

## 染色した光触媒酸化チタン-シリカ複合体添加レーヨン繊維の退色性

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 Fading of Dyed Rayon Fibers Containing Titanium Oxide-silica Complex Photocatalyst

*Tetsuya Takahashi*<sup>\*1</sup>, *Wakako Kasai*<sup>\*2</sup>, and *Tetsuo Kondo*<sup>\*2</sup>

<sup>\*1</sup> Faculty of Education, Shimane University, 1060 Nishikawatsu-cho, Matsue, Shimane 690-8504, Japan

<sup>\*2</sup> Bio-Architecture Center, Kyushu University, 6-10-1, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812-8581, Japan

**Abstract**: Excellent antibacterial properties and self cleaning performance have been reported for rayon fibers containing titanium oxide silica complex photocatalyst. However, when these fibers are dyed, photocatalysis may also decompose the dye. In this study, a direct dye and a reactive dye were used to dye these fibers in order to examine the dye fading of the dyed these fibers. First, the dyed these fibers were subjected to UV irradiation in air. Neither the direct dye nor the reactive dye faded at all and the color hue of the dyed these fibers was very stable to ultraviolet light. Subsequently, the dyed these fibers were subjected to UV irradiation in water. Although both dyes were found to fade, the direct dye faded more readily than the reactive dye. The difference was more pronounced when these fibers were dyed in light colors. The difference was believed to show up because cellulose molecules making up rayon fibers bond with direct dye molecules through hydrogen bonds whereas cellulose molecules bond with reactive dye molecules through covalent bonds. Finally, to examine the photocatalytic function of the dyed rayon fibers containing titanium oxide silica complex photocatalyst, the dyed these fibers were subjected to UV irradiation while immersed in an methylene blue aqueous solution. Methylene blue underwent dye decomposition, showing that the dyed these fibers maintained an adequate photocatalytic function.

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

## 1. 緒 言

強力な酸化還元分解作用を有する光触媒酸化チタン[1]は、21世紀の環境浄化材として注目を集めている[2,3]。光触媒酸化チタンに波長380nm以下の紫外線が当たると電荷の分離が起こり、正孔(h<sup>+</sup>)と電子(e<sup>-</sup>)を生成し、水分子や酸素と反応してヒドロキシラジカルやスーパーオキサイドアニオンラジカルを生成する[4]。これらの生成された活性酸素が酸化還元分解作用を発揮することによって、酸化チタン粒子の表面に付着した有機化合物を完全に分解することができる。

繊維分野においても、酸化チタンを活用した機能性繊維の開発に大きな期待が寄せられている。しかし、繊維に光触媒酸化チタンを練り込んだ場合、強い酸化還元分解作用によって繊維自体も分解されてしまう危険がある。そこで、著者らは酸化チタンをシリカとの複合体にすることによって、比較的細いレーヨン繊維に添加して紡糸することに成功した[5]。そして、得られた繊維には優れた抗菌性やセルフクリーニング性を有することを明らか

にした[5,6]。しかし、繊維を染色した場合には、染料まで分解してしまう可能性もある。本研究では、異なる種類の染料を用いて光触媒酸化チタン-シリカ複合体添加レーヨン繊維を染色し、繊維の退色性について調べた。さらに、染色後の酸化チタン-シリカ複合体添加レーヨン繊維の光触媒機能についても調べたので報告する。

## 2. 実 験

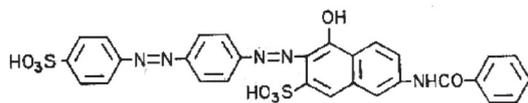
### 2.1 試料

#### 2.1.1 試薬

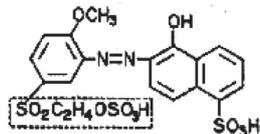
試薬には、硫酸、硫酸亜鉛、硫酸ナトリウム、次亜塩素酸ナトリウム溶液、炭酸ナトリウム(いずれも関東化学製 鹿1級)、水酸化ナトリウム、無水芒硝(いずれも関東化学製 特級)を用いた。また、ソーピング剤として第一工業製薬製マルセル石鹼を用いた。なお、本実験に際しては蒸留水を使用した。

#### 2.1.2 酸化チタン

気相法により製造された粒径30nm、シリカ含有量5wt%



Direct dye: C.I. Direct Red 81



Reactive dye: C.I. Reactive Red 22

Fig. 1 Molecular structure of Dyes.

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。

### 2.1.3 染料

#### i) 直接染料

直接染料は水溶性アニオン染料の中で分子量が比較的大きく、セルロース繊維に対して親和性がある。本実験では、連続アゾ系ポリアゾ系直接染料である C. I. Direct Red 81 (住化ケムテックス製 Sumilight Red 4B, 純度 55%) を用いた。図 1 にその構造式を示す。

#### ii) 反応染料

反応染料は、セルロース繊維やポリアミド繊維などの繊維中の官能基と化学反応して共有結合によって染着する。本実験では、ビニルスルホン系反応染料である C. I. Reactive Red 22 (住化ケムテックス製 Sumifix Red B, 純度 80%) を用いた。図 1 にその構造式を示す。

