



羊毛繊維の抗菌加工の開発

Development of Antibacterial Processing Technology of Wool Fiber

田先慶多^{a)}、大森英城^{a)}、治部亘記^{a)}、岡部孝之^{a)}、村井美保^{b)}、行木啓記^{b)}、
村井崇章^{b)}

K. Tasaki, H. Omori, K. Kouki, T. Okabe, M. Murai, H. Nameki, T. Murai

日本毛織株式会社^{a)}、あいち産業科学技術総合センター^{b)}

The Japan Wool Textile Co., Ltd.

Aichi Center for Industry and Science Technology

1. 測定実施日

2013年12月05日 10時–18時30分(2シフト), BL6N1

2013年12月26日 10時–18時30分(2シフト), BL5S2

2014年02月18日 10時–18時30分(2シフト), BL5S1

2014年02月27日 10時–18時30分(2シフト), BL6N1

2. 概要

硝酸銀溶液、銀粒子コロイド溶液などの銀化合物を吸着させた羊毛繊維の抗菌特性を調査した。XANES (X線吸収端微細構造; X-ray Absorption Near Edge Structure) 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状態と抗菌特性との関係について考察した。その結果、硝酸銀では銀が羊毛の硫黄に結合して Ag_2S と類似の局所構造に変化すると抗菌性が発揮されず、酸素と結合して Ag_2SO_4 や Ag_2O と類似の局所構造になると抗菌性が発揮された。これに対し銀粒子では Ag Metal の状態で多く吸着することで抗菌性が発揮され、硝酸銀の場合とは結合状態と抗菌性との関係が異なった。X線回折法の測定により、銀の吸着は羊毛繊維の結晶構造に影響することがわかった。

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^{A)}。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 ($-\text{S}-\text{S}-$) 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た^{B)}。そこで、羊毛繊維を化学改質し、ジスルフィド基 ($-\text{S}-\text{S}-$) を酸化させた後に銀化合物を

付着させたところ、抗菌性が発揮されやすくなった⁹⁾。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、あいちSRセンター(以下、Aichi SR という)のビームラインBL6N1にてAg-L_{III} XANESの測定を行った。また、銀・亜鉛混合化合物についても実験し、羊毛繊維への亜鉛の結合状態をBL5S1にてZn-K XANESの測定を行った。さらに銀付着による羊毛繊維の結晶構造への影響を調べるためのBL5S2にて、XRD(X線回折)の測定を行った。

4. 実験内容

4.1. 銀吸着試料の調製と性能評価

メリノ羊毛織物⁹⁾を用い、日本毛織(株)にて、2種類の改質処理(それぞれ改質Iおよび改質II)を行い、未改質を含めて3種類の試料を調製した。改質状態の確認はFT-IRやラマン分光分析法にて構造解析を行った。次に、これらの3種類の試料を①硝酸銀溶液、②銀粒子コロイド溶液¹⁰⁾(Ag粒子・Ag₂O粒子)、③銀錯体溶液(チオ硫酸イオン配位錯体)、および④銀-硝酸亜鉛スラリー希釈液で処理することで銀吸着試料を調製し、吸着量、抗菌性、色相を評価した。

4.2. 銀および亜鉛の結合状態、試料の結晶構造の測定(Aichi SR)

BL6N1にて①硝酸銀溶液、②銀粒子コロイド溶液、③銀錯体溶液および④銀-硝酸亜鉛スラリー希釈液の4種類で処理した試料の銀結合状態をAg-L_{III}吸収端(約3352eV)近傍のXANESスペクトルの測定を行うことによって評価した。また、BL5S1では、④銀-硝酸亜鉛スラリー希釈液で処理した試料の亜鉛の結合状態をZn-K吸収端(約9660eV)近傍のXANESスペクトルの測定を行った。一方、BL5S2では、①硝酸銀溶液と②銀粒子コロイド溶液を用いて処理した試料の結晶構造を測定した。測定には、Si(111)の二結晶分光器で分光した波長1Å(E=12.4keV)のX線を用いた。

