



羊毛繊維の抗菌加工の開発

Development of Antibacterial Processing Technology of Wool Fiber

岡部孝之¹、治部亘記¹、大森英城¹、田先慶多¹、村井美保²、行木啓記²、村井崇章²
K. Tasaki, H. Omori, K. Kouki, T. Okabe, M. Murai, H. Nameki, T. Murai

¹日本毛織株式会社、²あいち産業科学技術総合センター
The Japan Wool Textile Co., Ltd.
Aichi Center for Industry and Science Technology

1. 測定実施日

2014 年 11 月 11 日 10 時 – 18 時 00 分 (2 シフト) , BL8S3
2014 年 12 月 16 日 10 時 – 18 時 00 分 (2 シフト) , BL5S2
2015 年 02 月 4 日 10 時 – 18 時 00 分 (2 シフト) , BL6N1
2015 年 02 月 12 日 10 時 – 18 時 00 分 (2 シフト) , BL6N1

2. 概要

銀ゼオライトを用いた羊毛繊維への抗菌加工について、抗菌効果の洗濯耐久性を考慮した加工条件における抗菌性の評価をするとともに Ag-L XANES スペクトル (BL6N1) により羊毛繊維と銀の結合状態を分析し、抗菌特性との関係について考察した。

洗濯耐久性を考慮した加工条件として、銀ゼオライト溶液中 80 で 100 分処理する吸尽法⁽¹⁾と固着剤併用の Pad 法⁽²⁾を用いたが、どちらも抗菌効果は得られず、銀の結合状態は Ag₂S であった。

また、銀化合物と亜鉛化合物の併用による抗菌効果への影響と亜鉛の結合状態の関係を Zn-K XAFS スペクトル (BL5S2) により測定した

さらに、S-K XANES スペクトルにより試料中の硫黄の結合状態を調べ、羊毛繊維の改質状態を確認したほか、銀の吸着部位の結晶構造を X 線回折法で測定した。

3. 背景と研究目的

銀系抗菌剤は、安全で抗菌性能が高く、広く応用されている。しかし、羊毛繊維には銀系抗菌剤の効果が特異的に発揮されないため、適用されていない。その原因として、銀が羊毛繊維の分子構造に存在するジスルフィド基 (-S-S-) と強固に結合することで細菌への作用が妨げられると考えられている⁽³⁾。筆者らは、羊毛繊維への銀の結

合状態と抗菌性との関係を明らかにするため、2013年度後期あいちシンクロトン光センター成果公開無償利用事業に応募した。その中で、XAFS スペクトルにより羊毛繊維と銀の結合状態を分析し、羊毛の改質による銀の結合状態の変化と抗菌特性との関係について調査した。その結果、 Ag_2S と類似の結合状態になると抗菌性が発揮され無いのに対して、羊毛改質により酸素と結合した Ag_2SO_4 や Ag_2O と類似の結合状態、または Ag Metal の状態で多く吸着させると抗菌性が発揮されることが確認できた。

今回は、前回の銀ゼオライトを用いた Pad 法での加工を展開し、銀ゼオライトを用いて洗濯耐久性を考慮した加工条件(固着剤併用での Pad 法または吸尽法)での加工を行い、その抗菌効果と銀の結合状態を調べるとともに結晶構造、銀の吸着部位の検証を行うことで、抗菌作用を発現するための羊毛繊維への銀の吸着機構を明確にすることを試みた。また、羊毛中の硫黄の結合状態について分析の実施の可能性を調べ、今後の羊毛研究につなげることを試みた。さらに、銀併用による亜鉛化合物の抗菌効果の発現について亜鉛の結合状態を分析することで亜鉛と銀の相乗効果を目的とした相互作用と抗菌効果の関係を考察することを試みた。

4. 実験内容と結果

4-1. 銀ゼオライトおよび固着剤について

銀ゼオライトは市販の水分散液を用いた。提供元の情報⁽⁴⁾より、固形分率は約20%、平均粒径 $0.7 \mu\text{m}$ 、ゼオライトの孔径 $3\sim 10 \text{ \AA}$ 、分散液中の銀含有量は約3000 ppm である。

また、固着剤としては市販のアクリル樹脂系固着剤(SZ)とシリコン系固着剤(200L)の水分散液を適量添加して用いた。

4-2. 羊毛の改質について

羊毛の改質は、羊毛の分子構造中のシスチン結合(-S-S-)を酸化させてシスチンオキシド(-S-O_x)に変えるために行うもので、今回はブンテ塩の生成を伴うモノ過硫酸法(改質1)とブンテ塩の生成を伴わないリン化合物法(改質2)の2通りを用いたが、前回の実験の結果、リン化合物法で良好な抗菌効果が得られたため、今回は主に改質2に絞って行った。

