云う一般的に知られている事実とは大きく異なる結果となった。

このような空気中での光照射に対する繊維の色相変化を定量的に評価するため、まずメチレンブルー水溶液に1

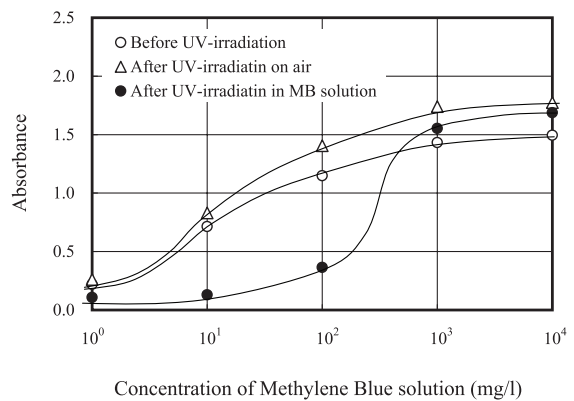


Fig. 6 Relationship between concentration of Methylene Blue solution and absorbance at 620nm wavelength for different samples.

分間浸漬した直後の紫外線照射前の繊維について、反射光における吸光度を測定した(図6中の○印)。さらに、紫外線照射後の繊維についても吸光度を測定した(図6中の△印)。これらは、共に青色の波長620nmにおける繊維の吸光度である。その結果、両繊維ともメチレンブルー水溶液の濃度が高いほど吸光度は高く、濃度が 1×10^2 mg/lを超えると吸光度が高い値になっている。また、紫外線照射前の繊維の吸光度(図6中の○印)は、空气中で紫外線照射した後の繊維の吸光度(図6中の△印)よりも、僅かではあるが低く現れている。しかし、空气中で紫外線照射した後の繊維の吸光度(図6中の△印)は、紫外線照射前の繊維の吸光度(図6中の○印)に比べてあまり大きな差はないものとする。

このように、空气中で紫外線照射しても繊維にあまり色相変化が見られない理由は、酸化チタンは水分と反応してヒドロキシルラジカルを生成することで強い分解力を発揮するために色素分解には水分が必要であるためと考えられる。つまり、空气中での紫外線照射では、色素分解に必要な分解力が不十分であったために、繊維の色素分解が充分には生じなかったものと考えられる。

3.2 水溶液中での酸化チタン添加レーヨン繊維の色素分解効果

空气中の紫外線照射では酸化チタン添加レーヨン繊維の色素分解が充分に発現しなかった理由をさらに明らかにするため、繊維をメチレンブルー水溶液に浸漬した状態でも紫外線照射を行った。ガラスセル中(5×10×45mm)に、繊維0.05gとメチレンブルー水溶液2.22mlが均一になるようにして挿入して実施した。図7-1に、メチレンブルー水溶液中で紫外線照射した繊維の写真を示す。その結果、紫外線の照射1時間後には、メチレンブルー濃度1mg/lや 1×10^1 mg/lに浸漬した繊維では完全に白くなっており、視覚的にも明らかな色素分解効果が認められた。濃度 1×10^2 mg/lのメチレンブルー水溶液に浸漬した場合でも色素はかなり分解されているものの、部分的には色素が残っていた。濃度 1×10^3 mg/lや 1×10^4 mg/lのメチレンブルー水溶液に浸漬した場合では、繊維の色相変化は全く