5. 結果

5.1. 改質試料の構造特性、銀吸着特性、抗菌性の評価

FT-IRの分析結果から、(a)改質により羊毛繊維の分子構造中のジスルフィド基(-S-S-)が酸化し、シスチンオキシドが形成されていること、(b)改質Iにはブンテ塩、改質IIにはカルボン酸が形成されていることが確認された。さらに、ラマン分光分析の結果からジスルフィド基はスルフォキシド基に酸化されることが確認された。

これらの羊毛試料に銀付着処理を行い、抗菌性を測定した。その結果、①硝

酸銀溶液の場合は銀吸着量の影響だけでなく、改質の影響も認められた。②銀粒子コロイド溶液の場合は、吸着量のほかに改質の種類および銀粒子の種類の影響も認められた。③銀錯体溶液の場合は、全ての試料で抗菌性が得られなかった。④の場合は改質の種類による影響が認められた。また、①の場合、改質の種類によって同程度の銀吸着量でも色相や抗菌性が異なることがわかった。このことから、改質により銀の結合状態が変化し、このことが抗菌性に影響していることが示唆された。

5.2. 銀および亜鉛の結合状態測定

5.2.1. ①硝酸銀溶液処理による銀の結合状態

硝酸銀溶液 1mmol/L で処理した 3 種類の試料の銀吸着量はほぼ同程度であったが、抗菌性の得られなかった改質 I および未改質試料の Ag-LIII XANES スペクトルは参照試料として測定した Ag_2S のものと類似していることがわかった。しかし、抗菌性が得られた改質 II のスペクトルは Ag_2S のほかに Ag_2O にも類似していることがわかった。その結果を Fig.1 に示す。

5.2.2 ②銀粒子コロイド溶液処理による銀の結合状態

未改質および改質 I では、Ag 粒子、 Ag_2O 粒子とも吸着量が少ないためか抗菌性が得られず、それらの XANES スペクトルは Ag_2S に類似していた。これに対し改質 II では、Ag 粒子を多く吸着したときに抗菌性が得られた。その XANES スペクトルは Ag Metal のものと同じであった。また、Ag 粒子の吸着量が少なく抗菌性のないときのスペクトルは、その形状から Ag Metal と Ag_2S が共存すると推察された。その結果を Fig.2 に示す。

5.2.3 ③銀錯体溶液処理による銀の結合状態

未改質の羊毛繊維および比較に用いたポリエステル布で得た XANES スペクトルは、 Ag_2S とほぼ同じものであった。その結果を Fig.3 に示す。

5.2.4 ④銀-亜鉛スラリー希釈液処理による銀の結合状態

銀-亜鉛スラリー 6% 溶液で処理したとき、未改質および改質 II に抗菌性が得られた。そのスペクトルは、Ag Metal と Ag_2O または Ag_2S の混合スペクトルと推察された。また、抗菌性が得られなかった改質 I のスペクトルは、 Ag_2S または Ag_2O のスペクトルに類似していた。その結果を Fig.4 (上) に示す。

5.2.5 ④銀-硝酸亜鉛スラリー希釈液処理による亜鉛の結合状態

銀-亜鉛スラリー 6% 溶液で処理したすべての試料において、抗菌性の有無に関わらず、Zn-K XANES スペクトルに差異は認められなかった。また、参照試

料として用いたどのスペクトルとも異なるものであった。その結果を Fig.4 (下) に示す。

5.3 銀吸着による結晶構造変化

羊毛繊維の XRD スペクトルは、ジスルフィド結合の少ない α -ヘリックス構造（結晶性）を示すピーク（ $2\theta \doteq 6\text{deg.}$ ）と、ジスルフィド結合の多い非晶性ピーク（ $2\theta \doteq 15、25、$ および 50deg. ）から成ることが知られている^{E)}。銀吸着前と吸着後のピークを比較すると、抗菌性が得られた試料ではジスルフィド結合を示す非晶性ピーク強度が相対的に減少した。その結果を Fig.5 に示す。

