

研究論文

吸着性・抗菌性を有する機能性材料の開発

吉元昭二*1、杉本賢一*2

Synthesis of Functional Materials capable for Adsorption and Antibacterial Applications

Shoji YOSHIMOTO*1 and Kenichi SUGIMOTO*2

Industrial Research Center*1*2

炭素材料である酸化黒鉛と膨張化黒鉛について、アミンと複合化した試料を用いてアセトアルデヒドに対する吸着試験、銀ナノ粒子と複合化した試料を用いて大腸菌に対する抗菌試験を行った。その結果、吸着性能に関しては膨張化黒鉛、酸化黒鉛ともにアミンと複合化することで効果を確認することができた。一方、抗菌性能に関しては膨張化黒鉛では抗菌効果を確認することはできなかったが、酸化黒鉛においては銀ナノ粒子と複合化することで抗菌効果を確認することができた。

1. はじめに

住宅における居住空間の快適さは、景観、安全、環境など様々な要素から成り立つものである。快適な居住空間を求め、健康的・衛生的な生活環境づくりへの期待が高まりつつある現在、樹脂系建材などに利用される化学物質などが室内環境汚染の原因のひとつとなっている。また、住宅の高気密化・高断熱化はかびや細菌が増殖しやすい湿度・温度といった室内環境をも作りだしている。これら居住空間に存在するかびや細菌、さらには汚染を招く化学物質を除去していくことは重要かつ急務である。

本研究では、黒鉛を出発原料として化学的、熱的に処理をすることで作製した酸化黒鉛及び膨張化黒鉛を用いて、そのアセトアルデヒドに対する吸着効果、また大腸菌に対する抗菌効果について検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 試薬および装置

黒鉛はアルドリッチ製のフレーク状のものを、また硫酸、過マンガン酸カリウム、硝酸ナトリウム、アンモニア、過酸化水素、アミン化合物は東京化成工業製または和光純薬工業製の試薬を用いた。吸着試験には 102ppm アセトアルデヒドガスを、また抗菌試験には大腸菌 (*Escherichia coli* NBRC 3301) を使用した。

吸着試験には島津製作所製ガスクロマトグラフ GC-17A を用いた。

2.2 試料の作製

酸化黒鉛は、黒鉛を硫酸、過マンガン酸カリウム、硝酸ナトリウムで処理を施すことで合成した¹⁾。膨張化黒

鉛は酸化黒鉛を 400℃の電気炉で 1 分間加熱することで合成した²⁾。吸着試験に用いる試料は、酸化黒鉛においては乳鉢中で酸化黒鉛とアミン化合物を乳棒で均一に混合することにより、また膨張化黒鉛においてはアミン化合物を溶解させた溶液に膨張化黒鉛を浸漬させることにより作製した。抗菌試験に用いる試料は、酸化黒鉛においては乳鉢中で酸化黒鉛と銀ナノ溶液³⁾を乳棒で均一に混合することにより、また膨張化黒鉛においては銀ナノ溶液に膨張化黒鉛を浸漬させることにより作製した。なお、実験で用いたアミン化合物は n-オクチルアミン、ドデシルアミン、オクタデシルアミン、1,8-ジアミノオクタンの 4 種類で、いずれも水溶液への溶解度が大きくないため、酸化黒鉛 10mg と 5~100mg (n-オクチルアミンのみ 5~100 μl) の範囲で変化させたアミン化合物を乳鉢中で均一に混合することにより酸化黒鉛中への挿入を行った。銀ナノ溶液は液中プラズマ法により作製した³⁾。本報告では、酸化黒鉛 10mg に銀ナノ溶液を 500 μl、1000 μl 添加して作製した試料をそれぞれ試料①、試料②とする。同様に膨張化黒鉛 10mg に銀ナノ溶液を 500 μl、1000 μl 添加して作製した試料をそれぞれ試料③、試料④とする。

2.3 吸着試験方法

アセトアルデヒドに対する吸着試験は、2.2 で作製した試料を内径 5mm のガラス管に詰め、その両端をガラスウールで固定した後、2ppm のアセトアルデヒドガスを流量 0.25l/min で 30 分間流し、ガラス管の入口、出口の濃度をガスクロマトグラフで測定することにより行った。2ppm のアセトアルデヒドガスは、102ppm のアセ