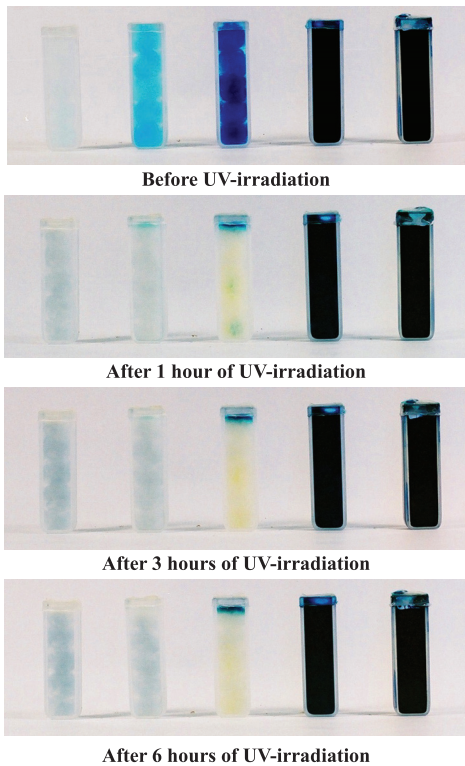


Fig. 7-1 Rayon fibers containing titanium oxide-silica complex photocatalyst in Methylene Blue solution for different concentration after UV-irradiation. 1 mg/l, 1×10 mg/l, 1×10^2 mg/l, 1×10^3 mg/l, 1×10^4 mg/l are shown from the left.

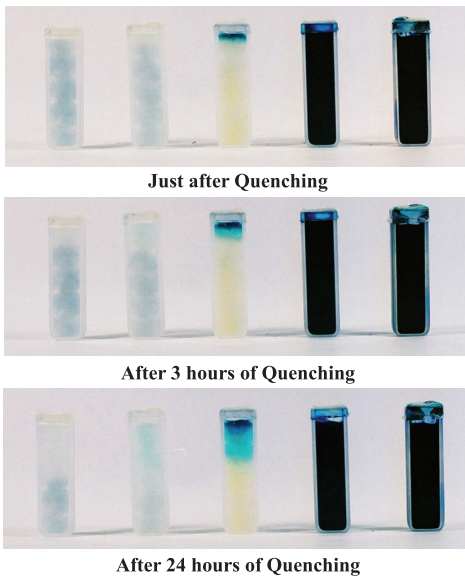


Fig. 7-2 Rayon fibers containing titanium oxide-silica complex photocatalyst in Methylene Blue solution for different concentration after quenching. 1 mg/l, 1×10 mg/l, 1×10^2 mg/l, 1×10^3 mg/l, 1×10^4 mg/l are shown from the left.

見られなかった。

紫外線の照射3時間後では、濃度10mg/lのメチレンブルー水溶液に浸漬した繊維については、ガラスセル上部の繊維に残っていた色素も完全に分解されていた。濃度

1×10^2 mg/lの場合では、ガラスセル上部の繊維にのみ青色色素が残っているものの、全体的には色素はほぼ完全に分解されていた。濃度 1×10^3 mg/lや 1×10^4 mg/lのメチレンブルー水溶液に浸漬した場合は、繊維の色相変化は視覚的にはほとんど見られなかった。さらに、紫外線の照射6時間後についても調べたが、全ての繊維とも照射3時間後に比べて大きな色相の差は認められなかった。

次に紫外線照射を止め、消光後の繊維の色相変化についても調べた(図7-2)。その結果、消光3時間後には、濃度 1×10^2 mg/lのメチレンブルー水溶液に浸漬した場合はガラスセル上部の繊維の青い部分が拡大していた。その他の繊維では、大きな変化は見られていない。さらに消光24時間後には、濃度 1×10^2 mg/lの場合ではガラスセル上部の繊維に青い部分がさらに広がる傾向が見られた。ガラスセル上部では、空気中の酸素と接触しやすい。そのため、メチレンブルーの色素が酸化され、還元分解されていた色素分子が時間経過とともに元の有色に戻ってしまったものと考えられる。事実、空気の全く入らない密封容器で同じ条件で実験を行ったところ、ガラスセル上部の繊維も完全に白色を呈していた。その他の繊維では、大きな色相変化は見られなかった。

以上のように、メチレンブルー水溶液中に酸化チタン添加レーヨン繊維を浸漬して紫外線照射すると、色素を分解できることが明らかとなった。つまり、水分が充分にある場合では、酸化チタンの分解力がより発揮されるため、高い色素分解効果を得ることが出来たものと思われる。これらのことから、メチレンブルー水溶液中の紫外線照射では色素分解が起こる理由として、以下のように考えることができる。色素分子は水中では繊維に完全には固着せずにミクロブラウン運動する状態にあるため、色素分子はある程度の自由度を持つ。そのために、酸化チタン粒子が色素分子に触れる機会が生じ、色素分解しやすかった。また、水分子も酸化チタン粒子に近接して存在しているためにヒドロキシルラジカルが生成されやすく、その強い酸化還元分解力によって色素分解が生じやすかった。つまり、これらの効果が加味されて、色素分解がより有効に生じたものと考えられる。

