光触媒消臭繊維「セルフクリア®」

Photocatalytic Deodorant Fiber “SELF CLEAR®”

渡 辺 義 弘

1. はじめに

臭気に関連する繊維としては、抗菌・防臭繊維、消臭繊維がある。抗菌・防臭繊維は人体の皮膚常在菌の増殖を抑制することによって常在菌による汗中の尿素からのアンモニアの発生を防止する、つまり、臭気の発生を抑えるものである。一方、消臭繊維は臭気成分を吸着などによって除去する脱臭作用も含め、分解、酸化などの化学的作用あるいは物理的作用で臭気を除去又は緩和するものと考えられ¹⁾、消臭繊維および消臭加工についての優れた総説^{2,3)}もいくつか示されている。また、消臭性能の評価方法⁴⁾も文献に見られる。

木村らによると、消臭の手段は以下の4つに分類される(表1)。すなわち、(1)感覚的消臭、(2)物理的消臭、(3)生物的消臭、(4)化学的消臭、である。また、繊維の消臭加工方法は、(1)繊維の原綿段階で消臭機能を付与する方法(消臭材料の練り込みなど)と、(2)糸、生地などに後加工する方法、の2つに大別され、各種加工方法については特許マップ⁵⁾として詳細にまとめられている。

このように消臭繊維については既に多くの文献があり、実際の製品も数多く市販されているが、ここでは物理的および化学的消臭を応用して原綿段階で消臭機能を付与した光触媒消臭繊維「セルフクリア®」について紹介する。

2. 光触媒機構と「セルフクリア®」の繊維構造

光触媒反応は、太陽光などのエネルギーを吸収してスーパーオキシドアニオン($\cdot O_2^-$)とヒドロキシラジカル($\cdot OH$)を生成し、これらが各種悪臭

表1 消臭機構の種類

感覚的消臭	強い芳香により不快臭を感じなくさせる。植物抽出成分が使われることが多い。
物理的消臭	活性炭、ゼオライトなど吸着剤が持つ細孔に悪臭分子を閉じ込める。飽和に達すると逆に高濃度の悪臭分子が出てきてしまうことがある。
生物的消臭	微生物の代謝作用によって悪臭を分離する。繊維に応用した例はない。
化学的消臭	悪臭成分と化学反応することによって臭いを除去する。 ①中和反応：酸性臭に対してアミノ基などのアルカリ性基、アルカリ臭に対してスルホン酸基、カルボキシル基など酸性基を持った化合物を用いる。 ②中和以外の化学反応：イオン結合以外の反応を利用する。金属塩や金属錯体が悪臭分子と配位結合を形成することなどを利用する。 ③光触媒：光触媒により発生した活性酸素が悪臭分子と反応する。抗菌性や防汚性も発現するが、一方で繊維分子鎖が切断されることも起こりうる。 ④生体模倣反応：酵素の活性中心を人工の類似化合物でエミュレートさせる。金属フタロシアニンが知られている。

図1 光触媒反応機構

成分、細菌などに作用して分解する作用であり(図1)、この機能を有する材料としては酸化チタンなどが知られている⁶⁾。光触媒機能を利用した消臭繊維は既に酸化チタンを中心とする材料を各種繊維に付与したものが各社から市販されている。

最近になって、アクリル繊維に特殊な酸化チタン系材料を繊維内部に付与した光触媒消臭繊維「セルフクリア®」

YOSHIHIRO WATANABE
日本エクスラン工業株式会社 研究所
主席研究員
〒704-8510 岡山市金岡東町 3-3-1
Tel: 086-942-9830 Fax: 086-942-9855
E-mail: watanabe@exlan.co.jp
〈専門〉機能繊維の開発

図2 各種繊維の酸素透過係数

を開発した。「セルフクリア®」では一般的に使用されている酸化チタンに比べ1/10以下の粒子径である平均15 nmの超微粒子光触媒酸化チタンを含有させている。原理的には更に粒子径の小さい超微粒子光触媒酸化チタンを含有させることが出来ればより消臭性能は良好となるが、実際には繊維中での超微粒子光触媒酸化チタンの二次凝集が生産における大きな課題となるためこのレベルに止めている。

アクリル繊維は一般的にガスバリア性⁷⁾に優れており(図2)、光触媒酸化チタンをアクリル繊維中に含有させただけではその光触媒反応を充分に利用することは出来ない。

そこで、「セルフクリア®」ではアクリル繊維自体にナノサイズの表面連通細孔構造(図3)を導入、通常のアクリ

ル繊維の10倍(約30m²/g)近い細孔表面積、すなわち、物理吸着面積を持たせている。尚、アクリル繊維への細孔導入は技術的には表面積として100m²/gも可能であるが、紡績、染色などの繊維加工性からこのレベルに止めている。