## 2.2 レーヨン繊維の成形

### 2.2.1 ビスコースの調整

原料パルプを 18% の水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、圧搾・粉碎によりアルカリセルロースを得た。これを老成した後、二硫化炭素を反応させてセルロースザンテートを得た。次いで、希釈水酸化ナトリウム水溶液で溶解し、ビスコースを調整した。紡糸には、セルロース濃度 9wt%, アルカリ濃度 5%, ビスコース粘度 47~55sec,  $\gamma$ -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、 $\gamma$ -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、原料パルプには針葉樹晒シ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、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。その後水洗した。次いで 0.1% 硫酸液で処理し、繊維に残る塩素を除去した。水洗後、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 染色方法

### 2.3.1 直接染料による染色

表 1 に示す割合で、蒸留水、染料、無水芒硝を混合して染色液を作製した。その染色液を徐々に加熱し、染色液が 60℃ になったところで浴比 1:30 になるようにワタ状の繊維 3.3g を同時に投入した。その後、色むらができないように攪拌しながら煮沸するまでさらに加熱し、染色液を繊維によく染み込ませた。30 分間継続して煮沸し、繊維に染料をなじませた後、脱液して染着を完了した。さらに、湯洗 (60℃) 後、水洗し、脱液して洗浄を行った。85℃ の定温乾燥器にて繊維を乾燥させた。

### 2.3.2 反応染料による染色

表 1 に示す割合で、蒸留水、染料、無水芒硝を混合して染色液を作製した。ヤマト科学株式会社製定温器 Constant Temperature Water Bath BK33 を用いて染色液を加熱し、染色液が 30℃ になったところで浴比 1:30 になるようにワタ状の繊維 3.3g を同時に投入した。その後、色むらができないように攪拌しながらさらに加熱して繊維に染色液をよく染み込ませ、45℃ になったところで、表 1 に示す割合で炭酸ナトリウムを加えた。炭酸ナトリウムが完全に溶けるまで攪拌しながら約 15 分間保持し、60℃ になるまでさらに加熱した。染色液が 60℃ になってから 30 分間保持し、脱液して染着を完了した。さらに、水洗後、湯洗 (40℃) し、蒸留水、2g/l のソーピング剤を混合した浴中にて 20 分間洗浄後、脱液し、水洗した。そして、85℃ の定温乾燥器にて繊維を乾燥させた。

## 2.4 退色性の評価方法

東京硝子機器株式会社製テンパックスのガラスセル (5×10×45mm) の中に、ワタ状の繊維 0.05g をセル内部に

**Table 1** Composition of dye solution.

Dye	Sample	Distilled water (ml)	Dye (mg)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (g)
Direct dye	① 0.1 owf%	100	3.33	2	—
	② 1.0 owf%	100	33.3	5	—
	③ 3.0 owf%	100	100	8	—
Reactive dye	① 0.1 owf%	100	3.33	0.2	0.2
	② 1.0 owf%	100	33.3	5	1
	③ 3.0 owf%	100	100	8	2

均一になるように5回に分けて挿入した。また、水中にて紫外線照射する場合には、繊維、蒸留水を5回に分けて交互に入れ、セル上部まで達するようにした[6]。そして、パラフィルムで二重に密栓した。なお、繊維の挿入量をセル容量あたりに換算すると0.022g/cm<sup>3</sup>となる。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。

この繊維に、所定距離で横方向から、東芝製ブラックライトFL20S-BLB(20W×2本)を用いて紫外線を6時間照射した。そして、紫外線照射中の繊維の色相変化を調べるため、紫外線照射前、照射1時間後、照射3時間後、照射6時間後の計4回の写真撮影を行った[6]。6時間の紫外線照射終了後、暗所で24時間放置した。ブラックライトとセルまでの距離は50mmとし、セルの背部50mmのところミラーを設置して試料の裏表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0.8μW/cm<sup>2</sup>、波長310nmでは4.5μW/cm<sup>2</sup>であった。また、照度は12,600 luxであった。

## 2.5 測定方法

### 2.5.1 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。

### 2.5.2 分光光度計

消光24時間後にセル中のワタ状の繊維を取り出し、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率を測定した。また、水溶液に浸漬したものについては、セル中の繊維を取り出した後に脱液し、同様に島津製作所製・分光光度計UV-3100を用いて採取した繊維の反射率と水溶液の透過率を測定した。なお、セルより取り出した繊維は、すすぎをせずにそのまま測定に用いた。

### 2.5.3 写真撮影

水平な台の上に、光の吸収スペクトルに従って試料を並べた。色相の変化を明確にするために、National製写真撮影用ライトPRF-100V 500WBを用いて左右の上部から

