

## 研究論文

# 抗菌ナノファイバーシートに含まれる微量な銀の シンクロトン光による評価

野本豊和\*<sup>1</sup>、杉山信之\*<sup>2</sup>、中尾俊章\*<sup>3</sup>、安田篤司\*<sup>4</sup>、小林孝行\*<sup>4</sup>

## Evaluation of Trace Silver on Antibacterial Nanofiber Sheet by Synchrotron Radiation

Toyokazu NOMOTO\*<sup>1</sup>, Nobuyuki SUGIYAMA\*<sup>2</sup>, Toshiaki NAKAO\*<sup>3</sup>,  
Atsushi YASUDA\*<sup>4</sup> and Takayuki KOBAYASHI\*<sup>4</sup>

Research Support Department\*<sup>1-3</sup> Mikawa Textile Research Center\*<sup>4</sup>

電界紡糸法により作製した抗菌ナノファイバーを XAFS 解析し、極微量に含まれる銀の化学状態を評価した。原料として混合した銀ナノ粒子の粒径により、電界紡糸後の銀状態に違いが見られた。これらの抗菌性能を評価し、銀状態との傾向を比較したところ、銀濃度にはほとんど依存しないが、銀の化学状態による性能差が見られた。

### 1. はじめに

世の中の清潔志向が高まる中で、市場では有害粒子等を捕集でき、かつ雑菌の繁殖による臭いなどを防ぐことのできる快適な素材が求められている。そこで様々な抗菌加工を施した製品が上市されており、抗菌剤として比較的小さい銀が広く用いられている。しかし、付与された銀がどのような条件（濃度や化学状態等）で最も効果的に抗菌性能を発揮するかを明確にした例は少なく、そのメカニズムも十分に分からないのが現状である。

そこで本研究では、銀状態と抗菌性能の関係性を明らかにする一助とするため、電界紡糸法により作製した銀を付与したナノファイバーシート（以下、NFシート）に対し、抗菌性能試験やシンクロトン光を利用した X線吸収微細構造測定（以下、XAFS 測定）を実施した。

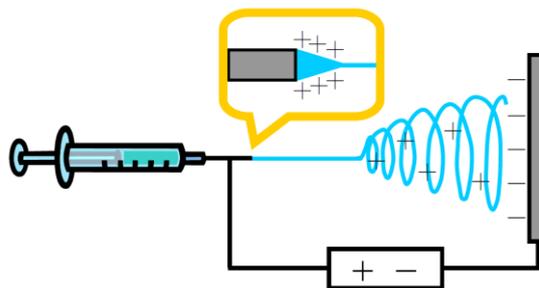
### 2. 実験方法

#### 2.1 分析試料

電界紡糸のイメージを図 1 に示す。紡糸液として、アルドリッチ製の分子量 15 万のポリアクリロニトリルを原料に用い、7%wt の濃度でジメチルホルムアミド（以下 DMF）に溶解し溶液とした。これに抗菌剤として一次粒径 35 nm の銀粉末、またはナノシルバー分散液 TX-EB14H（濃度 10,000 mg/L、粒子径 7~10 nm）をアクリル質量に対して 100~500 ppm の濃度となる銀ナノ粒子量に対応する分散液量を DMF 溶液に添加するこ

とで調整し、混合液とした。

電界紡糸機には中部マシン(株)製 ESP-001 を用いた。電界紡糸条件は印加電圧：20 kV、シリンジ押出量：1.5 mL/min、使用針：22G（内径 0.7 mm）、コレクタ回転数 74 rpm（コレクタ径 200 mm）、ノズル・コレクタ間距離を 130 mm とした。なお、紡糸は室温 30℃の環境下で行った。作製した試料を表 1 に示す。



ノズル先端に高電圧を印加することで、ポリマー溶液が噴射される。噴射時に溶媒が揮発し、ターゲット板上にナノファイバー（シート）が形成される。

図 1 電界紡糸法の概念図

\*1 共同研究支援部 シンクロトン光活用推進室 \*2 共同研究支援部 計測分析室（現あいちシンクロトン光センター） \*3 共同研究支援部 計測分析室 \*4 三河繊維技術センター 製品開発室

表 1 試料名

試料名	Ag 原料	Ag 仕込量(ppm)
NF シート①	35nm 銀粉末	500
NF シート②	ナノシルバー分散液	500
NF シート③	ナノシルバー分散液	219
NF シート④	ナノシルバー分散液	103
混合液①	35nm 銀粉末	500
混合液②	ナノシルバー分散液	500

