

## 1. はじめに

近年、シックハウスの原因物質となる揮発性有機化合物、大気汚染に伴う微小粒子状物質(PM2.5)、空気中に浮遊するウイルスや菌など、空気汚染がしばしば問題になっている。揮発性有機化合物は、シックハウス(室内空気汚染)の原因物質として知られている。空気中の浮遊菌である真菌は、アレルギー症の原因物質として、その増加が問題となっている。微小粒子状物質(PM2.5)は、吸器系などの健康への影響が懸念されるようになっている。新型コロナ・ウイルスの感染も、非常に大きな社会問題となっている。このように、現代社会では空気汚染の浄化が急務となっている。

光触媒酸化チタンは、21世紀を代表する日本発の環境浄化の先端素材として非常に着目されている。光触媒酸化チタンは、表面活性種の働きによる強い酸化作用によって、ガス分解、抗菌、防汚などの様々な多機能が有効に発現する。また、その機能は触媒であるために、半永久的に持続できるという大きな利点もある。本研究では、光触媒酸化チタンを利用し、吸着/分解性に優れたフィルターに適する高機能性繊維を開発することにある。

## 2. 概要

光触媒酸化チタンは、その粒子の表面にターゲットとなる有機物が接触しない限り、その機能を発現することはできない。但し、酸化チタン自体には吸着性が全く無いため、光触媒機能を発現する効率は高いとは言えない。一方、活性炭などの多孔質物質は、その吸着性は非常に高い。但し、空孔に吸着された物質が詰まってくるため、吸着性が次第に低下する。いわゆる「吸着材寿命」であり、定期的な交換が必要となる。吸着材にとっては、この吸着寿命の改善は非常に重要な課題となっている。

レーヨン繊維は比表面積が大きく吸湿・吸水性にも優れることから、合成繊維に比べて吸着性に優れる。さらにレーヨン繊維の表面を多孔化し、その細孔内部に酸化チタン粒子を内包させることを発案した(図1)。つまり、多孔質の高い吸着性を生かして光触媒機能の発現する効率を高め、吸着/分解性に優れたフィルターに適する高機能性繊維を開発することにした。得られた繊維に対して、色素分解や消臭性について検討した。

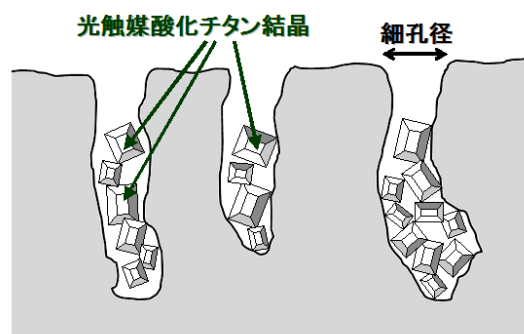


図1 繊維表面の細孔内部に光触媒物質が包埋された繊維表面の断面の模式図

## 3. 研究成果および今後の課題

繊維内部の多孔化とセルラーゼによる表面処理を組み合わせることによって、レーヨン繊維の表面に非常に多数の筋や凹凸が現われるようになった。そのイメージを図2に示す。得られた繊維の吸着性について、メチレンブルー色素を用いて評価したところ、優れた色素吸着性が確認できた。また、アンモニアガスを用いての消臭テ

	セルラーゼ処理の前	セルラーゼ処理の後
レーヨン繊維	繊維表面は平滑	繊維表面は少し粗面化
多孔質	繊維表面は平滑	繊維表面には多数の筋や凹凸が露出

図2 セルラーゼ処理によるレーヨン繊維の形状変化のイメージ

ストを行ったところ、消臭性にも高い効果があることが明らかになった。

さらに、得られた繊維表面に存在する空孔内部に、高压高温含浸によって光触媒酸化チタンを結晶化させた。その結果、多孔質の繊維の持つ吸着性を生かされ、光触媒効果が高まることも可能となった。以下に、それらの具体的な研究成果について述べる。

### 3.1 セルラーゼ表面処理による多孔レーヨン繊維の比表面積の変化 (BET 法による比表面積の測定)

得られたレーヨン繊維の粗面化状態を定量的に調べるため、ガス吸着法による比表面積と細孔容積の測定を行った (BET 法)。その結果を表 1 に示す。その結果、多孔レーヨン繊維、レギュラーレーヨン繊維の場合とも、繊維の比表面積がセルラーゼ処理によって大きくなっている。

表 1 セルラーゼ処理によるレーヨン繊維の比表面積と細孔容積

		セルラーゼ処理	
		処理前	処理後
多孔レーヨン繊維	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	2.15	10.24
	細孔容積 (cm <sup>3</sup> /g)	0.002	0.008
レギュラーレーヨン繊維	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	2.98	5.78
	細孔容積 (cm <sup>3</sup> /g)	0.002	0.004

また、セルラーゼ処理によって、繊維の細孔容積も大きくなっていることがわかった。特に、多孔レーヨン繊維では、レギュラーレーヨン繊維に比べて、より大きくなることもわかった。