光を当て、PENTAX製カメラFAマクロ50を用いて所定距離から撮影を行った。

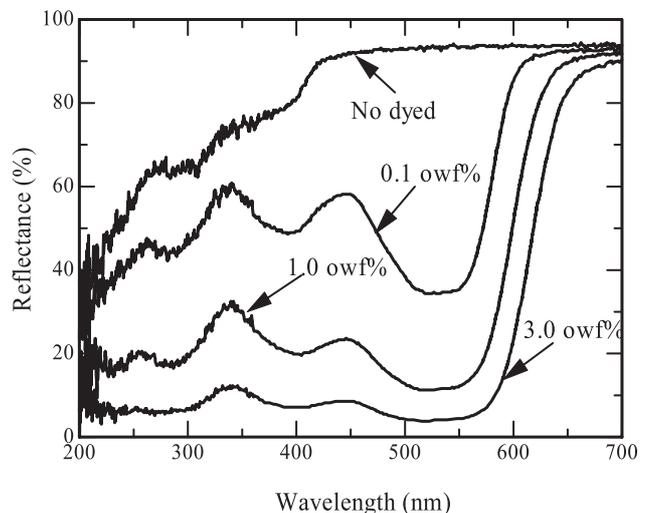
## 3. 結果および考察

### 3.1 直接染料で染色した場合における染料の退色性

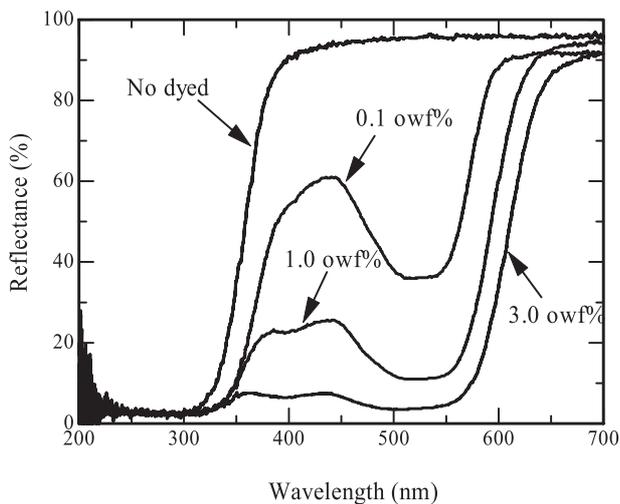
染色の度合いを定量的に調べるため、分光光度計を用いて繊維の反射スペクトルを調べた。図2に、直接染料で染色した酸化チタンを添加していない通常のレーヨン繊維における紫外線照射前の反射率を示す。その結果、染料濃度が高くなるのに従って、繊維の反射率は全体的に低下している。また、どの染料濃度の繊維においても、波長290nm、400nm、520~550nm付近に反射率の極小ピークを持つ曲線で示されることがわかった。次に、これらの染色後の通常のレーヨン繊維に対して、空気中にて紫外線照射を行った。その結果、紫外線を照射しても、繊維の色相変化は視覚的には全く見られなかった。また、この繊維に対して反射スペクトルも測定したところ、紫外線照射前とほとんど差がないことがわかった。

そこで、この直接染料で染色した酸化チタンを添加していない通常のレーヨン繊維を蒸留水に漬け、水中にて紫外線照射を行った。その結果、水中で紫外線照射しても、染料の退色は空気中で紫外線照射した場合と同様に視覚的にはほとんど認められなかった。また、繊維の反射スペクトルも測定したところ、水中にて紫外線照射した繊維の反射率は僅かではあるが全体的に低下する傾向も見られた。しかし、後述する酸化チタン添加レーヨン繊維の場合に比べて、紫外線照射による劇的な変化は見られなかった。つまり、酸化チタンを添加していない通常のレーヨン繊維では、紫外線に対する染料の退色は比較的小さな程度と考えられた。

次に、直接染料で染色した酸化チタン-シリカ複合体添加レーヨン繊維に対しても、同様の実験を行った。まず、



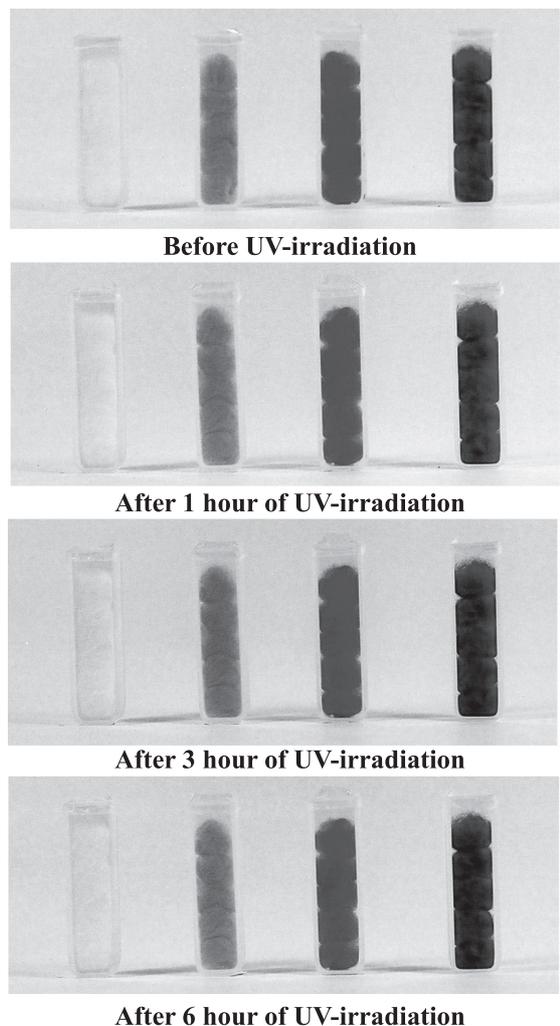
**Fig. 2** Reflectance of regular rayon fibers dyed with Direct dye for different concentration before UV-irradiation.