但し、水溶液中で紫外線照射を6時間行っても、色素分解されたのはメチレンブルー水溶液の濃度が $1 \sim 10^2$ mg/lの場合に限られる。また、これらの中でも、メチレンブルー水溶液の濃度が低いものほど、早く色素分解されている傾向も見られる。一方、メチレンブルー水溶液の濃度の高い 1×10^3 mg/l、 1×10^4 mg/lの場合では、紫外線を6時間照射しても繊維の色相変化は全く見られなかった。

これらのメチレンブルー水溶液中で紫外線照射した繊維に対しても、ガラスセル中より繊維を取り出して反射光における620nmでの繊維の吸光度を測定した(図6中の●印)。そして、前述の紫外線照射前の繊維の吸光度(図6中の○印)と比較した。その結果、濃度 $1 \sim 1 \times 10^2$ mg/lのメ

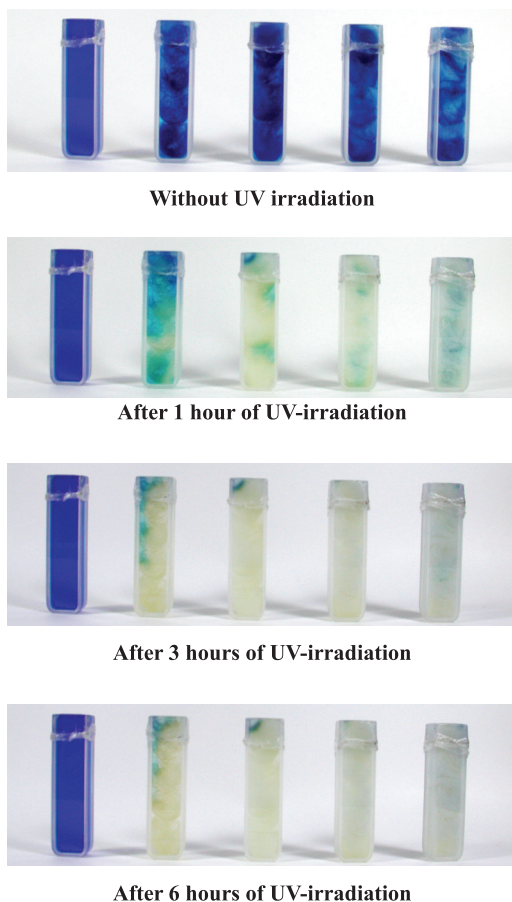


Fig. 8 Rayon fibers containing titanium oxide-silica complex photocatalyst in Methylene Blue solution for different sample amounts in glass cell after UV-irradiation. 0, 0.004, 0.013, 0.022, 0.044 g/cm³ are shown from the left.

チレンブルー水溶液中で紫外線照射した繊維の吸光度は、紫外線照射前に比べて明らかに低くなっていることがわかる。つまり、光触媒機能が十分に発現している。一方、 $1 \times 10^3 \text{ mg/l}$ や $1 \times 10^4 \text{ mg/l}$ の高濃度のメチレンブルー水溶液に浸漬した繊維については、紫外線照射しても繊維の吸光度は低くなる傾向は見られなかった。このことは、メチレンブルー水溶液の濃度が高すぎるため、紫外線照射しても紫外線が繊維にまで充分には届かず、酸化チタンの分解力が発現できなかったものと考えられる。

3.3 ガラスセルへの繊維挿入量が色素分解に及ぼす影響

酸化チタン添加レーヨン繊維の色素分解効果を適切に評価するには、十分な光を繊維に照射する必要がある。そのため、ガラスセルに挿入する適当な繊維量を決める必要がある。そこで、所定の大きさのガラスセル(5×10×45 mm)に異なる量の繊維を詰め、最も有効に色素分解が発現するガラスセルの単位体積当たりの繊維挿入量を調べた。この実験には、酸化チタン-シリカ複合体を7.5wt%添加したレーヨン繊維を用いた。繊維の挿入量は、0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.10gの5種類とした。この繊維の挿入量をガラスセル容量当たりに換算すると、各々0, 0.004, 0.013,