6. 考察

改質Ⅱの構造にすることで抗菌性が得られやすくなった。しかし、その挙動は硝酸銀を用いて行った銀イオンの場合と、銀粒子コロイドなどを用いて行った銀および銀化合物粒子の場合とで異なった。すなわち、銀イオンの場合は改質により Ag_2S の結合状態から Ag_2O といった酸素との結合に変わることによって抗菌性が発揮されたが、 Ag 粒子および Ag_2O 粒子の場合は吸着量が少ないときは Ag_2S の結合状態になり、多いときは Ag Metal の状態で吸着して抗菌性が発揮された。また、 Ag チオ硫酸錯体は吸着しても抗菌性が得られなかったが、それ自体安定な化合物で容易にイオン化されなかったためと考えられる。さらに、XRD の結果から、銀の吸着は羊毛の結晶構造に影響を与え、結晶構造の状態変化も抗菌性に関与する可能性があると考えられる。

なお、亜鉛については羊毛の改質による結合状態の違いはほとんどないと考えられる

7. 今後の課題

以上の結果から、銀系抗菌剤を羊毛に適用させることの可能性が得られた。これにより、ユニフォームの新しい抗菌加工製品が提供できると予測できる。今後、衣料製品としての消費性能を満たすため、性能の洗濯・蒸気・温度に対する耐久性、色相変化などについて銀結合状態の変化との関係を調査する。

8. 参考文献

- A) 白井汪芳他 CMC 出版「快適性新素材の開発と応用」(2000)
- B) 内田眞志他、防菌紡織学会誌 Vol.30, No.11, P.695 (2003)

- C) 岡部孝之他 平成 25 年度繊維学会秋季研究発表会予稿集「改質羊毛への銀付着とその抗菌効果」(2013)
- D) 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書(2012)
- E) 福田光完他 兵庫教育大学研究紀要 「X線回折法による羊毛繊維の結晶化度の評価」(1988)