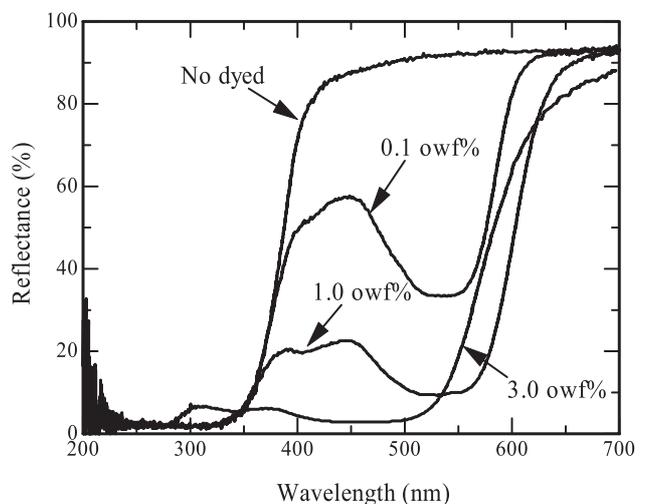
**Fig. 3** Reflectance of rayon fibers containing titanium oxide-silica complex photocatalyst dyed with Direct dye for different concentration before UV-irradiation.

紫外線照射前の染色後の酸化チタン-シリカ複合体添加レーヨン繊維に対して、繊維の反射率スペクトルを測定した(図3)。その結果、どの染料濃度で染色した繊維においても、波長300nm以下の紫外線領域の光をよく吸収していることがわかる。これは繊維中に含まれている光触媒酸化チタンが紫外線エネルギーをよく吸収していることを示している。また、染色後の繊維では、520~550nm付近に反射率の極小ピークが現れている。これらの酸化チタン-シリカ複合体添加レーヨン繊維の反射率スペクトルは、酸化チタンを添加していない通常のレーヨン繊維の場合と比べると(図2)、同じ染料を使用しているにも関わらず、スペクトルの形状が大きく異なって見える。このことは、酸化チタンが紫外線領域の光を吸収したためである。

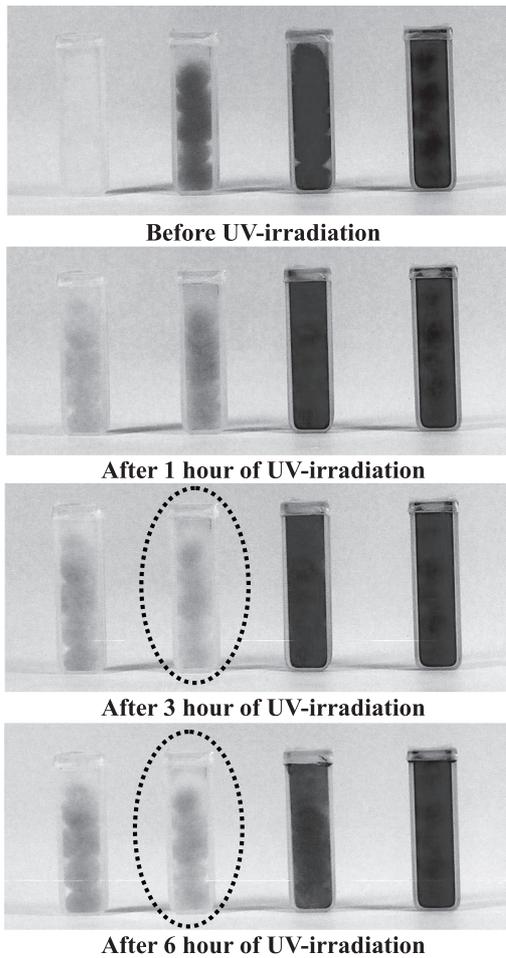
次に、直接染料で染色した酸化チタン-シリカ複合体添加レーヨン繊維に対しても、空気中にて紫外線照射を行った。その結果、紫外線照射を行っても繊維の色相変化は視覚的には全く認められなかった(図4)。そこで、繊維の色相変化を定量的に調べるべく、紫外線照射後の繊維の反射率スペクトルを測定した(図5)。その結果、目視では変化がわからなかったのに対して、反射率測定では3.0owf%の場合、紫外線照射によって30~40nm程度低波長側へシフトしていることがわかった。このことは紫外線照射によって退色が生じている可能性があるものの、濃色のために目視では差が感じられないのかもしれない。但し、紫外線照射前(図3)に比べて反射率に大きな差は比較的生じにくいことがわかった。つまり、空気中での紫外線照射では、繊維の退色が比較的生じにくいことが反射率の結果からもわかった。このことは、酸化チタン-シリカ複合体添加レーヨン繊維を使用する上で非常に重要である。つまり、湿潤していない状態では、紫外線に曝露されても繊維は退色しないことを意味している。