0.022, 0.044g/cm³となる。図8に、 $1 \times 10^2 \text{ mg/l}$ のメチレンブルー水溶液中に繊維を挿入して紫外線照射した場合の写真を示す。

その結果、紫外線の照射1時間後において、ガラスセルの単位容積当たりの繊維挿入量が0.004g/cm³の場合ではほとんど青色のままであった。繊維の挿入量が0.013g/cm³の場合では、未だ青い部分が多かった。繊維の挿入量が0.022g/cm³の場合では大部分の色素が消え、青い色素の部分が少し残っている程度であった。繊維の挿入量が0.044g/cm³の場合では、外観状は繊維は完全に白くなっていた。但し、ガラスセルの中央付近の繊維は、未だ青い状態であった。一方、メチレンブルー水溶液のみの場合には(繊維の挿入量:0 g/cm³)、メチレンブルー水溶液の色相変化は全く認められなかった。

さらに紫外線照射が3時間、6時間になると、全体的に色素が消えて白っぽくなった。特に、繊維の挿入量が0.013g/cm³や0.022g/cm³の場合では、その傾向が明確であった。また、繊維の挿入量が0.004g/cm³の場合でも色素分解がかなり確認できるものの、ガラスセル上部には色素が少し見られた。繊維の挿入量が0.044g/cm³の場合では、外観状は色素が消えているものの、紫外線照射6時間でもガラスセルの中央付近の繊維には青色が残っていた。メチレンブルー水溶液のみの場合(繊維の挿入量:0 g/cm³)では、紫外線を6時間照射しても色相変化はなく、メチレンブルー自体は紫外線によって全く色相変化しないこともわかった。

消光してから24時間経過した後、繊維をガラスセル中より取り出して、残ったメチレンブルー水溶液と繊維を分けて各々をさらに暗所で24時間保管した。そして、その後のメチレンブルー水溶液の吸光度を測定した(図9)。その際、波長460nmと620nmでの値を読み取った。その結果、繊維の挿入量を0 g/cm³から0.013g/cm³に増すに従って、メチレンブルー水溶液の吸光度は460nm, 620nmの場合とも低くなっていることがわかった。特に、繊維

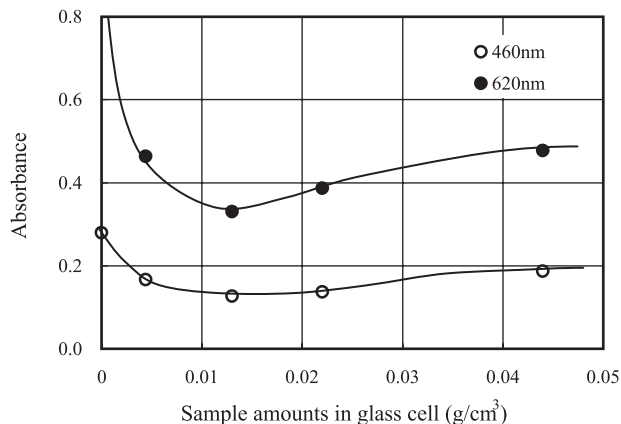


Fig. 9 Relationship between sample amounts in glass cell and absorbance of Methylene Blue solution after UV-irradiation.

の挿入量が0.013g/cm³や0.022g/cm³の場合では、低い吸光度を示した。しかし、繊維の挿入量を0.044g/cm³にまで増やすと、メチレンブルー水溶液の吸光度は高くなった。つまり、繊維の挿入量が0.022g/cm³にまで増えるに従ってメチレンブルー色素は分解し易くなるものの、0.044g/cm³にまで増すと色素が再び分解し難くなっている。これは、ガラスセルへの繊維挿入量が多いほど酸化チタンの量も増えるために色素分子と接触する機会が増し、より多くの色素を分解できるようになるものの、繊維の挿入量が多過ぎると紫外線がガラスセルの中央付近の繊維にまで照射され難いために、メチレンブルーの色素を分解し難くなったものと考えられる。つまり、繊維をガラスセル中に過剰に詰めると、繊維の色素分解効果は逆に低下することがわかった。