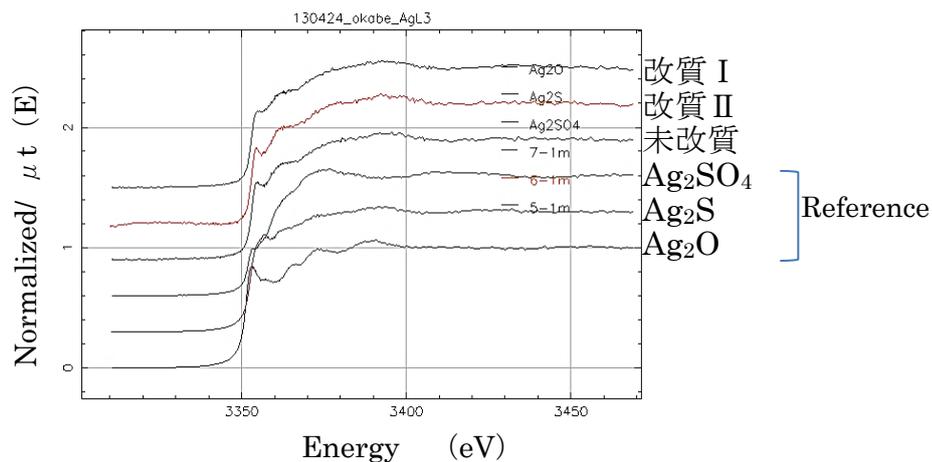


Fig.1 硝酸銀溶液処理試料の
Ag-L_{III} XANES スペクトル

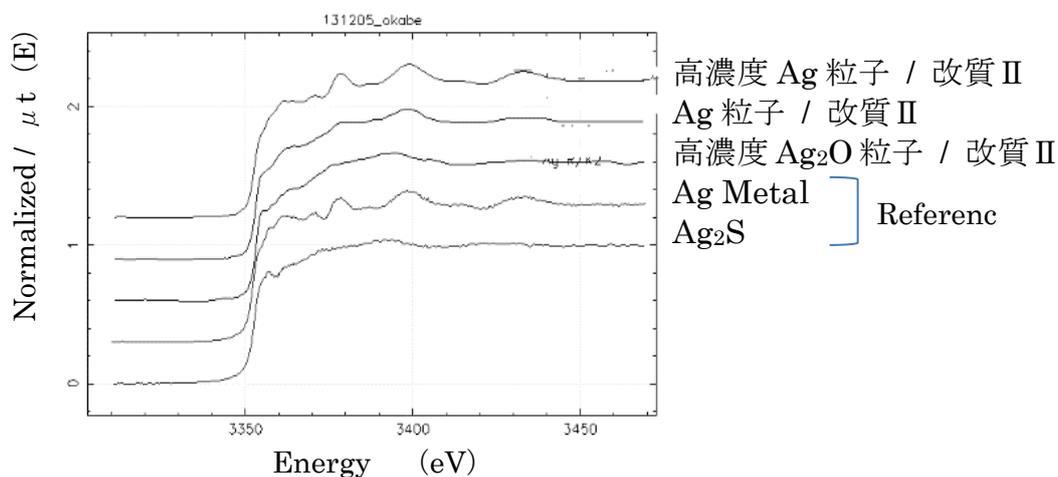


Fig.2 銀粒子コロイド溶液処理/改質 II
の Ag-L_{III} XANES スペクトル

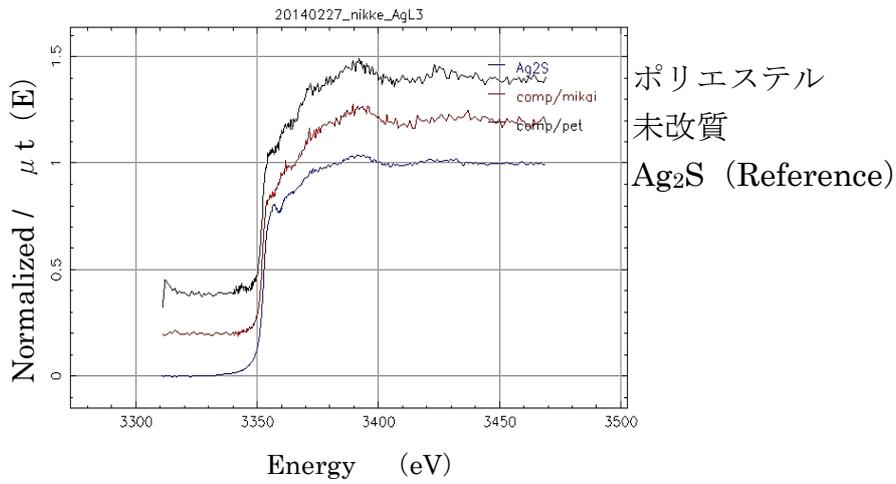