4-3. 銀ゼオライト粉末の XANES(Ag-L)分析

銀ゼオライト分散液を濃縮して分離した銀ゼオライト粉末の銀結合状態を BL6N1にて XANES(Ag-L)測定をおこなった(図1 (2回測定))。3350 eV あたりからのス

ペクトルの立ち上がり形状および XANES スペクトルの形状から、銀の結合状態は、AgCl、Ag₂O および Ag Metal の混合した状態と判断できた。

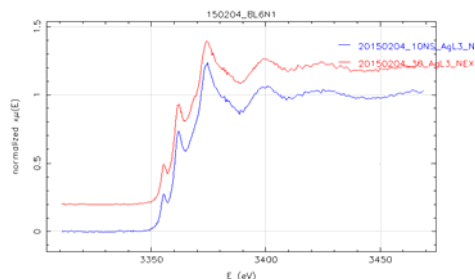


図 1. 銀ゼオライト粉末の Ag-L XANES スペクトル

4-4. 羊毛試料の XANES (S-K) 分析

銀吸着加工後の抗菌効果の得られなかった羊毛試料の未改質・改質 1・改質 2 について、BL6N1 にて XANES (S-K) スペクトルを測定し、硫黄の結合状態を分析した。

最初に参照として測定した既知物質 (Ag₂S、Ag₂SO₄、シスチン (-S-S-)、システイン (C-SH)) の XAFS スペクトルを図 2~5 に示す。

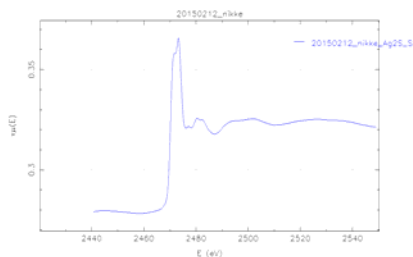


図 2. Ag₂S の S-K XANES スペクトル

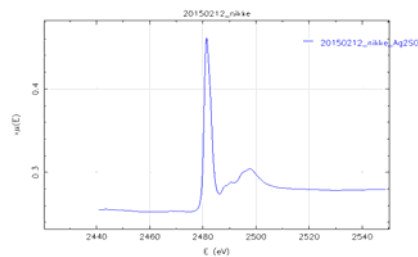


図 3. Ag₂SO₄ の S-K XANES スペクトル

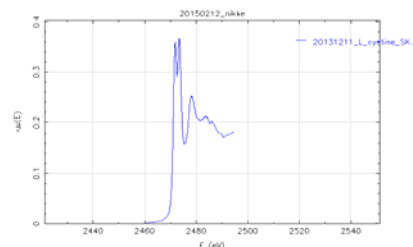


図 4. シスチンの S-K XANES スペクトル

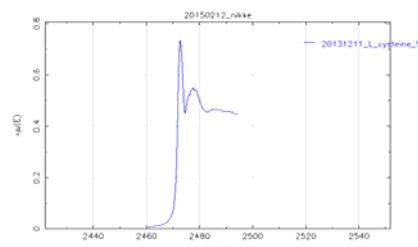


図 5. システインの S-K XANES スペクトル

図 2~5 より、それぞれ以下のことが分かった。

2473eV 付近のショルダー付シングルシャープピークは Ag₂S 及び 2481eV 付近のブリードピークは Ag₂S による。 2481eV 付近のシャープなシングルピークおよび 2498eV 付近のブリードピークは SO₄ による。 2473eV 付近のダブルシャープピークは -S-S- を示す。

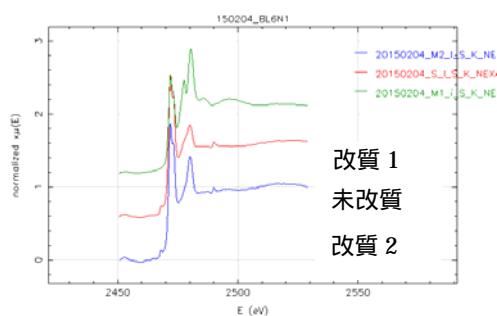


図 6. 銀付着羊毛試料の XANES (S-K) スペクトル

2478eV 付近のブリードピークは C-S による。

ここで、試料の XANES (S-K) 結果を図 6 に示す。未改質・改質 1・改質 2 とも、S-S は Ag_2S に変わっているのがわかる。また、2480eV 付近のピーク形状から、改質 1 と改質 2 は未改質に比べて SO_4 が多く形成されており、改質によって S-S が酸化されて SO になっていること、また、未改質と改質 1 は改質 2 に比べて若干 C-S の結合が多いことがわかり、前回の実験での FT-IR やラマン分光分析による改質状態の解析結果が裏付けられた。