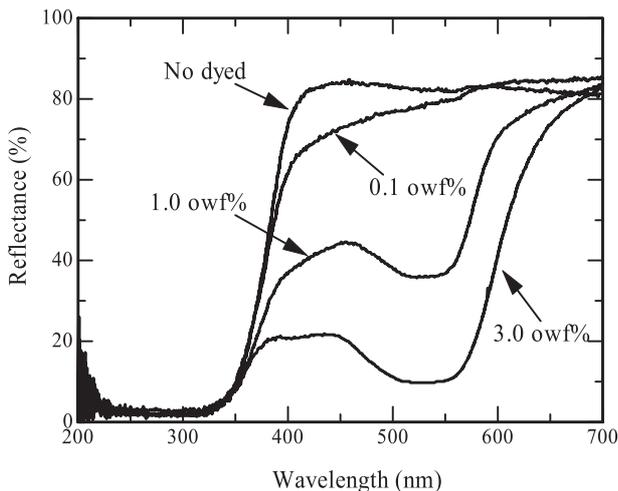
**Fig. 4** Rayon fibers containing titanium oxide-silica complex photocatalyst dyed with Direct dye for different concentration after UV-irradiation in air. No dyed, 0.1owf%, 1.0owf%, 3.0owf% are shown from the left.



**Fig. 5** Reflectance of rayon fibers containing titanium oxide-silica complex photocatalyst dyed with Direct Dye for different concentration after UV-irradiation in air (UV-irradiation time : 6h).



**Fig. 6** Rayon fibers containing titanium oxide-silica complex photocatalyst dyed with Direct dye for different concentration after UV-irradiation in water. No dyed, 0.1owf%, 1.0owf%, 3.0owf% are shown from the left.



**Fig. 7** Reflectance of rayon fibers containing titanium oxide-silica complex photocatalyst dyed with Direct dye for different concentration after UV-irradiation in water (UV-irradiation time : 6h).

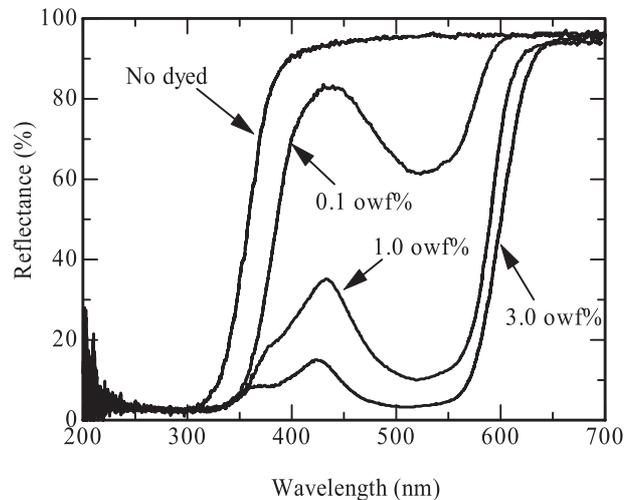
次に、染色した酸化チタン-シリカ複合体添加レーヨン繊維を蒸留水に漬け、水中にて紫外線照射を行った(図6)。その結果、比較的淡い色に染色した繊維(染料濃度:

0.1 owf%)では、照射1時間後では紫外線照射前に比べて色相が薄くなるのが確認された。さらに、紫外線照射3時間後、6時間後になると、染料濃度の低い場合には、図6の点線で囲んでいるように染料の赤色は完全に消失した。また、未染色の繊維の場合と同様に、紫外線照射後の繊維には青色味が生じていることもわかった。

光触媒酸化チタンは紫外線エネルギーを吸収し、水分子と反応してヒドロキシラジカルが発生する。そして、直接染料の発色団であるアゾ基を分解したものと考えられる。その結果、淡い色に染めたものでは赤色の退色が際立って見えたものと云える。一方、染料濃度の比較的高い1.0owf%、3.0owf%の酸化チタン-シリカ複合体添加レーヨン繊維における色相変化は、視覚的にはほとんど認められなかった。なお、紫外線照射された未染色の酸化チタン添加レーヨン繊維では青色を帯びている。この理由については不明であるが、紫外線によって酸化チタン自体が構造変化した可能性もある。

前述したように、空气中で紫外線照射しても繊維にはあまり色相変化が見られなかった。酸化チタンは水分と反応してヒドロキシラジカルを生成することで強い分解力を発揮する。そのため、色素分解には水分が必要であると考えられる。

これらの水中にて紫外線照射した酸化チタン-シリカ複合体添加レーヨン繊維に対して、繊維の反射率スペクトルを測定した(図7)。その結果、どの染料濃度で染色した繊維においても、繊維の反射率は紫外線照射前(図3)に比べて高くなっている。つまり、紫外線による染料の退色が反射率の結果からも認められる。特に染料濃度の低い0.1owf%の酸化チタン-シリカ複合体添加レーヨン繊維の場合では、紫外線照射前に現れていた波長520~550nm付近の反射率の極小ピークは観察されなくなっている。すなわち、紫外線によって繊維の色相が大きく変化して



**Fig. 8** Reflectance of rayon fibers containing titanium oxide-silica complex photocatalyst dyed with Reactive dye for different concentration before UV-irradiation.