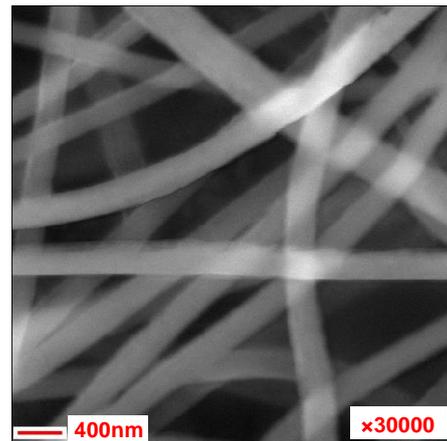


図 2 ナノファイバーの SEM 像

## 2.2 実験室系装置による分析

高周波誘導結合プラズマ発光分析 (ICP) による銀濃度の定量、オージェ電子分光 (AES) による観察及び定性分析、および X 線光電子分光 (XPS) による化学状態分析を行った。

## 2.3 シンクロトロン光を用いた分析

XAFS 測定はあいちシンクロトロン光センター BL6N1 の大気圧条件 XAFS 測定システムを用い、部分蛍光収量法 (PFY) で行った<sup>1)</sup>。シンクロトロン光は Ge(111)二結晶分光器を用いて分光し、Ag の LIII 吸収端 (3310~3470 eV) の領域を測定した。固体試料はカーボンテープにより固定し、液体試料はポリエチレン製の溶液セルに封入し測定を行った。

## 2.4 抗菌性評価

JIS Z 2801.2010「抗菌加工製品—抗菌性試験方法・抗菌効果」<sup>2)</sup>による試験を行った。試料サイズは 50 mm×50 mm とし、細菌として大腸菌 (E.Coli NBRC3301) を用いて、24 時間後の生菌数を銀を含まないブランクと比較し、抗菌活性値を求めた。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 ICP 分析結果

表 1 に示す NF シート①および NF シート②について ICP 測定を行い、含まれる銀の定量を行った。NF シート①は 460 ppm、NF シート②は 500 ppm の定量値が求められ、仕込量と整合性のある結果が得られた。

### 3.2 AES 分析結果

AES 装置による NF シートの SEM 像観察結果を図 2 に示す。直径数百 nm のナノファイバーが形成されていることが分かった。これに対し、AES スペクトルを測定したが、主成分である炭素、酸素及び窒素は検出されたが、銀を検出することはできなかった。

### 3.3 XPS 分析結果

図 3 に NF シート①及び NF シート②について XPS 測定を行った結果を示す。Ag 3d 領域のスペクトルを示しており、銀の存在を確認することができた。しかし、銀含有量が非常に少ない (約 500 ppm) ため信号が弱く、長時間の測定を行っても質の良いデータを得ることは困難であった。また、文献<sup>3)</sup>によると Ag 3d スペクトルにおける Ag と Ag<sub>2</sub>O の結合エネルギーはそれぞれ 368.3 eV、368.4 eV であり、ほぼ同じ位置にピークを持つことが分かっている。このため、XPS 分析では銀の存在を確かめることは可能だが、化学状態の判別を行うことは難しいことが分かった。

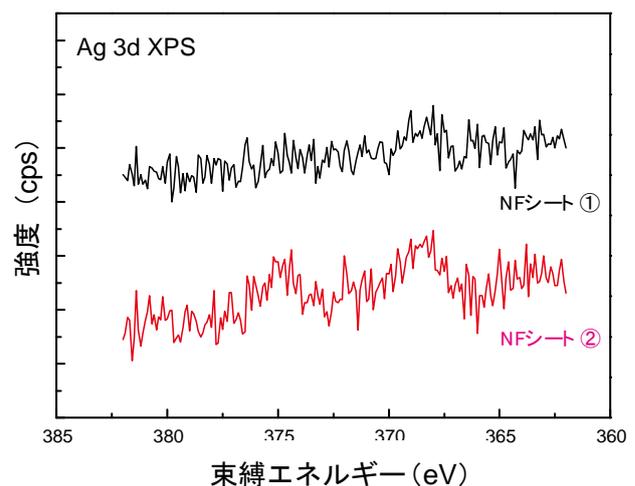


図 3 NF シートの XPS 測定結果

### 3.4 XAFS 分析結果

#### 3.4.1 Ag 化合物の標準スペクトル

図4に示したのは、代表的な銀化合物の Ag LIII 吸収端 XAFS スペクトルである。これらを比較すると、3350～3360 eV に生じるプレッジピークの有無によって、銀の価数が 0 価、1 価または 2 価かの判別ができることが分かる。また、同じ価数間でも化合物の相手によって、ピーク構造やピーク後の振動構造が異なり、XPS に比べてより明確に化合物の同定が可能である。