4-5. 加工方法と洗濯耐久性試験方法

加工は、銀加工剤を所定濃度に希釈した加工液に浸漬させ、50%の絞り率で絞って乾燥する Pad 法と、同じく加工液に浸漬した状態で 80 100 分間処理し、水ですすいで乾燥させる吸尽法の 2 種類を用いた。

洗濯耐久性試験方法は、20 の水で 10 分すすぎを 5 回繰り返して乾燥し、洗濯後の試料とした。

4-6. 洗濯耐久性を考慮しない銀吸着加工における抗菌効果

前回行った固着剤なしの Pad 法での抗菌等測定結果を表 1 に、BL6N1 XANES (Ag-L)での測定結果をおよび図 7 に示す。

表 1. 洗濯耐久性を考慮しない銀付着加工の抗菌効果

試料	前回 1	前回 2	前回 3	前回 4	前回 5
羊毛改質	なし	改質 2	なし	改質 1	改質 2
加工条件	Pad 法	Pad 法	Pad 法	Pad 法	Pad 法
加工液濃度	4%	4%	6%	6%	6%
固着剤	なし	なし	なし	なし	なし
銀吸着量 (ppm)	66	61	108	111	107
抗菌性	×			×	
XANES による銀の結合状態	Ag 含有量低 く分析不可	Ag 含有量低 く分析不可	Ag Metal	Ag_2S	Ag Metal Ag_2SO_4

6%sol.の Pad 法加工により、改質 2 と未改質は抗菌性が得られ、そのときの銀結合状態はおもに Ag Metal であり、Ag Metal の状態で結合することで抗菌性が得られると結論付けられた。そこで、6%sol.での未改質と改質 2 の加工試料について洗濯 5 回を行い、抗菌性などを測定した結果を表 2 に示す。

洗濯により銀付着量が半分程度まで脱落し、抗菌効果は得られなくなった。またこのときの銀結合状態については Ag 濃度が低く XANES の測定ができなかった。

表2. 洗濯耐久性を考慮しない銀付着加工の抗菌効果（洗濯5回後）

試料	1	2
羊毛改質	なし	改質2
加工条件	Pad法	Pad法
加工液濃度	6%	6%
固着剤	なし	なし
洗濯	5回	5回
銀吸着量 (ppm)	48	59
抗菌性	×	×
XANESによる銀の結合状態	Ag含有量低く分析不可	Ag含有量低く分析不可

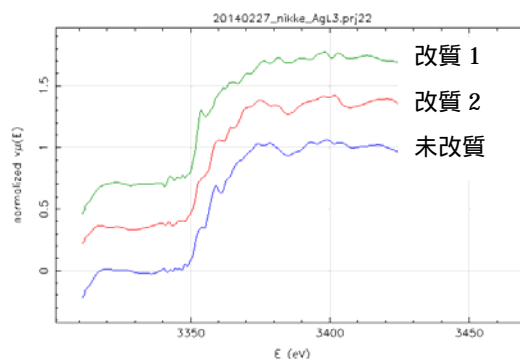


図7. 洗濯耐久性を考慮しない銀ゼオライト付着羊毛試料の XANES (Ag-L) スペクトル

4-7. 洗濯耐久性を考慮した銀吸着加工における抗菌効果と XANES (Ag-L) 分析

4-7-1. 固着剤併用 Pad 法による銀吸着加工

固着剤 SZ⁽⁵⁾併用 Pad 法による銀吸着加工試料の洗濯前および洗濯5回後の抗菌性等測定結果を表3, 4に示す。

表3. 洗濯耐久性を考慮した銀付着加工の抗菌効果（加工液：6%sol. 固着剤：SZ）

試料	3	4	5	6
羊毛改質	なし	改質2	なし	改質2
加工条件	Pad法	Pad法	Pad法	Pad法
加工液濃度	6%	6%	6%	6%
固着剤	SZ	SZ	SZ	SZ
洗濯	なし	なし	5回	5回
銀吸着量 (ppm)	82	112	81	89
抗菌性	×	×	×	×
XANESによる銀の結合状態	Ag含有量低く分析不可	Ag含有量低く分析不可	Ag含有量低く分析不可	Ag含有量低く分析不可

表 4. 洗濯耐久性を考慮した銀付着加工の抗菌効果（加工液：8%sol. 固着剤：SZ）

試料	7	8	9	10
羊毛改質	なし	改質 2	なし	改質 2
加工条件	Pad 法	Pad 法	Pad 法	Pad 法
加工液濃度	8%	8%	8%	8%
固着剤	SZ	SZ	SZ	SZ
洗濯	なし	なし	5 回	5 回
銀吸着量 (ppm)	159	197	155	150
抗菌性	×	×	×	×
XANES による銀の結合状態	Ag ₂ SO ₄ Ag Metal	AgCl Ag ₂ S	解析不可	AgCl Ag Metal