いと云える。このことは、水中での紫外線照射において、直接染料の染料濃度が低い場合には比較的退色しやすいことを意味している。このことは、淡色の繊維では紫外線が繊維内部にまで透過しやすく、そのために光触媒機能が十分に発現し、直接染料の退色が生じやすかったためと考えられる。特に、淡い色の場合、視覚的にも差が現れやすいものと云える。なお、紫外線照射後のワタ状の繊維をセルより取り出した後の蒸留水には、若干の着色が見られた。つまり、紫外線照射による繊維の退色には、染料自体の分解と繊維からの染料の脱落の両方が考えられた。

### 3.2 反応染料で染色した場合における染料の退色性

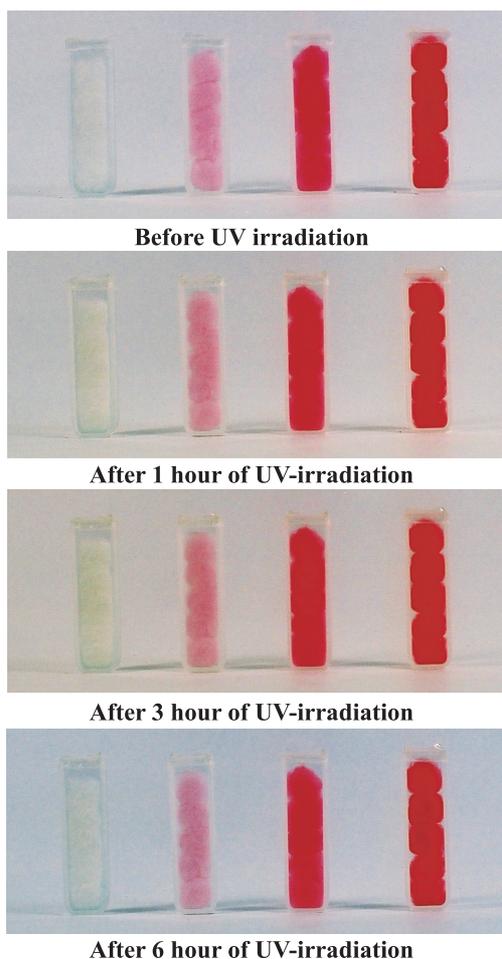
直接染料の場合、レーヨン繊維を構成するセルロース分子と染料分子との結合様式は水素結合である。水素結合よりもエネルギー的に高い共有結合に変えることによって、繊維の色落ちも生じにくくなるものと考えられる。そこで、繊維の退色を抑えるために、セルロース分子との反応性を有する反応染料(C. I. Reactive Red 22)を用いて染色を行った。そして、直接染料の場合と同様に、

酸化チタン-シリカ複合体添加レーヨン繊維に対して空気中と水中にて紫外線照射を行った。

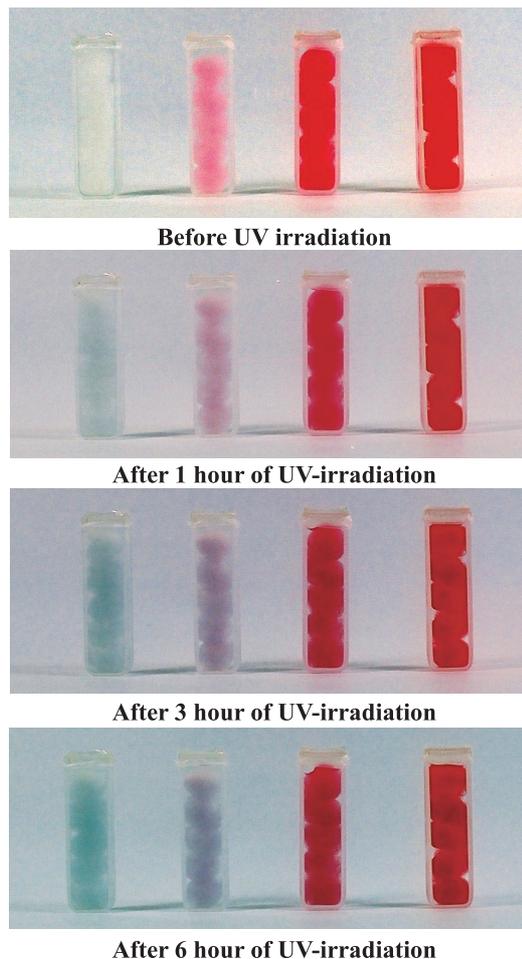
紫外線照射に対する繊維の色相変化を定量的に調べるため、まず反応染料で染色した酸化チタン-シリカ複合体添加レーヨン繊維の紫外線照射前の反射率スペクトルを調べた(図8)。その結果、どの染料濃度で染色した繊維においても、波長520~550nm付近に反射率の極小ピークが認められた。

次に、反応染料にて染色した酸化チタン-シリカ複合体添加レーヨン繊維に対して、空気中にて紫外線照射を行った(図9)。その結果、直接染料にて染色した繊維の場合と同様に、空気中で紫外線照射しても退色は視覚的には全く認められなかった。つまり、空気中の紫外線照射では、反応染料の場合でも全く退色しないことがわかった。