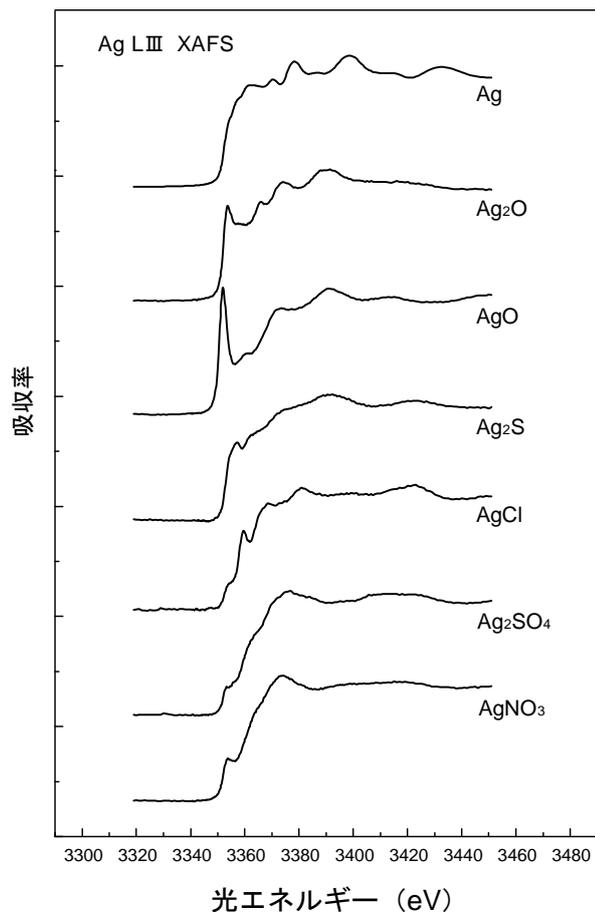


図4 Ag 化合物の XAFS スペクトル

#### 3.4.2 各 NF シートの XAFS 分析

図5に、作製した NF シート①及び②と、その製造段階（原料の銀と混合液）について XAFS 測定を行った結果をまとめた。NF シート①に含まれる銀の原料とした一次粒径 35 nm の銀粉末は、金属銀のスペクトルと同じ形状を示した。これを電界紡糸用に溶解した混合液①のスペクトルではプレッジピークが生じており、銀が+1 価または+2 価の化合物へと変化したことを示している。ピーク位置に着目して図4の標準試料のスペクトルと比較すると、銀は  $\text{Ag}_2\text{S}$  に近い状態となっていると推測される。これを電界紡糸し、NF シート①へと加工すると、

金属銀に特有の振動構造が現れ、一部の銀が還元された。一方、NF シート②の銀の原料として用いたナノシルバー分散液は  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  とほぼ一致するスペクトルを示した。これは溶液還元法でナノ粒子を作製する際の原料が、一部未還元で残っているためと考えられる。ナノシルバー分散液を用いた混合液②は、混合液①と同様のスペクトルを示し、銀は硫化物として液中に存在している。最終的に NF シート②へと加工した時、プレッジピークは消失しておらず、ナノファイバー中でも銀は硫化銀の状態を維持していることが分かる。

図6では銀の仕込み量を3段階に変えた NF シートの XAFS スペクトルの比較を行った。どのスペクトルも同じエネルギーに同じ強度のプレッジピークを示しており、100～500 ppm の範囲では濃度による銀の化学状態変化は起きていないことが分かる。