*1 産業技術センター 化学材料室、*2 産業技術センター 化学材料室 (現防災局 消防保安課 産業保安室)

トアルデヒドガスを 5l/min、純空気を 245l/min 流すことにより濃度調整を行い作製した。測定室内の温度は 25℃に設定し、アセトアルデヒドガスは流路に加湿器を挿入することで 50%の湿度を保持した。ガスクロマトグラフ測定のカリヤガスには窒素を用い、検出器は FID を使用した。カラムは RESTEC 製のキャピラリーカラム Rtx-Wax を用い、カラム温度は 40℃、サンプリング量は 200 μ l とした。

2.4 抗菌試験方法

大腸菌に対する抗菌試験は、2.2 で作製した試料を用いて①最小発育阻止濃度測定法及び②拡散法の 2 つの方法により行った。それぞれの試験法の手順を以下に示す。大腸菌は普通寒天培地 (NA 培地) に接種し、35℃で 18 時間培養した。

①最小発育阻止濃度測定法

2.2 で作製した試料の濃度が 1mg/ml、0.5mg/ml、0.25mg/ml、0.125mg/ml となるように普通ブイヨン培地 (NB 培地) で希釈しマイクロピペットで 400 μ l ずつウェルプレートに分注した。培養した大腸菌を NB 培地に接種し、 2.4×10^6 /ml になるように調製した後、試料を分注したウェルプレートに 4 μ l ずつ接種した。35℃で 24 時間振とう培養した後、細菌の増殖の有無を目視により観察した。

②拡散法

NB 培地に粉末寒天を 0.75%となるように加えることにより作製したソフトアガー (7ml) に 100 倍に希釈した大腸菌を 30 μ l 加えて混合した。この溶液を予めシャーレ中で放冷し固化させておいた NA 培地上に平らになるように加えて再度放冷し固化させた。この培地上に試料を置き、35℃で 24 時間培養した後、大腸菌の発育阻止帯 (阻止円) の形成を目視により観察した。

3. 実験結果及び考察

酸化黒鉛はその構造に酸素や水酸基を多く有しているため、水になじみやすい親水性の化合物である⁴⁾。酸化黒鉛と有機化合物との親和性を向上させるためには、酸化黒鉛の層間内にアミン化合物を挿入する方法が一般的に用いられる⁵⁾。酸化黒鉛の層間内にアミン化合物を挿入すると、層間内を疎水化できるとともに層間をアミン化合物の鎖長に伴って拡張することが可能となる。挿入する物質が水溶性であれば水溶液中で酸化黒鉛と混合することで層間に物質を挿入することができ、疎水性の有機物質の場合は、乳鉢などの中で混合することで挿入することができる⁵⁾。本研究では、アミン化合物を酸化黒鉛の層間に挿入することで有機化合物であるアセトアルデヒドに対する吸着性能を高めることを検討した。

n-オクチルアミンと複合化した酸化黒鉛及び膨張化黒鉛を試料に用いて吸着試験を行った結果を図 1 及び図 2 に示す。横軸は酸化黒鉛または膨張化黒鉛 10mg に添加した n-オクチルアミンの量である。左側の縦軸は吸着率 (試料を詰めたガラス管に 2ppm のアセトアルデヒドガスを 30 分間供給したときの供給したアセトアルデヒド濃度に対する減少したアセトアルデヒド濃度の割合) で、図中の棒グラフに対応している。右側の縦軸は供給アセトアルデヒド濃度の変化率 (2ppm を 1 としている) を表しており、図中の◆マークに対応している。図 1 から酸化黒鉛に添加する n-オクチルアミンの量が増加するほどアセトアルデヒドの吸着率も増加していることが分かる。これは、アセトアルデヒドがアミンに吸着していることを示唆している。図 2 に示した膨張化黒鉛の場合も酸化黒鉛と同様、n-オクチルアミンの量が増加するほどアセトアルデヒドの吸着率がおおよそ増加しており、アミンがアセトアルデヒドの吸着に影響を及ぼしていることが分かる。酸化黒鉛と膨張化黒鉛を比較した場合は、膨張化黒鉛の方が酸化黒鉛よりも吸着率が高い結果となった。この理由としては、酸化黒鉛と複合化されたアミンは層間内という非常に狭い空間に存在しており、アセトアルデヒドとこのアミンが接触するためには、この微小空間にアセトアルデヒドが侵入していく必要がある。アセトアルデヒドと試料の接触時間は非常に短い時間であるため、この短時間内でアミンと接触できるアセトアルデヒドの量には限りがあると推測される。膨張化黒鉛では、その細孔は酸化黒鉛の層間に比較して非常に大きく、またアミンそのものも膨張化黒鉛の細孔内以外にも存在している可能性が高いため、アセトアルデヒドとアミンは酸化黒鉛よりも容易に接触しやすい環境にあったことが考えられる。これらの理由から膨張化黒鉛の方が