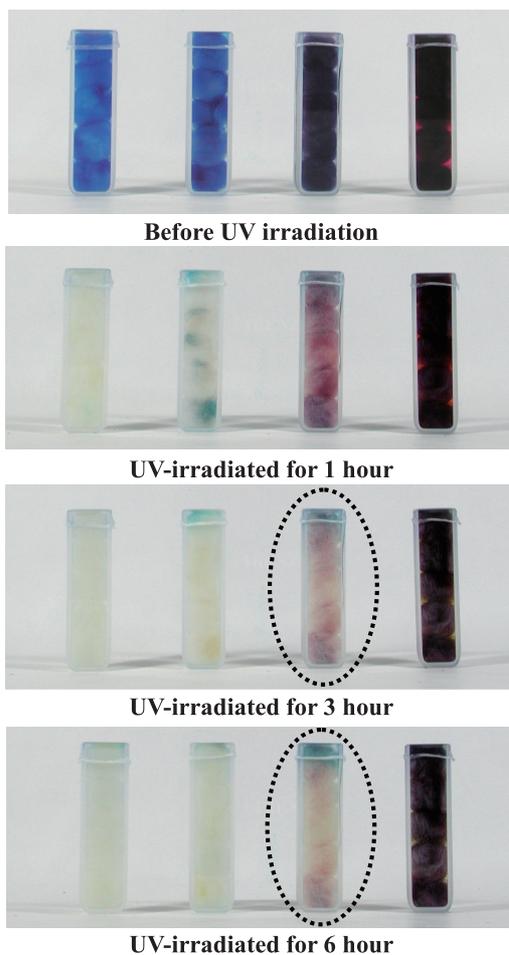
次に、反応染料で染色した酸化チタン-シリカ複合体添加レーヨン繊維を蒸留水に浸漬し、水中にて紫外線照射を行った(図10)。その結果、直接染料の場合は染料濃度の比較的低い0.1owf%の染色繊維では紫外線照射3時間後で赤色味が全く失われていたのに対して、反応染料の



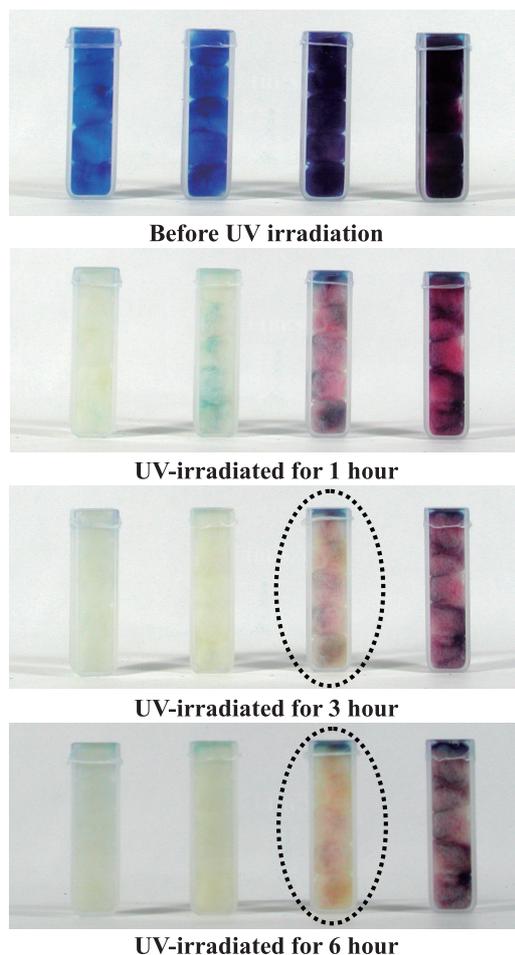
**Fig. 9** Rayon fibers containing titanium oxide-silica complex photocatalyst dyed with Reactive dye for different concentration after UV-irradiation in air. No dyed, 0.1owf%, 1.0owf%, 3.0owf% are shown from the left..



**Fig. 10** Rayon fibers containing titanium oxide-silica complex photocatalyst dyed with Reactive dye for different concentration after UV-irradiation in water. No dyed, 0.1owf%, 1.0owf%, 3.0owf% are shown from the left.



**Fig. 11** Rayon fibers containing titanium oxide-silica complex photocatalyst dyed with Direct dye for different concentration after UV-irradiation in Methylene Blue solution. No dyed, 0.1owf%, 1.0owf%, 3.0owf% are shown from the left. Methylene Blue concentration is  $10^2$  mg/l.



**Fig. 12** Rayon fibers containing titanium oxide-silica complex photocatalyst dyed with Reactive dye for different concentration after UV-irradiation in Methylene Blue solution. No dyed, 0.1owf%, 1.0owf%, 3.0owf% are shown from the left. Methylene Blue concentration is  $10^2$  mg/l.