「セルフクリア®」はこうした多孔層と超微粒子光触媒酸化チタンを含有させた緻密層を交互に配列した多層構造を採用している(図4)。臭気成分は先ず繊維の細孔内に物理吸着され、そこに存在する超微粒子光触媒酸化チタンによって分解される。この多孔構造と超微粒子光触媒酸化チタンの組合せによる相乗効果で、「セルフクリア®」は一般の光触媒材料による消臭繊維に比べ著しく高い消臭効果を示す。

また、光触媒材料から発生するラジカルは繊維の基材そのものや後加工の場合のバインダーに対しても影響を及ぼすため、繊維強度の低下や材料の脱落といった機能劣化を引き起こすが、各種繊維の中でも最も良好な耐候性(図5)

図3 「多孔性アクリル繊維」の断面構造

図4 「セルフクリア®」消臭の仕組み

図5 各種繊維の耐候堅牢性

を持つアクリル繊維[®]を基材として用いることにより、「セルフクリア[®]」は優れた機能安定性を有している。

3. 「セルフクリア[®]」の消臭性能

3.1 消臭性能の試験方法

1gの試料を3Lテドラーバッグに入れて密封し、その中に所定濃度の臭気成分を1.5L注入し、紫外線強度0.25mW/cm²の光を所定時間照射し、その時のテドラーバッグ内の臭気成分濃度をガス検知管で測定した。

3.2 臭気成分の吸放出挙動

「セルフクリア[®]」と汎用アクリル繊維、羊毛、木綿について臭気成分ホルムアルデヒドを用い、その吸放出挙動を評価した。具体的には紫外線照射下において吸着挙動を評価した後、テドラーバッグ内を脱気、フレッシュエアを充填した後、紫外線非照射下で雰囲気温度を上昇させ放出挙動を評価した。その結果、汎用アクリル繊維、羊毛、木綿については雰囲気温度の上昇により臭気成分の放出が認められたが、「セルフクリア[®]」では臭気成分の放出が認められず、光触媒反応により臭気成分が分解されていることが分かる(図6)。

図6 「セルフクリア[®]」の吸放出挙動

3.3 臭気成分の分解挙動

更に「セルフクリア[®]」と「セルフクリア[®]」で用いる

超微粒子光触媒酸化チタンについて臭気成分アセトアルデヒドを用い、臭気成分の分解挙動を評価した。具体的には紫外線照射下においてアセトアルデヒド、及びその分解物として発生する二酸化炭素の濃度を評価した。その結果、アセトアルデヒド濃度が低下するとともに二酸化炭素濃度が増加していること、「セルフクリア[®]」のこうした挙動が「セルフクリア[®]」で用いる超微粒子光触媒酸化チタンの挙動と酷似していること、から、「セルフクリア[®]」では光触媒反応を有効に利用出来ていることが分かる(図7)。

図7 「セルフクリア[®]」の分解挙動

3.4 光触媒有効利用率

次に「セルフクリア[®]」の光触媒有効利用率を求めた。具体的には「セルフクリア[®]」と「セルフクリア[®]」に含まれる超微粒子光触媒酸化チタン(超微粒子光触媒酸化チタンの量は「セルフクリア[®]」の含有量に合わせている)の各臭気成分に対する消臭速度から次式により算出した。

光触媒有効利用率＝

$$\frac{\text{「セルフクリア[®]」消臭速度} - \text{空試験消臭速度}}{\text{超微粒子光触媒酸化チタン消臭速度} - \text{空試験消臭速度}}$$

各臭気成分についての光触媒有効利用率を図8に示すが、「セルフクリア[®]」は様々な臭気成分に対し優れた光触媒有効利用率を有している。尚、臭気成分により光触媒有効利用率に差があるが、これは「セルフクリア[®]」の基材であるアクリル繊維に対する各臭気成分の化学的親和性が超微粒子光触媒酸化チタンのそれと異なるためと思われる。

図8 「セルフクリア[®]」の光触媒有効利用率

3.5 繰り返し消臭性能

臭気成分アセトアルデヒドを用い、「セルフクリア[®]」の繰り返し消臭性能を評価した。具体的には同一試料を用い、(1)臭気成分注入⇒(2)紫外線照射⇒(3)残留ガス濃度測定⇒(4)脱気、を5回繰り返した。その結果を図9に示すが、「セルフクリア[®]」の消臭性能は繰り返しにより低

