

宇佐美久尚

目的別テーマ：能動的に機能する光ファイバーの開発

研究テーマ

15-4-2：薄膜コーティングによる光機能性繊維の開発

ABSTRACT

Photocatalytic nylon fiber was fabricated by depositing titanium oxide nano-particle on nylon fiber. Titanium oxide has strong photocatalytic activity to decompose organic materials nonselectively, so that surface of the fiber should be decomposed as moth holes by the titanium oxide particle. Recent research on the photocatalyst has uncovered the major intermediates for the decomposition; direct oxidation by valence band holes and indirect oxidation by photocatalytically produced hydroxyl radicals and superoxide anions. There have been reported several methods for protecting fiber materials from the oxidative intermediates, such as addition of organic scavenger of the intermediates, confinement of catalysts into porous inorganic cages or coating to segregate the catalyst from the fibers. However, safety of the scavenger and decrease of the reactivity by a wrapping effect of the catalyst surface have been concerned.

We developed a novel protective coating on nylon fiber with inorganic sheets. The coating layer was so thin that hand-feeling of the fiber surface is as smooth as the original one. Titanium oxide particles were deposited on the surface of the coating layer from a titanium oxide dispersion containing some binders. Photocatalytic reactivity of the fiber was estimated by a decomposition of methylene blue (MB). The coating and deposition processes are simple soaking, so that applicable to fibers, taffetas and knits, etc. As a prototype system the photocatalytic taffeta was immersed in aqueous MB solution and set on the inner surface of a glass vessel. Irradiation of the taffeta by 300 W Xe lamp through the pyrex vessel breached the MB solution. The surface of a fiber of the taffeta was smooth and stable against the irradiation due to the protection coating, though an ordinary naked nylon taffeta with directly deposited titanium oxide was vermiculated.

研究目的

酸化チタンは、光触媒活性が高く、安全・安定かつ資源量が豊富で安価な材料であるので、現在もっとも広く利用されている光触媒である。しかし、高分子材料や繊維材料の表面に光触媒粒子を直接担持すると、図 1 a のように繊維が酸化分解されて強度の低下や風合い変化を引き起こすため、何らかの保護策が必要となる。これまで報告されている保護策は、酸化チタン粒子を多孔質シリカゲルなどの不活性な保護層で包み込む方法が報告されているが、活性な光触媒表面が減少するとともに汚染物質の吸着や分解性生物の脱離、拡散を妨げるので光触媒活性は原理的に低下する。また、酸化チタン表面で生成した反応活性分子を犠牲的に失活させるラジカルトラップ剤を混練する方法も検討されているが、安全性と持続性の観点から代替材料の開発が望まれる。

そこで本研究では、図 1 b のようにナイロン繊維の表面に光化学的に安定な無機保護層をコーティングし、その表面に酸化チタン光触媒を担持することにより、繊維本体の光損傷を防ぎながら高活性を示す光触媒ナイロン繊維の開発を目的とした。具体的な目標として、安全で色味、風合いを損なわない繊維保護層と酸化チタン光触媒を担持した光触媒ナイロン繊維およびナイロン布およびその製作プロセス開発を試みた。

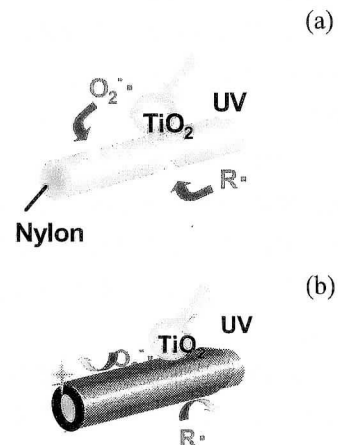


図 1 光触媒ファイバーの概念図
(a) TiO₂ を直接担持、(b) TiO₂ を無機保護層の表面に担持

5年間の研究内容と成果

光触媒で生じる活性分子からナイロン繊維を保護する被服層として、化学的に不活性な無機層コーティングを開発した。未処理ナイロン繊維の表面を走査型電子顕微鏡で観察すると、図2aのように極めて平滑な表面を持つ。珪酸系無機ポリイオンのコロ