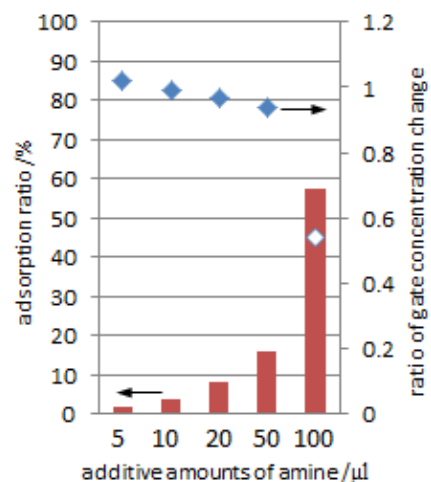


図 1 n-オクチルアミンと複合化した酸化黒鉛のアセトアルデヒド吸着量

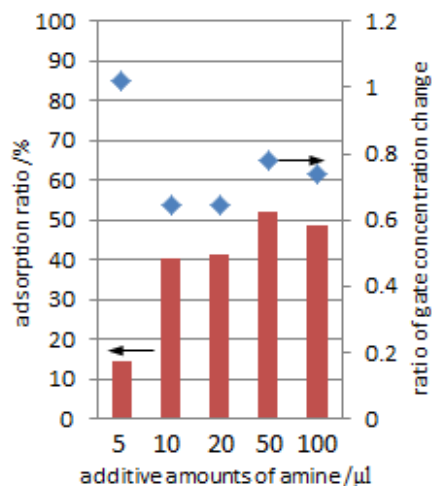


図2 n-オクチルアミンと複合化した膨張化黒鉛のアセトアルデヒド吸着量

酸化黒鉛よりも吸着率が高い結果になったと推測できる。図中で、試料によっては供給したアセトアルデヒド濃度が減少する現象がみられるが、これは試料中に含まれるn-オクチルアミンが揮発し、ガスクロマトグラフまでの流路壁に付着し、その付着したn-オクチルアミンがアセトアルデヒドを吸着しているためと考えられる。実際、揮発しにくい炭素数の大きなドデシルアミンを添加し吸着試験を行ったところ、供給したアセトアルデヒド濃度に変化は生じずほぼ一定の値を示した。吸着率が高かった膨張化黒鉛を用いてドデシルアミン、オクタデシルアミン、1,8-ジアミノオクタンを複合化した試料（膨張化黒鉛10mgにそれぞれのアミンを20mg）を用いて吸着試験を行い、アセトアルデヒド吸着におけるアミンの影響について検討した。結果を図3に示す。