図9 「セルフクリア®」の繰り返し消臭性能

下していないことが分かる。

3.6 「セルフクリア®」の消臭性能

「セルフクリア®」の各臭気成分に対する消臭性能を図10に示す。「セルフクリア®」は代表的悪臭成分であるアセトアルデヒド、トリメチルアミン、硫化水素、酢酸、アンモニアのいずれに対しても優れた消臭性能を示すことが分かる。

また、「セルフクリア®」は従来物理吸着以外の化学的方法では除去が困難であったBTX(ベンゼン、トルエン、キシレン)についても図11に示すように良好な除去効果を有し、繊維構造にナノサイズの表面連通細孔構造を導入したことによる物理吸着と光触媒反応による相乗効果が発現していることを示唆している。

3.7 「セルフクリア®」の汚れ分解性能

一般に光触媒材料は有害化学物質、悪臭、そして雑菌などの有機物を分解することで、消臭、防汚、浄化、抗菌などの機能を発現すると考えられている⁹⁾。

衣類等に付着する汚れの中でも、特に体から出る皮脂汚れは繊維内部にまで入り込み洗濯しても落ちないやっかいな汚れである。そこで、「セルフクリア®」の汚れ分解性能を評価した。具体的には「セルフクリア®」編地と汎用アクリル編地を準備し、卵1個/サラダ油0.1L/純水1Lの混合液中に浸漬、脱水・乾燥し試料とした。各試料に紫外線強度0.25mW/cm²の光を所定時間照射し、その後、たんぱく質指示薬ニンヒドリン液を噴霧した。たんぱく質が

図中記号 ●セルフクリア、×汎用アクリル

図11 「セルフクリア®」の消臭性能(2)

残留しているとニンヒドリン液は紫色を呈する。評価結果を図12に示すが、「セルフクリア®」編地は紫外線照射時間の増加に伴いニンヒドリン呈色が薄くなっていることから皮脂汚れ等の汚れに対しても優れた分解性能を持つことが分かる。

また、光触媒材料はじゅうぶんな光源があれば水質浄化にも効果があると言われている。そこで、「セルフクリア®」の水中での汚れ分解性能を評価した。具体的には「セルフクリア®」編地と汎用アクリル編地を準備し、濃度1mg/Lのメチレンブルー水溶液中に液面から3cmの深さとなるよう浸漬し、浸漬状態のまま水面の紫外線強度が0.5mW/cm²となるよう距離を調整した光を所定時間照射、試料編地を取出し、脱水・乾燥した。評価結果を図13に示すが、「セルフクリア®」編地を浸漬したメチレンブルー水溶液は紫外線照射時間の増加に伴い水溶液は透明となりその結果として編地の着色も薄くなったことから水質浄化に対しても効果を期待出来る。

4. 応 用

このように多様な臭気成分に対し優れた消臭性能を示す「セルフクリア®」は、カーペット、マットといった敷物を中心に生活環境のさまざまなシーンでの活躍が期待されている。

衣料：一般衣料、スポーツ衣料、ユニフォーム、その他衣料品(マフラー、手袋等)

インテリア：寝装品、ホームファッション

生活資材：スリッパ、布巾、タオル、テーブルクロス

資材その他：業務/家庭用フィルター、自動車内装品、医療/介護用品、壁紙

図中記号 ●セルフクリア、×汎用アクリル、▲A社消臭繊維、■B社消臭繊維

図10 「セルフクリア®」の消臭性能(1)

汎用アクリル編地

「セルフクリア®」編地

図12 「セルフクリア®」の汚れ分解性能(1)

汎用アクリル編地

「セルフクリア®」編地

図13 「セルフクリア®」の汚れ分解性能(2)

引用文献

- 1) 「繊維の百科事典」、p418、織研新聞社(2002).
「芳香・消臭・脱臭剤の自主基準」、芳香消臭脱臭剤協議会(2003)、など
- 2) 今西修三；繊維製品消費科学、43(10)、632-642(2002).
- 3) 木村睦；加工技術、38(4)、235-239(2003).
- 4) 繊維評価技術協議会；加工技術、38(4)、244-248、249-251、252-256(2003).
- 5) 特許庁編；特許マップシリーズ「機能性繊維加工」、発明協会(2000).
- 6) 「光触媒 基礎・材料開発・応用」、NTS 出版(2005) など
- 7) Polymer handbook 4th Edition, John Wiley & Sons, Inc. (1999).
- 8) 川上 博；繊維学会誌、33(T-515)、(1977).
M. Fels; J. Text. Inst., 51, 648(1960).
- 9) 宮崎孝司；加工技術、37(2)、85-89(2002).