以上の結果より、ガラスセルに対する繊維の挿入量は、0.013~0.022g/cm³の場合が最も色素分解効果が良く現れることがわかった。そこで、以降の色素分解の評価には、ガラスセルに対する繊維の挿入量を0.022g/cm³に設定することにした。

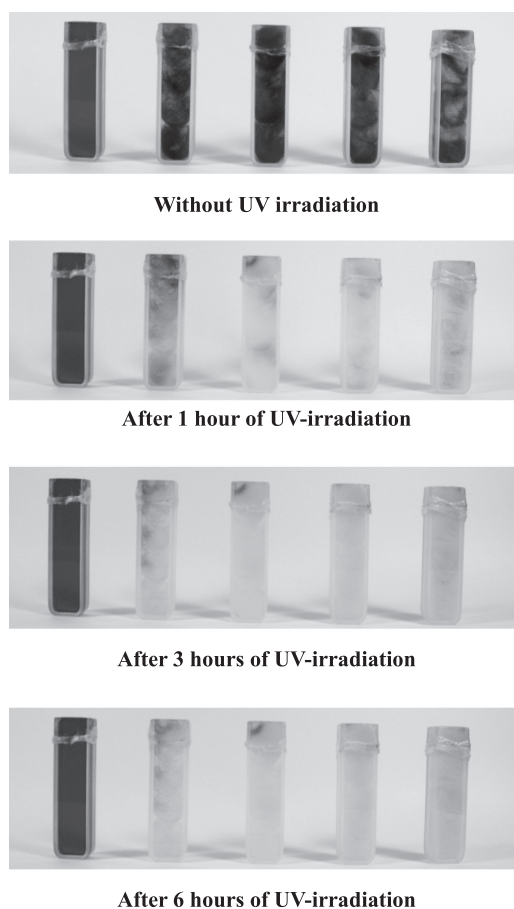


Fig. 10 Rayon fibers containing titanium oxide-silica complex photocatalyst for different TiO₂ contents in Methylene Blue solution after UV-irradiation. 1.0 wt%, 2.5wt%, 5.0wt%, 7.5wt%, 10.0wt% are shown from the left.

3.4 繊維の色素分解効果に及ぼす酸化チタン添加量の影響

レーヨン繊維中の酸化チタン添加量が、繊維の色素分解効果にどのくらいの影響があるかについて調べる必要がある。そこで、酸化チタンを1.0, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0wt%添加したレーヨン繊維を作製し、その色素分解効果を調べた。図10に、1×10²mg/lのメチレンブルー水溶液中にて紫外線照射を行った繊維の写真を示す。

その結果、紫外線の照射1時間後には、1.0wt%と2.5wt%添加の繊維では、青い色素が大部分残っていた。一方、酸化チタンの添加量が5.0, 7.5, 10.0wt%の繊維では色素はかなり消え、青い部分が少し残っている程度であった。紫外線の照射3時間後になると、1.0wt%添加の繊維では青い色素が部分的に残っており、2.5wt%添加の繊維では僅かに青い色素が残っている程度となった。一方、酸化チタンの添加量が5.0, 7.5, 10.0wt%の繊維では、視覚的には色素は完全に消えていた。さらに紫外線の照射6時間後になると、1.0wt%添加の繊維には青い色素が部分的に残っており、2.5wt%添加の繊維ではガラスセル上部分のみに青い色素が残っている程度となった。また、酸化チタン添加量の比較的多い5.0, 7.5, 10.0wt%の各繊維では、ほぼ完全に色素を分解していた。

消光してから24時間経過した後、これらの繊維をガラスセル中から取り出して、繊維と水溶液を分けてさらに暗所で24時間保管した。そして、その後のメチレンブルー水溶液の吸光度を調べた(図11)。その結果、繊維中の酸化チタン添加量が増えるに従って、波長460nm, 620nmの場合とも明らかに吸光度は低くなっていた。このことは、繊維中の酸化チタン添加量が増えるに従って色素と酸化チタンが接触する機会が増し、メチレンブルー色素をより分解し易くなったためと考えられる。