固着剤 SZ を使用した場合、銀ゼオライト分散液 6%sol. で洗濯後も銀吸着量はほぼ維持されたが、抗菌効果が得られなかった。また、XANES スペクトルの解析にも至らなかった。そこで表 4 に示すように、8%sol. で加工すると、銀吸着量は多くなったがそれでも抗菌効果は得られなかった。これらの試料について BL6N1 での Ag-L XANES スペクトルを測定した結果を図 8 に示す。

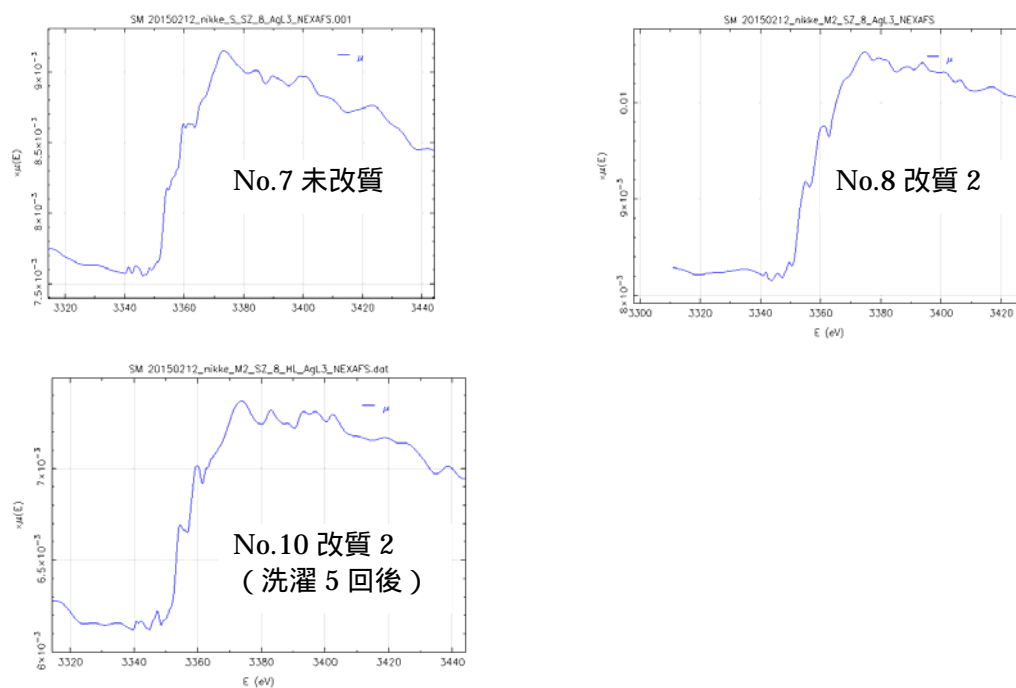


図 8. 固着剤 SZ 添加した銀ゼオライト吸着羊毛試料の XANES (Ag-L) スペクトル

3350eV 付近の立ち上がりおよび XANES スペクトルの形状により、未改質では Ag_2SO_4 と Ag Metal の混合の結合状態であり、また改質 2 では AgCl と Ag_2S の混合の結合状態であると解析できた。さらに、洗濯後の改質 2 の銀結合状態は AgCl と Ag Metal の混合の状態であると解析できた。

次に固着剤 200L 併用 Pad 法による銀吸着加工試料の洗濯前および洗濯 5 回後の後抗菌性等測定結果を表 5 に示す。銀吸着量は固着剤 SZ のときよりも若干少なかったが、洗濯による脱落はほとんどなかった。しかし、この固着剤利用においても洗濯前後とも抗菌効果は得られなかった。このときの銀結合状態を BL6N1 の XANES で測定した結果を図 9 に示す。

表 5. 洗濯耐久性を考慮した銀付着加工の抗菌効果 (加工液: 8% sol. 固着剤: 200L)

試料	11	12	13	14
羊毛改質	なし	改質 2	なし	改質 2
加工条件	Pad 法	Pad 法	Pad 法	Pad 法
加工液濃度	8%	8%	8%	8%
固着剤	200L	200L	200L	200L
洗濯	なし	なし	5 回	5 回
銀吸着量 (ppm)	123	127	123	104
抗菌性	×	×	×	×
XANES による銀の結合状態	AgCl Ag Metal	AgCl Ag Metal	Ag 含有量低く 分析不可	Ag 含有量低く 分析不可