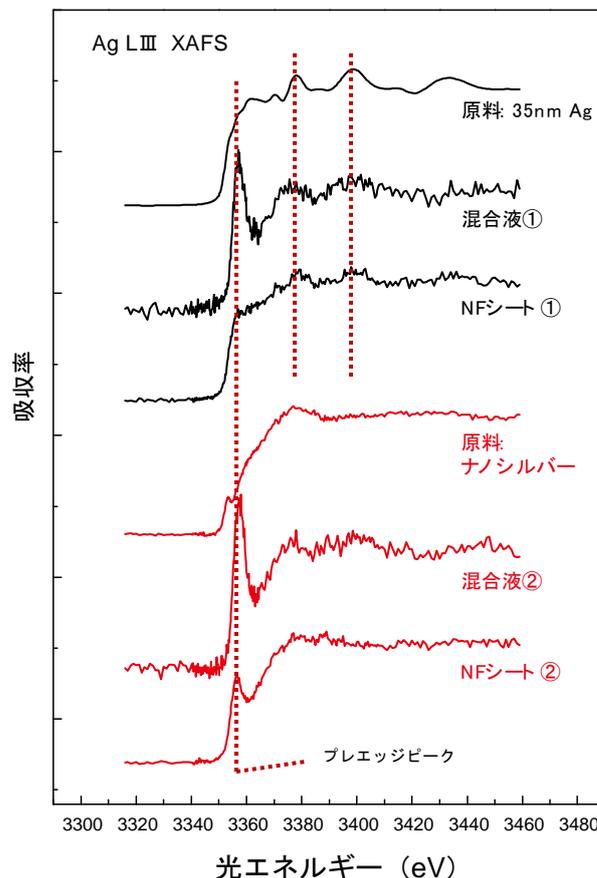


図5 NF シートの各製造段階における XAFS スペクトル

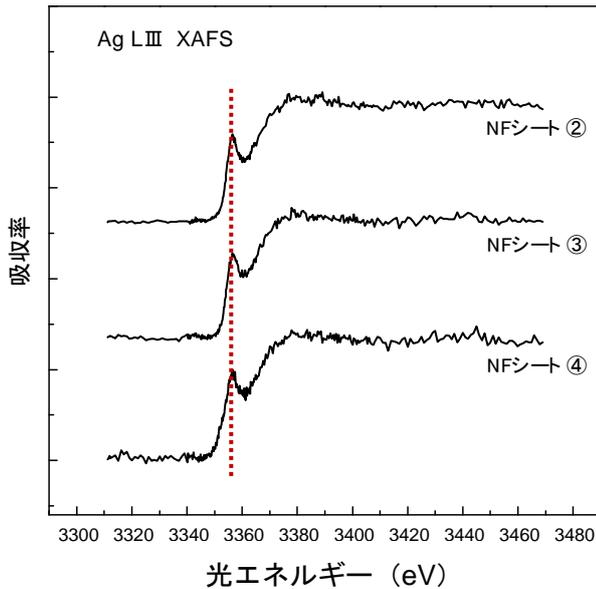


図6 銀濃度の異なるNFシートのXAFSスペクトル

### 3.5 抗菌性能評価

表2にNFシートについて抗菌性能試験を行った結果を示す。抗菌活性値は次式で算出した。なお、2以上で99%以上の死滅率を示す指標となる。

$$\text{抗菌活性値} = \log \frac{(\text{ブランクの24hr後の生菌数})}{(\text{銀混合試料の24hr後の生菌数})}$$

NFシート②～④はいずれもナノシルバー分散液を用いており濃度は異なるが、抗菌活性値はほぼ同等の結果となった。このことから、NFシートにおける抗菌性能は100 ppm以上の銀量では濃度にほとんど依存しないことが分かった。一方、XAFS分析の結果から、35 nm銀粉末を混合したNFシート①はナノシルバー分散液を用いた場合と銀の化学状態が異なっている。この試料の抗菌活性値をNFシート②～④と比較すると、対数値で最大で0.8の差があり、抗菌活性値は銀の化学状態に依存する傾向を示した。

表2 各NFシートの抗菌活性値

試料名	原料 (仕込量 ppm)	抗菌活性値
NFシート①	35nm 銀粉末 (500)	5.0
NFシート②	ナノシルバー分散液 (500)	5.8
NFシート③	ナノシルバー分散液 (219)	5.4
NFシート④	ナノシルバー分散液 (103)	5.8

## 4. 結び

本研究では電界紡糸法により、銀を含んだNFシートを作製し、製造過程や原料の違い等による銀の化学状態の変化を分析して抗菌性能との関係性を調べた。XPSに代表される実験室系の装置では分析が困難な銀量であっても、シンクロトロン光を利用したXAFS測定を用いれば、銀の化学的な変化まで明確に捉えることができた。また、NFシートの抗菌性能試験とXAFS分析の結果の関係性から、NFシートの抗菌活性は銀濃度にはほとんど依存しないが、今回の濃度領域で銀の化学状態に依存する可能性を見出した。

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、XAFS測定でサポート頂いたあいちシンクロトロン光センターの村井様、陰地様、また、抗菌性能試験にご協力頂いた食品工業技術センターの近藤様に厚くお礼申し上げます。

## 文献

- 1) 化学工学誌「ヘリウム大気圧における溶液試料の軟X線吸収分光測定」Vol.79 No.8 (2015)
- 2) JIS Z 2801.2010「抗菌加工製品—抗菌性試験方法・抗菌効果」
- 3) John F. Moulder et al. : Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, ULVAC-PHI, Inc.