場合では赤色味が明らかに残っていた。さらに紫外線照射6時間後においても、反応染料の場合では赤色味が僅かではあるが残っていた。

このことは、紫外線エネルギーを吸収した光触媒酸化チタンが水分子と反応してヒドロキシラジカルが発生するものの、反応染料の発色団であるアゾ基が比較的分解されにくいと考えられる。また、反応染料は繊維内部にまで染色されやすいため、退色しにくかったものと考えられる。一方、染料濃度の比較的高い1.0owf%、3.0owf%の繊維では、視覚的には染料の退色が全く認められなかった。

次に、水中にて紫外線照射を行った染色後の酸化チタン-シリカ複合体添加レーヨン繊維に対して、反射率スペクトルを測定した。その結果、反応染料で染色した酸化チタン-シリカ複合体添加レーヨン繊維では、水中で紫外線照射しても直接染料に比べると反射率の変化が小さかった。但し、淡い色の染色繊維では、直接染料の場合と同様に紫外線照射によって500~600nm付近の反射率が低下しており、青味を帯びる傾向が見られた。

また、直接染料ではレーヨン繊維を構成するセルロース分子と染料分子が水素結合によって結合しているのに対して、反応染料ではセルロース分子が染料分子が共有結合している。水素結合よりも共有結合の方が結合エネルギーが高く、そのために紫外線エネルギーを受けても染料分子がセルロース分子から脱落しにくい。反応染料の方が、繊維の色落ちが生じにくかったことも退色しにくかった原因として挙げられる。

### 3.3 染色した酸化チタン-シリカ複合体添加レーヨン繊維の光触媒機能

既に、光触媒酸化チタン-シリカ複合体添加レーヨン繊維には、繊維に付着した色素を分解する光触媒機能を有することを報告した[6]。その酸化チタン-シリカ複合体添加レーヨン繊維を染色した場合には、紫外線エネルギーを吸収しにくくなることも考えられる。しかし、実用的に考えると、染色した繊維での光触媒機能を調べることが必要である。そこで、直接染料と反応染料を用いて酸化チタン-シリカ複合体添加レーヨン繊維を染色し、メチレンブルー濃度が $10^2$ mg/lの水溶液に浸漬してメチレンブ

ルー水溶液中にて紫外線照射を行った。

図 11 に、直接染料を用いて染色した繊維での結果を示す。その結果、染料濃度の比較的低い 0.1 owf% のものでは、紫外線照射 1 時間後にはメチレンブルーの色素がかなり消失するとともに染料の赤色味も消失していた。さらに紫外線照射 3 時間後以降では、セル上部分にメチレンブルーの色素が僅かに残っているものの、メチレンブルー、染料とも色素が消失していた。また、染料濃度の比較的高い 1.0 owf% のものでも、図 11 中の点線で囲っているように、メチレンブルーの色素分解が認められる。このことより、蒸留水中にて紫外線照射した場合よりも(図 6)、明らかに染料の退色が進んでいることがわかる。しかし、この原因については、現在のところは不明確であり、今後の課題としたい。さらに染料濃度の高い 3.0 owf% のものでは、紫外線照射を行っても照射前に比べてあまり差がないこともわかった。

次に、反応染料を用いて染色した酸化チタン-シリカ複合体添加レーヨン繊維についても、メチレンブルー水溶液に浸漬し、水溶液中での紫外線照射を行った(図 12)。その結果、直接染料の場合と同様に、メチレンブルー水溶液の色素分解や染料の退色が認められた。但し、染料濃度の比較的高い 1.0 owf% の繊維であっても、染料の色素分解は、水中での紫外線照射の場合に比べて(図 10)、メチレンブルー水溶液中での紫外線照射の方が明らかに進んでいることもわかった(図 12 中の点線で囲っている部分)。このことは、直接染料の場合と同様である。このように、染色した酸化チタン-シリカ複合体添加レーヨン繊維には、紫外線による染料の退色が認められた。しかし、染色後の繊維であっても十分な光触媒機能を有することもわかった。

#### 4. 結 論

酸化チタン-シリカ複合体添加レーヨン繊維を直接染料と反応染料を用いて染色し、紫外線に対する繊維の退色

性について調べた。

- (1) 染色した酸化チタン-シリカ複合体添加レーヨン繊維に対して、空気中にて紫外線照射を行った。その結果、直接染料、反応染料の場合とも染料の退色は全く認められず、繊維の色相は非常に安定していた。
- (2) 染色した酸化チタン-シリカ複合体添加レーヨン繊維に対して、水中で紫外線照射を行った。その結果、染料の退色は認められるものの、反応染料の方が直接染料よりも生じにくかった。特に淡い色に染色した繊維において、その差が明確であった。このことは、反応染料中のアゾ基が比較的分解されにくいことに加えて、反応染料ではセルロース分子と染料分子が共有結合しているためと考えられる。
- (3) 染色した酸化チタン-シリカ複合体添加レーヨン繊維の光触媒機能について検討した。そこで、染色した酸化チタン-シリカ複合体添加レーヨン繊維をメチレンブルー水溶液に浸漬し、水溶液中で紫外線照射した。その結果、メチレンブルー色素、染料とも退色が見られた。つまり、染色した場合においても、十分な光触媒機能を有することがわかった。

#### 文 献

1. A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, 238 (5358), 37 (1972).
2. M. Fujihira, Y. Satoh and T. Osa, *Nature*, **293**, 206-208 (1981).
3. E. Borgarello, J. Kiwi and M. Graetzel, *Nature*, **289**, 158-160 (1981).
4. Y. Koizumi and M. Taya, *Chemical Engineering*, **44**, 919-924 (1999).
5. T. Takahashi, Y. Shoji, O. Inoue, Y. Miyamoto, K. Tokuda, *Biocontrol Sci.*, **9**, 51-60 (2004).
6. T. Takahashi, T. Kondo and W. Kasai, *Sen'i-Gakkaishi*, **65**, 167-175 (2009).