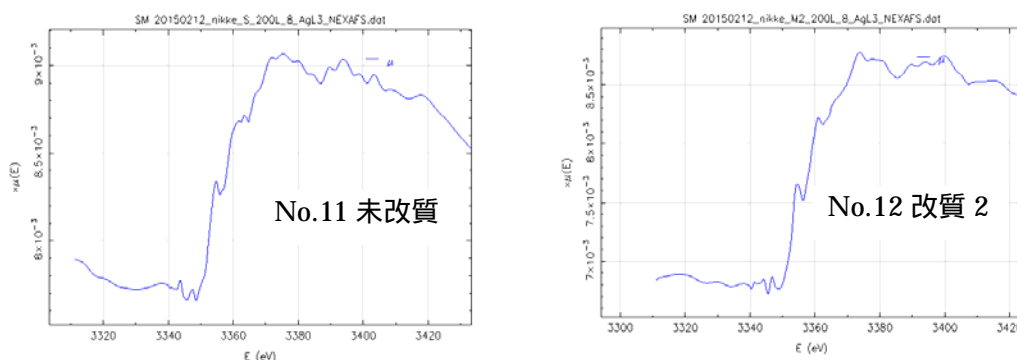


図 9. 固着剤 200 L 添加した銀ゼオライト吸着羊毛試料の XANES (Ag-L) スペクトル

図 9 より、銀の結合状態は未改質、改質 2 の試料とも AgCl と Ag Metal の混ざった状態であると解析できた。

4-7-2. 吸尽法による銀吸着加工

銀ゼオライト分散液 0.4%sol. (生地重量に対して 8%) での吸尽法 (80 100 分処理) による銀吸着加工での抗菌性等測定結果を表 6 に示す。また、そのときの銀結合状態を BL6N1 で測定した XANES (Ag-L) スペクトルを図 10 に示す。

表 6. 洗濯耐久性を考慮した銀付着加工の抗菌効果 (加工液: 0.4%sol. 吸尽法)

試料	15	16
羊毛改質	なし	改質 2
加工条件	吸尽法	吸尽法
加工液濃度	0.4%	0.4%
銀吸着量 (ppm)	258	319
抗菌性	×	×
XAFS による銀の結合状態	Ag ₂ S	Ag ₂ S

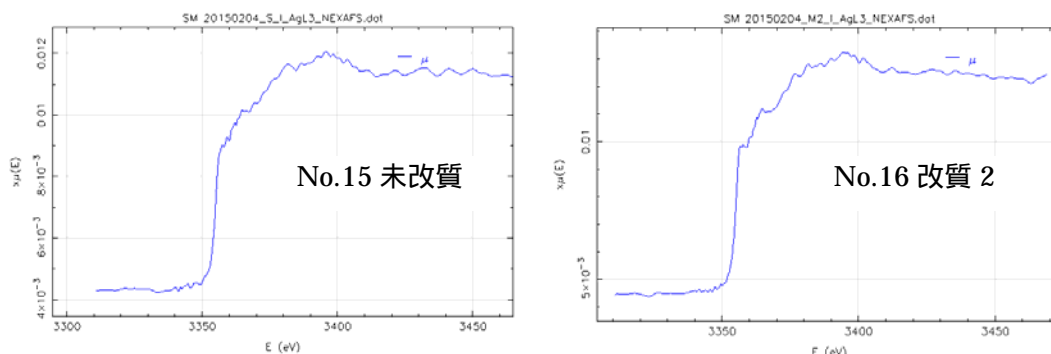


図 10. 吸尽法による銀ゼオライト吸着加工羊毛試料の XANES (Ag-L) スペクトル

未改質および改質 2 の試料とも非常に高い銀吸着量が得られたが、抗菌効果が得られなかった。またそのときの、銀結合状態はどちらも Ag₂S の状態であると解析できた。

4-8. 銀と亜鉛の併用による抗菌効果と XANES(Ag-L , Zn-K)分析

市販の酸化亜鉛の水分散液とあいち産業科学技術総合センターが開発した酸化銀ナノコロイド溶液⁽⁶⁾を併用し、羊毛のシスチン結合に先に金属(銀または亜鉛)を吸着させることで効率よく抗菌効果を得ることを試みた。加工方法は未改質羊毛試料を

用い、亜鉛・銀とも吸尽法(80 100分)で、酸化亜鉛 酸化銀コロイド、酸化銀コロイド 酸化亜鉛の方法で順番を変えて試験した。

表 7. 銀と亜鉛を併用したときの抗菌効果 (吸尽法)