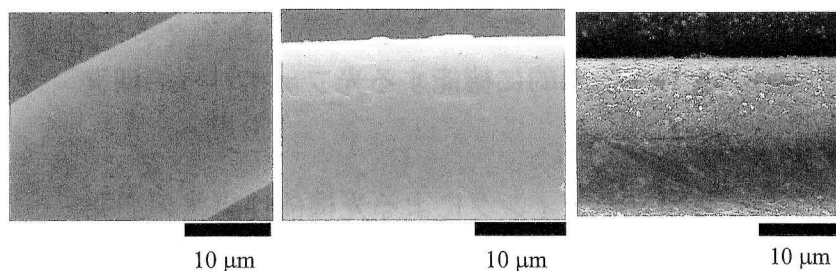


図2 光触媒ナイロン繊維の走査型電子顕微鏡観察

(a) 未処理ナイロン繊維、(b) 無機保護層でコートしたナイロン繊維、(c) 無機保護コートした表面に酸化チタン光触媒微粒子を担持したナイロン繊維

イド溶液にこのナイロン繊維を浸漬すると、これらの無機イオンがナイロン表面に強く吸着することにより安定で緻密な無機コーティング層を形成した(図2b)。この保護層の表面には μm オーダーの微細な構造が見られるが、極めて平滑であることがわかる。膜の厚さは数 μm であるので、目視ではナイロン繊維本来の色味、風合い、しなやかさを損なうことは無かった。いくつかの無機コーティング層を検討した結果、紫外線吸収能に優れた無機層をコートするとナイロン繊維の耐侯性が向上することがわかった。例えば、未処理繊維を6 W 低圧水銀灯で6時間照射すると、その引っ張り強度は未照射繊維の76%に低下したが、紫外線吸収コート層をつけると、約95%の強度を維持した。無機コート層を導入しても繊維本来の強度は変わらないことは別途確認している。

このような保護コート層つきナイロンタフタの表面に酸化チタン層を形成すると、ナノ粒子状の酸化チタンが部分的に密集して吸着した層が形成された(図2c)。観察領域のEDX分析ではチタンの信号を確認し、酸化チタン微粒子が密に吸着していることがわかった。

この酸化チタン層付きナイロンタフタの光触媒活性を、メチレンブルーの光退色実験から評価した。メチレンブルー水溶液(50 μM x 50 mL)に上記の光触媒性ナイロンタフタを浸漬してガラス容器壁面に内側から押し付け、ガラス容器の側面から300 W キセノンランプで照射した。照射時間2時間の範囲内では、メチレンブルーの吸収スペクトルは変化せず、吸光度が時間経過とともに低下した。従って分解反応が主反応と考えられ、吸光度の変化量から分解率を求めた。この分解率は時間に比例して増加し、色素自身の光励起と吸着を除いた正味の光分解量は仕込み量の30%と見積もられた。色素自身の励起による光分解と、酸化チタンや粘土への吸着を差し引いて正味の反応量を見積もると、酸化チタン光触媒層による光触媒活性は30%と見積もられた。

照射前後でナイロン繊維の表面を観察すると、保護層なしで直接励起した場合には、酸化チタン粒子の近傍が虫食いのように侵食された(図3a)。一方、無機層で被覆したナイロンでは、未照射時の構造とまったく変化が見られず、高い保護効果により酸化チタンによる酸化分解を抑制できることがわかった。本手法は、化学的に不活性な無機保護層でコートし、その表面に酸化チタン微粒子状触媒を担持したナイロン繊維、およびナイロン布を作製できることから、衣服、カーペット、カーテン、内装材など多様な繊維製品への展開が期待できる。

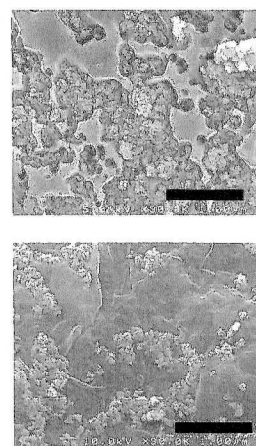


図3 酸化チタン担持ナイロン繊維の光劣化 (a) 保護層なしで直接担持 (b) 無機保護層の上に担持 (300 W キセノンランプを水中で6時間照射後。スケールバーは1 μm)