次に、窒素ガス吸着データからDFT法により求めた繊維表面の細孔径分布を図3に示す。この図より、直径約16Åを中心とした細孔が多く存在することがわかる。また、直径25~38Å程度の細孔も多く存在していることもわかる。セルラーゼ処理によって、両繊維の場合とも広い細孔径の範囲で細孔が多く存在している。そのような傾向は、多孔レーヨン繊維の場合がより顕著であることもわかった。

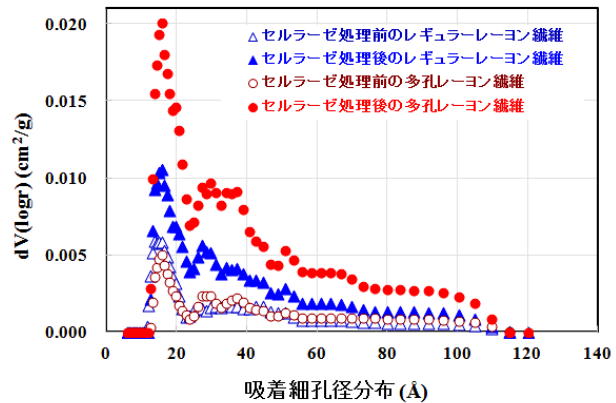


図 3 DFT 法により求めた繊維表面の細孔径分布

### 3.2 引張試験による多孔レーヨン繊維の力学物性の測定 (引張速度 10%/min による物性評価)

得られた繊維を実使用する場合、その力学物性も重要となる。そこで、引張試験機を用いて、多孔レーヨン繊維の力学物性を調べた (図 4)。セルラーゼ処理を行った多孔レーヨン繊維の破断強度は 1.62cN/dTex であり、破断伸度は 20.6%であった。

力学物性の結果を統計的に検証すべく、スチューデントの t-検定 (対応のない検定) を実施した。その結果、セルラーゼ処理を行っていないレギュラーレーヨンと多孔レーヨンには、P値は破断強度、破断伸度とも 0.05 以下であり、繊維物性に有意差が認められた。一方、セルラーゼ処理を行った場合では、破断強度には有意差が全く認められなかった。多孔化されても破断強度に差がないことが統計的にも証明された。つまり、セルラーゼ処

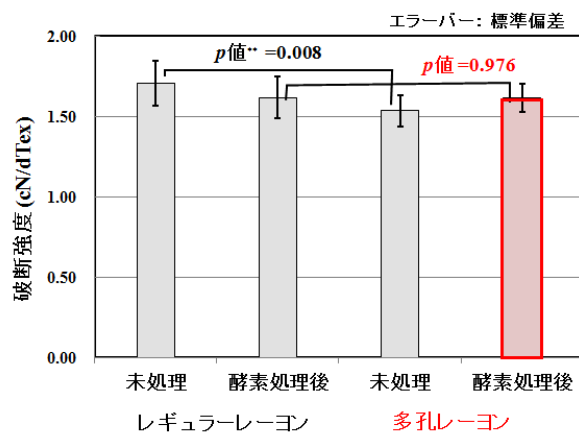


図 4 多孔レーヨン繊維の破断強度 (引張速度 10%/min による物性評価)

理を行った多孔レーヨン繊維では、破断強度には有意差が認められないことがわかった。これらのことから、本研究で得られた繊維は、実用的に十分な力学物性を有していることが明らかとなった。

### 3.3 アンモニアガスを用いた多孔レーヨン繊維の消臭テスト (通常方法よりも、サンプル量を1/10に減量した評価方法による)

多孔レーヨン繊維に対して、アンモニアガスによる消臭テストを行った(表 2)。その結果、セルラーゼ処理を行った繊維は、セルラーゼ処理を行わなかった繊維に比べて消臭性は高く、臭気残存率が小さく現われた。また、光触媒酸化チタンアナターゼゾルを高圧含浸した繊維では、含浸していない繊維に比べて消臭性が高いことも確かめられた。これらの傾向は、長時間になるほど顕著であり、5日後、7日後にはより明確となった。このことから、繊維表面の空孔内部に光触媒酸化チタンを結晶化させることは、消臭性の向上に非常に有効であることがわかった。

表 2 多孔レーヨン繊維のアンモニアガスに対する消臭テスト (初期濃度: 80±2 ppm)

	酸化チタンの 高圧含浸	臭気残存率 (%)							
		経過時間 (hr.)							
		10分後	3時間後	6時間後	24時間後	2日後	3日後	5日後	7日後
セルラーゼ処理前 の多孔レーヨン	含浸前	81.5	72.6	65.3	36.3	22.6	15.0	5.6	3.6
	含浸後	82.8	69.3	66.0	32.6	18.9	10.8	1.1	0.0
セルラーゼ処理後 の多孔レーヨン	含浸前	74.3	38.0	24.1	4.3	1.7	7.8	3.8	1.6
	含浸後	79.5	61.1	50.2	19.3	11.2	6.2	0.6	0.0
空バッグ		95.0	91.7	91.7	67.0	50.5	44.8	23.7	14.2