3.5 繊維素材の吸水性が繊維の色素分解効果に及ぼす影響

再生繊維であるレーヨン繊維は、原料セルロースから湿式紡糸法によって得られる繊維である。特徴としては、

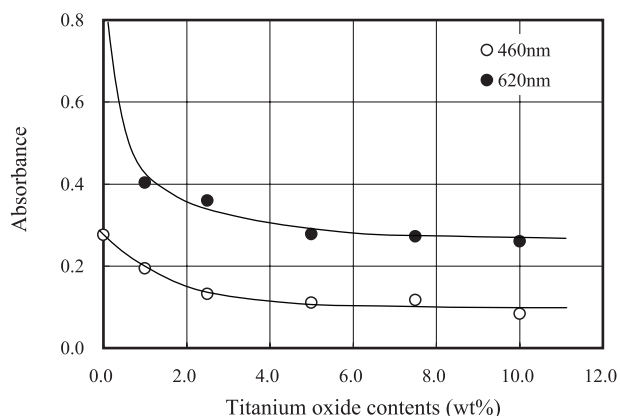


Fig. 11 Relationship between titanium oxide contents in fibers and absorbance of Methylene Blue solution after UV-irradiation.

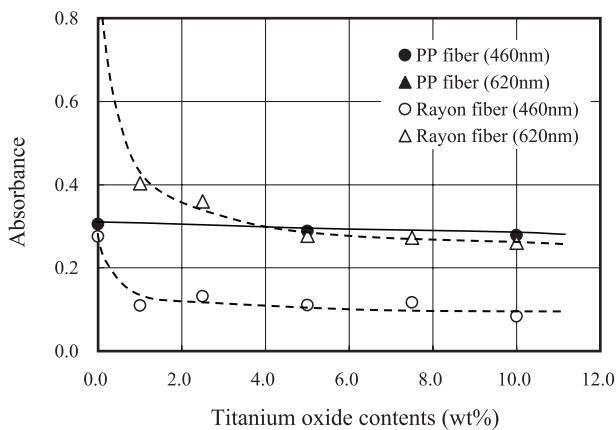


Fig. 12 Relationship between titanium oxide contents in fibers and absorbance of Methylene Blue solution after UV-irradiation. Black marks show Polypropylene fibers, white marks show Rayon fibers, respectively.

吸水性が高く、断面が不規則に入り組んだ構造をしているために繊維の比表面積も大きい[10]. つまり、レーヨン繊維は親水性の高い素材であり、吸水しやすい構造もしている。そのため、水溶液中の色素も十分に吸収できる。一方、合成繊維であるポリプロピレン繊維は、プロピレンを重合して得られる熱可塑性高分子を溶融紡糸法により作製される繊維である。繊維表面には凹凸も少なく、吸水性能も全くない。そのため、吸湿性、染色性も全くない[11]. そこで、水分を全く吸収しない繊維素材であるポリプロピレンに酸化チタンを添加した繊維を作製した。そして、酸化チタンを添加したレーヨン繊維とポリプロピレン繊維の色素分解効果を比較し、繊維素材の吸水性能が色素分解効果に及ぼす影響について調べてみた。

実験には、酸化チタンを5.0wt%と10.0wt%添加したポリプロピレン繊維と酸化チタンを全く添加していないポリプロピレン繊維の3点を使用した。このポリプロピレン繊維は、レーヨン繊維より密度が小さい。そこで、ポリプロピレン繊維のガラスセルへの挿入量は、レーヨン繊維の挿入量0.05g(0.022g/cm³)と同じ繊維体積になるように0.03gとした。なお、本実験に用いたポリプロピレン繊維は、レーヨン繊維の同じ断面積にするために1.0dtexに設定している。

1×10²mg/lのメチレンブルー水溶液中にてポリプロピレン繊維に紫外線照射を行った。照射方法はレーヨン繊維の場合と全く同じであり、紫外線を6時間照射した後、暗所で24時間保管した。その結果、どの繊維にも色相変化が見られず、視覚的には全く青色のままの状態であった。この繊維の色素分解効果を定量的にも調べるべく、ガラスセルより繊維を取り出した後のメチレンブルー水溶液の吸光度を測定した(図12)。比較として、レーヨン繊維での結果も合わせて示す。その結果、ポリプロピレン繊維の場合では、波長620nmの吸光度はフルスケール