試料	17	18	19
羊毛改質	なし	なし	なし
加工条件	吸尽法	吸尽法	吸尽法
加工順序	Ag ₂ O コロイド ZnO 分散液	ZnO 分散液 Ag ₂ O コロイド	ZnO 分散液
加工液濃度	100% 0.25%	0.25% 100%	0.25%
銀吸着量(ppm)	31	230	0
亜鉛吸着量(ppm)	1702	3821	6418
抗菌性	×	×	
XANES による銀の結合状態	含有量低く 分析不可	Ag ₂ S	銀なし
XAFS による亜鉛の結合状態	ZnSO ₄	ZnSO ₄ ZnO	ZnO ZnSO ₄

銀と亜鉛との併用では抗菌効果が得られず、亜鉛単独では得られた。また、酸化銀コロイドによる吸着銀は、その後におこなう酸化亜鉛による吸尽処理中に脱落し、吸着量が非常に少なくなった。これらの試料について、BL6N1 での XANES (Ag-L)および BL5S2 での XAFS (Zn-K) スペクトルを測定した。その結果を図 11~13 に示す。また、既知物質による参照 XAFS (Zn-K) データを図 14 , 15 に示す。ZnO Ag₂O の 2 段加工では、銀の結合状態は Ag₂S であると解析できた。また、亜鉛の結合状態は 2 段加工ではおもに ZnSO₄ で、亜鉛単独ではおもに ZnO の結合状態であった。