5.0 L のテドラーバッグに 3.0 L のアンモニアガスを注入。サンプル量: 0.1g  
(ガス体積 / サンプル重量 = 30.0 L/g)

### 3.4 多孔レーヨン繊維に対する臭気の吸着/分解の確認実験 (飽和臭気に対する吸着と、その後の加熱による放臭)

光触媒アナターゼゾルを高圧含浸した多孔レーヨン繊維に対して、アンモニア臭気の吸着/分解に関する確認実験を行った。その結果、多孔レーヨン繊維はレギュラーレーヨン繊維よりも臭気を吸着しやすく、またセルラーゼ処理した繊維は処理しなかった繊維よりも吸着しやすいことがわかった。

光触媒アナターゼゾルを高圧含浸した繊維は、含浸していない繊維よりも、初期の時間帯においては吸着性が劣ることもわかった。しかし、長時間になればなるほど、光触媒アナターゼゾルを高圧含浸したものでは放臭濃度が低下するようになり、5日後、7日後では非常に高いレベルで臭気分子を分解し得ることも判明した。

### 3.5 セミプラントによるセルラーゼ処理と高圧含浸実験 (外部機関施設を使用したスケールアップ実験)

フィルター試作の前段階として、外部機関施設を使用し、セミプラントによる多孔レーヨン繊維のセルラーゼ処理、高圧含浸の実験を実施した。その結果、全くトラブルなく予定通りの実験を行うことができた。浴比を小さくすることも、可能性が高いことがわかった。このことは、製造コストのダウンにつながることを示唆している。繊維に対する機能性評価についても、概ね良好であった。

作製した多孔レーヨン繊維を用いて、ニードルパンチ不織布を成形した(図 5)。今後、エアースンプラーによるフィルター除去による捕集実験などを行うとともに、工業化プロセスへの展開も検討する。

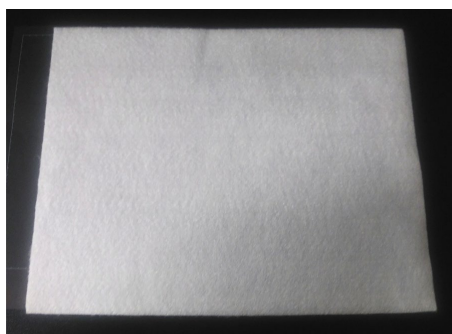


図5 作製した多孔レーヨン繊維のニードルパンチ不織布 (100g/m<sup>2</sup>)

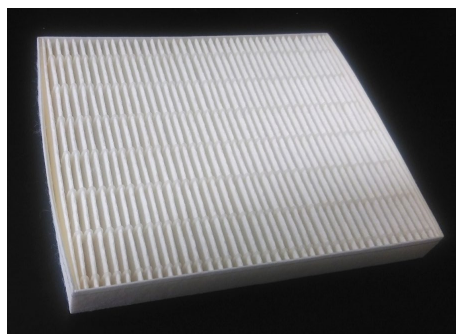


図6 HEPA 相当フィルター (山ピッチ 5mm)

#### 4. おわりに

本研究によって、得られた繊維には吸着性が大幅に増し、光触媒機能が高まることを見出した。さらに、繊維表面の細孔径を制御することによって、吸着し分解する有機物質を特定して選択できる可能性もある。また、使用する光触媒物質の量も大幅に削減でき、低コスト化する可能性もある。

既に特許出願を行っており、今後の実用化の検討にも十分に期待が持てる。

#### 5. 本研究の今後の計画

本研究の技術を用いて得られた高機能性繊維の用途としては、空気清浄のための HEPA フィルターなどが考えられる (図 6)。得られた繊維を用いて、様々な不織布・メンブレンなどのフィルターサンプル類を作製する。フィルター性能のテストとして、エアサンプラー(ろ過法)を用いての清浄効果や浮遊菌に対する抗菌試験を行う。また、光触媒機能によるフィルターの破損、触媒効率の低下、背圧上昇によるフィルター短寿命化などについても検証を行う。そして、工業化プロセスへの展開を進めることとする。

#### 6. その他

##### (1) 出願特許(タイトル・出願番号・発明者・特許権者など)

再生セルロース繊維、その製造方法及びそれを含む繊維構造物 ・ 特願 2019-198741 号 ・ 国立大学法人島根大学、ダイワボウホールディングス(株)、ダイワボウレーヨン(株)

##### (2) 投稿論文(タイトル・学会名等)

Improving the adsorption performance and surface roughening of rayon fibers via enzymatic treatment with cellulose, *Textile Research Journal* (USA), submitted.

##### (3) 本研究会の参加企業・団体名

ダイワボウホールディングス(株)、ダイワボウレーヨン(株)



競輪の補助事業

この事業は、競輪の補助を受けて実施しました。

<https://www.jka-cycle.jp/>