Fig.3 銀錯体溶液処理試料の Ag-L_{III} XANES スペクトル

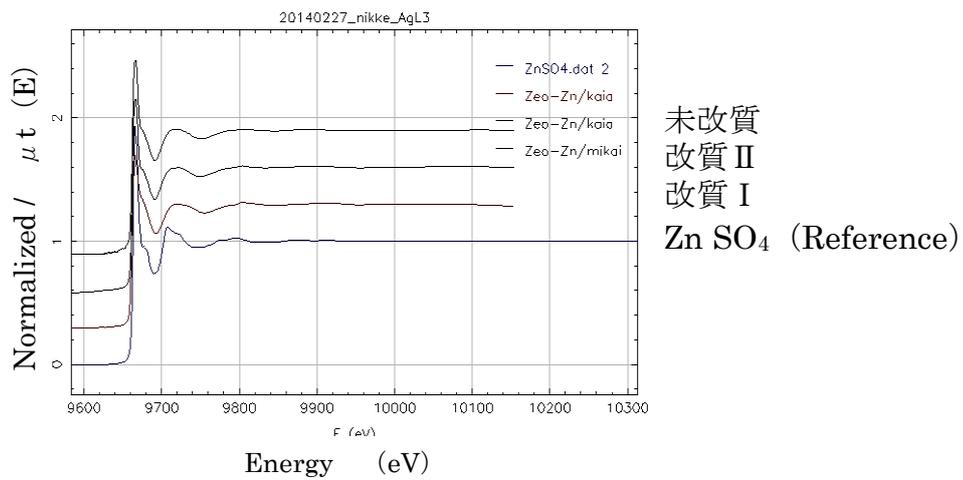
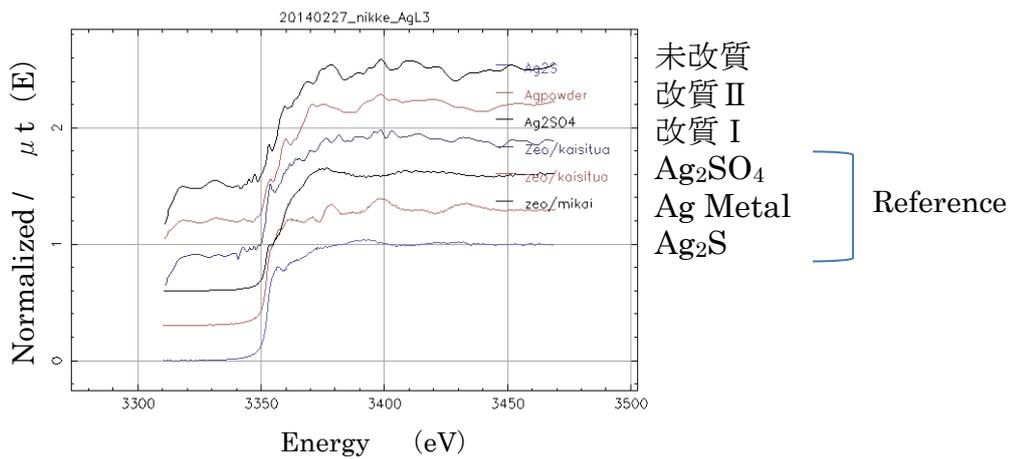


Fig.4 銀-亜鉛スラリー溶液処理試料の Ag-L_{III} XANES (上)、Zn-K XANES (下)

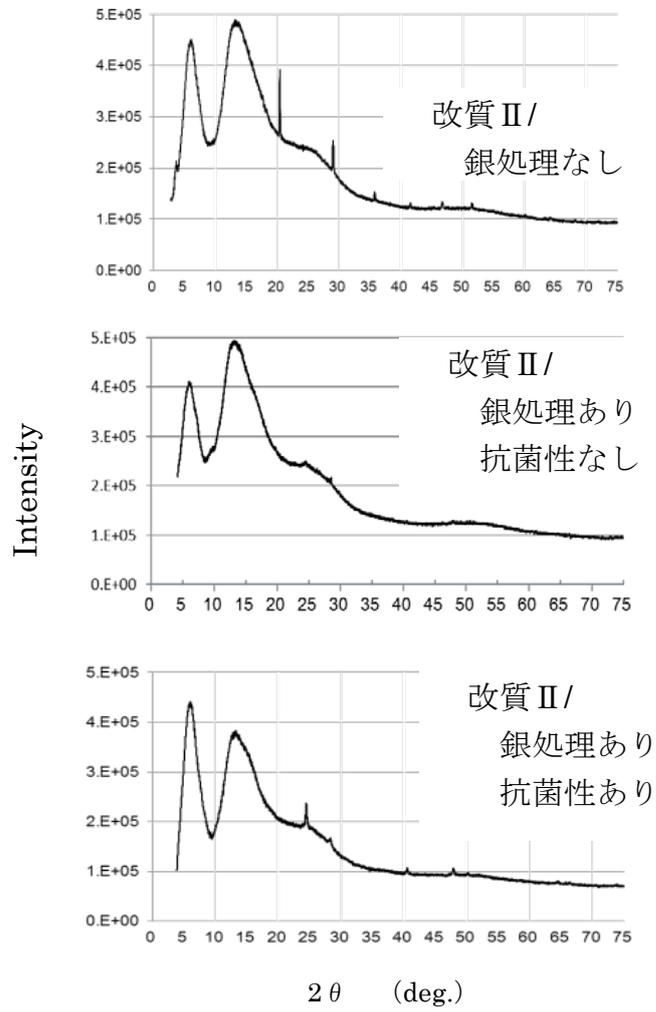


Fig.5 改質IIの銀処理前後の
XRD スペクトル