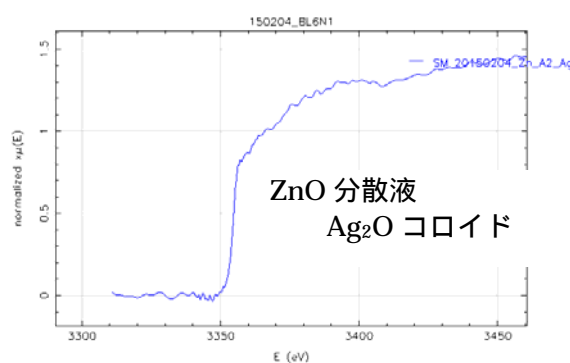


図 11. 銀-亜鉛 2 段加工試料の XANES (Ag-L) スペクトル

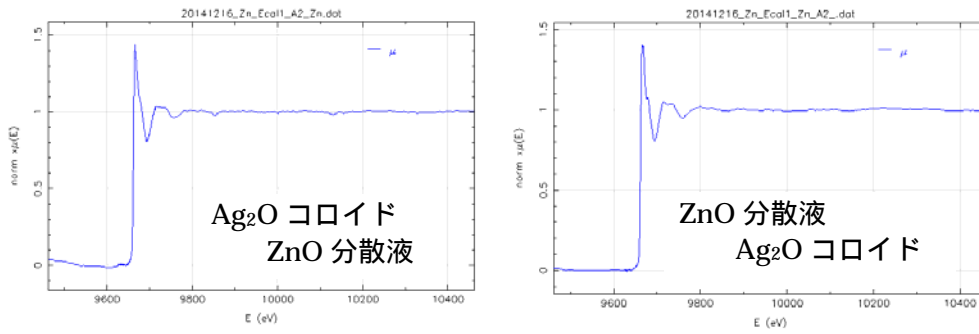


図 12. 銀-亜鉛 2 段加工試料の XAFS (Zn-K) スペクトル

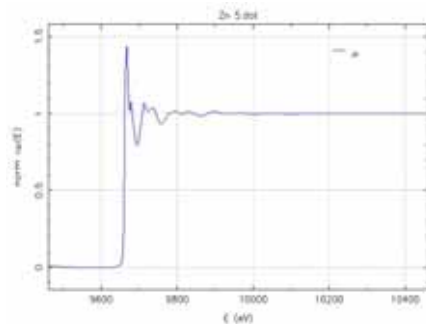


図 13. 酸化亜鉛 1 段加工試料の XAFS (Zn-K) スペクトル

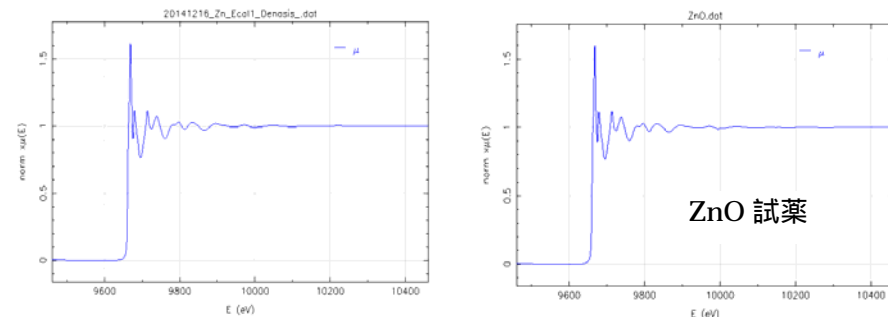


図 14. 参照試料 酸化亜鉛分散液濃縮粉末 (左) および酸化亜鉛粉末試薬 (右) の XAFS (Zn-K) スペクトル

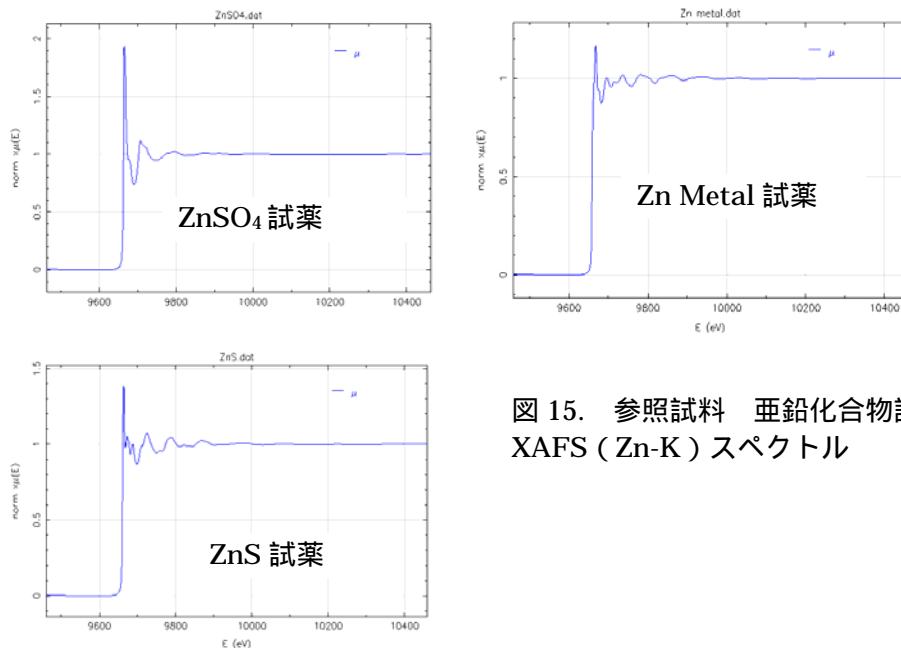


図 15. 参照試料 亜鉛化合物試薬の XAFS (Zn-K) スペクトル

4-9. 銀吸着加工廃液における残留銀の XAFS (Ag-L , S-K) 分析

あいち産業科学技術総合センターから提供された酸化銀ナノコロイドを未改質羊毛試料に吸尽法で加工した後の廃液の残留銀について、BL6N1 の XANES (Ag-L および S-K) にて結合状態を調べた。その結果を図 16 に示す。

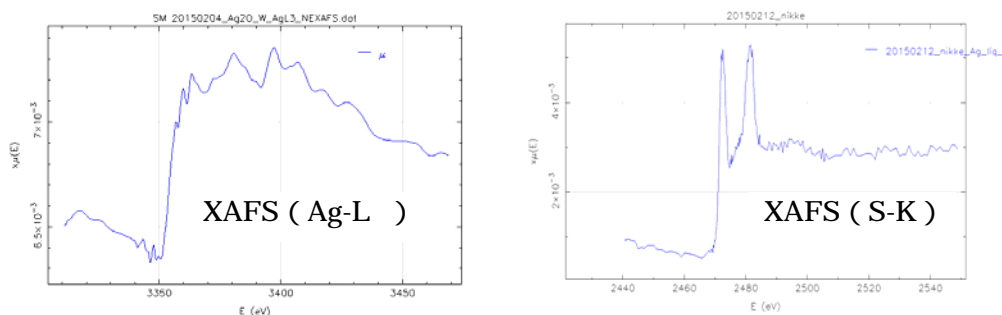


図 16. 吸尽加工廃液の XANES (Ag-L、S-K) スペクトル

Ag-L のスペクトルから Ag Metal の結合状態、S-K のスペクトルから Ag_2S および Ag_2SO_4 の結合状態が存在すると解析できた。

4-10. 洗濯耐久性を考慮した銀付着試料の XRD 測定

銀ゼオライトを用いた表 2 の試料 2 および表 6 の試料 16 の 2 つの試料について BL5S2 での粉末 X 線回折測定を行った (図 17)。用いた X 線波長は 1 \AA 。