を超えていた。また、波長460nmの吸光度は酸化チタンの添加量に関係なく、ほとんど変化していなかった。つまり、全く色素を分解していなかった。

また、レーヨン繊維の場合と比較すると、メチレンブルー水溶液の吸光度が非常に高いことも分かる。このことは、ポリプロピレン繊維には吸湿性や吸水性が全くないため、水溶液中の色素は繊維に全く吸着しない。そのため、繊維内部に包埋されている酸化チタン粒子には光触媒機能が発現せず、メチレンブルー水溶液の吸光度が非常に高い値のままであったと云える。

このように、ポリプロピレン繊維は色素溶液を吸着しないため、酸化チタンの色素分解効果はポリプロピレン繊維の表面に露出した酸化チタン粒子のみに限られる。レーヨン繊維とポリプロピレン繊維は、吸水性において全く正反対の性質を持つ繊維である。このことが色素分解の差として反映し、紫外線照射後のメチレンブルー水溶液の吸光度が大きく異なったものと云える。以上のように、吸水性に富み、かつ繊維表面に凹凸のあるレーヨン繊維は、酸化チタンを添加した場合に色素分解効果が現れやすいことがわかった。つまり、吸水性能の高いレーヨン繊維は、酸化チタン粒子を添加する繊維素材として好適であると云える。

4. 結 言

光触媒酸化チタンを添加したレーヨン繊維を作製し、その色素分解効果を調べた。さらに酵素による繊維の表面処理や、繊維素材の吸水性による色素分解効果への影響についても検討した。

- (1) 酸化チタン添加レーヨン繊維をメチレンブルー水溶液に浸漬、風乾した後、空気中にて紫外線照射を行った。その結果、空気中での紫外線照射では全く色素分解しなかった。一方、メチレンブルー水溶液中に酸化チタン添加レーヨン繊維を浸漬して紫外線照射したところ、非常に良く色素を分解することがわかった。
- (2) レーヨン繊維に添加する酸化チタン添加量の影響について調べた。その結果、酸化チタン添加量が多い繊維ほど、繊維の色素分解効果は明らかに高くなった。このことは、酸化チタン添加量の多い方が繊維表面に酸化チタン添加粒子が多く存在するため、より有効に色素分解したものと考えられる。
- (3) 繊維素材の吸水性能が色素分解効果に及ぼす影響を調べるため、吸水性能の全く無いポリプロピレンに酸化チタンを添加した繊維を作製した。そして、その繊維の色素分解効果を調べたところ、ほとんどその効果が見られなかった。このことは、ポリプロピレンは色素の水溶液を全く吸収しないために、繊維内部に包埋された酸化チタン粒子と色素分子が反応できず、光触媒機能を十分に発現しなかったためと考え

られた。

文 献

1. J. Tagge J, *Bekleidung Waesche*, **40**, 18-19 (1988).
2. A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, 238 (5358), 37 (1972).
3. M. Fujihira, Y. Satoh and T. Osa, *Nature*, **293**, 206-208 (1981).
4. E. Borgarello, J. Kiwi and M. Graetzel, *Nature*, **289**, 158-160 (1981).
5. Y. Koizumi and M. Taya, *Chemical Engineering*, **44**, 919-924 (1999).
6. N. Yamashita, *Sen'i Kogyo*, **52**, 202-206 (1999).
7. T. Takahashi, Y. Shoji, O. Inoue, Y. Miyamoto, K. Tokuda, *Biocontrol Sci.*, **9**, 51-60 (2004).
8. R. G. Kuehni, *Color Res. Appl.*, **4**, 101-102 (1979).
9. E. I. Stearns, *Color Res. Appl.*, **5** 176-178 (1980).
10. T. Nakajima, “*Gaisetsu Hifukuzairyogaku*”, 1-31 (1989), Koseikan.
11. K. Shimazaki, “*Hifukuzairyo no Kagaku*”, 7-36 (1999), Kenpakusha.