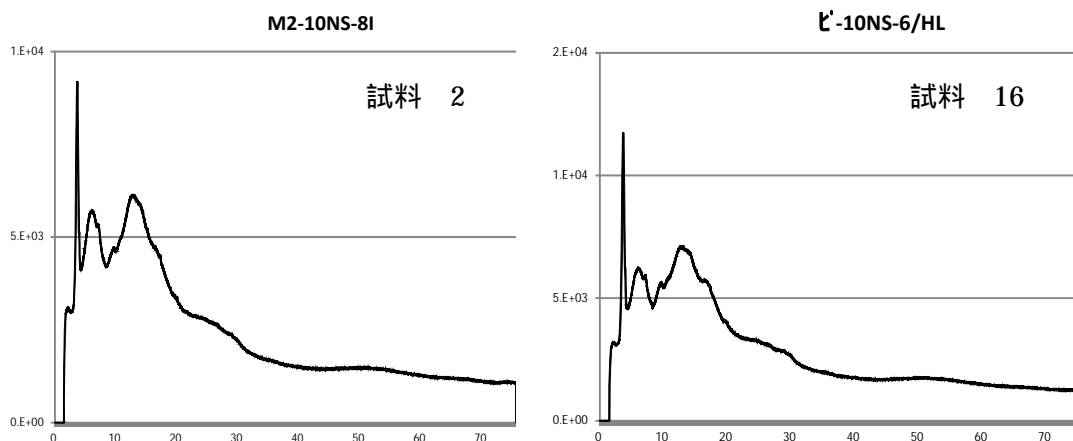


図 17. 銀吸着試料の XRD スペクトル

どちらも、抗菌性が得られなかった試料であり、横軸 $2\theta = 5^\circ$ 付近の h -ヘリックスによる結晶ピークが、 $2\theta = 15^\circ$ 付近の規則性構造を示すピークよりも明らかに低いことが確認できた。

4-11. 広角 X 線散乱による銀吸着部位の測定

表 1 の試料 (前回)3、表 2 の試料 1、表 6 の試料 15、16 の計 4 つの試料について、BL8S3 での広角 X 線散乱測定による銀の結合部位および粒径等の情報を得ることを試みた。しかし、銀の付着量が少なく十分なデータが得られなかった。

5. 結果の考察

前回の実験で銀ゼオライト 6%sol. の Pad 法加工で未改質および改質 2 の試料において抗菌効果が得られ、そのときの銀の結合状態は XANES の測定により Ag Metal であった。また、抗菌効果が得られない時の銀の結合状態は Ag_2S であると結論付けることができた。

今回の実験で、試料をさらに 5 回洗濯すると、銀吸着量が大きく減少し、抗菌効果が失われた。そこで、固着剤 SZ および 200 L を併用して加工したところ、洗濯に対する銀吸着量の保持率は高まったが、抗菌効果は洗濯前でさえ得られなくなった。

固着剤併用での加工で、併用なしで抗菌効果が得られた試料と同等以上の銀吸着量があり、しかも XANES による銀の羊毛への結合状態の測定で Ag_2S 以外の Ag Metal や AgCl 、 Ag_2SO_4 などの存在が確認されたにもかかわらず、抗菌効果が得られなかった。このことについて、銀は固着剤との相互作用で抗菌効果が失われる可能性があると考えられた。吸尽法で加工した場合は、銀吸着量が多くても、XAFS による銀の結合状態は Ag_2S であり、長時間の高温吸着処理は羊毛の改質状態が変わり、 Ag_2S の結合状態になりやすくなると考えられた。亜鉛と銀を併用した場合は、それぞれの相乗効果で抗菌性が得られやすくなると予想したが、逆に抗菌性が得られなくなった。亜鉛と銀が共存するとそれらの相互作用で抗菌効果が阻害される可能性があると考えられる。

今回の測定で硫黄からの結合状態の測定を試みた。銀の測定に比べて感度が高く、銀と硫黄の測定を行うことで、より明確に構造が解析できることが分かった。

6. 今後の課題

銀ゼオライトでの洗濯耐久性を有した抗菌加工は固着剤併用および吸尽の方法で実現できなかった。前回の実験であいち産業科学技術総合センターが開発した Ag ナノコロイドが、吸尽法で抗菌効果を得られることが分かっており、再度検討していきたい。また、羊毛を基材とした銀の XANES 測定は銀の含有量が少ないため、十分なデータが得られなかった。測定方法も今後工夫が必要であるといえる。

7.参考文献

- (1) 溶液中に浸漬させ、温度とかくはんにより、溶液中の固形分を吸着させ、洗浄し乾燥して固定させる方法。
- (2) 溶液中に浸漬させ、そのまま 60%の溶液付着率で絞ったあと洗浄せず乾燥して固定させる方法。
- (3) 田先慶多、大森英城、治部亘記、岡部孝之、村井美保、行木啓記、村井崇彰、2013 年度成果公開無償利用事業成果報告書「羊毛繊維の抗菌加工の開発」
- (4) 銀ゼオライト分散液抗菌剤 製品資料から抜粋
- (5) アクリル樹脂の水分散液
- (6) 行木啓記、中西裕紀、あいち産業科学技術総合センター 研究報告 2012 P.38