図3の結果から本研究でのアセトアルデヒドに対する吸着率は、オクタデシルアミン<ドデシルアミン<1,8-

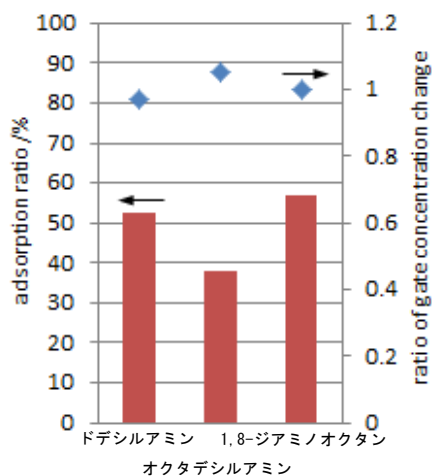


図3 アセトアルデヒド吸着率に対する膨張化黒鉛中のアミンの影響

ジアミノオクタンの順に大きくなることが分かった。アセトアルデヒドはアミンと相互作用を起こしていることが推測され、厳密にはアミンの中にあるアミノ基と相互作用を起こすことでアセトアルデヒドを吸着していることが推測できる。ドデシルアミンとオクタデシルアミンはアミノ基が一つであるが、1,8-ジアミノオクタンはアミノ基を二つ有している。ドデシルアミン、オクタデシルアミン、1,8-ジアミノオクタンの分子量はそれぞれ185.35、269.51、144.26であり、同重量を膨張化黒鉛に添加した場合、分子数では分子量が最も小さい1,8-ジアミノオクタンが最も多くなる。次に分子量が小さいドデシルアミンの分子数が多くなり、オクタデシルアミンの分子数が最も少なくなる。すなわち膨張化黒鉛中に含まれるアミンの分子数の順はオクタデシルアミン<ドデシルアミン<1,8-ジアミノオクタンであり、したがって、膨張化黒鉛中に含まれるアミノ基の順もオクタデシルアミン<ドデシルアミン<1,8-ジアミノオクタンであり、その上1,8-ジアミノオクタンは一分子あたり2つのアミノ基を有しているため、1,8-ジアミノオクタンと複合化された膨張化黒鉛中にはさらに多くのアミノ基が存在していることになる。このアミノ基の数が多いほどアセトアルデヒドを吸着しやすくなるため、図3のような結果が得られたと推測される。

アルデヒドのカルボニル基(C=O)は反応性に富んでおり、アミン類と容易に付加反応が起こり、ついで脱水縮合反応により炭素-窒素(C=N)結合を持つ化合物を生成する⁶⁾。膨張化黒鉛と複合化しているアミンが吸着したアセトアルデヒドと上記の反応を起こしていると仮定すると、一度吸着したアセトアルデヒドは脱離できないことになる。しかし、試料に十分にアセトアルデヒドを吸着させた後、純空気のみを流したところ、吸着したアセトアルデヒドを脱離できることが分かった。すなわち、本実験でのアセトアルデヒドとアミンの相互作用は付加及び縮合反応による化学的結合ではなく、何らかの弱い相互作用である吸着によるものと推測できる。

酸化黒鉛及び膨張化黒鉛に銀ナノ溶液を添加した試料における最小発育阻止濃度測定法による結果を図4及び図5に示す。この測定法では、大腸菌の増殖が認められる場合には培地は濁り、認められない場合には透明な澄んだ培地となる。図4から分かるように、酸化黒鉛を1mg/ml、0.5mg/ml、0.25mg/mlの濃度でNB培地に添加した場合には大腸菌の増殖が確認され、抗菌効果は見られなかった。一方、試料①を1mg/mlの濃度でNB培地に添加した場合には培地に濁りがなく澄んだ様子が観察できる。これは大腸菌の増殖がなく抗菌効果があることを示している。

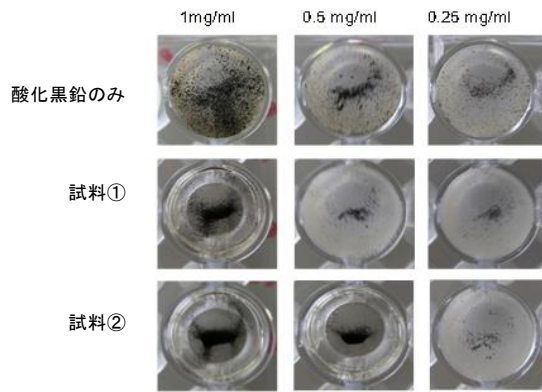


図4 酸化黒鉛に銀ナノ溶液を添加した試料の最小発育阻止濃度測定法による結果

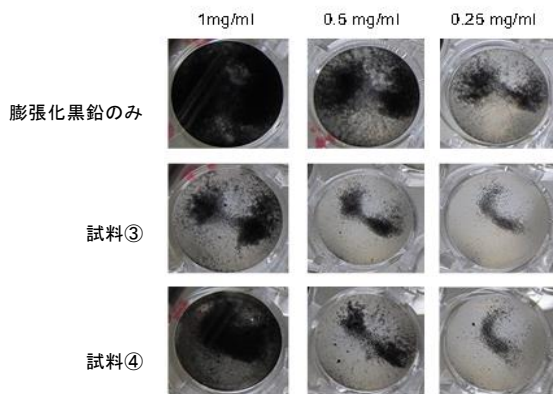


図5 膨張化黒鉛に銀ナノ溶液を添加した試料の最小発育阻止濃度測定法による結果

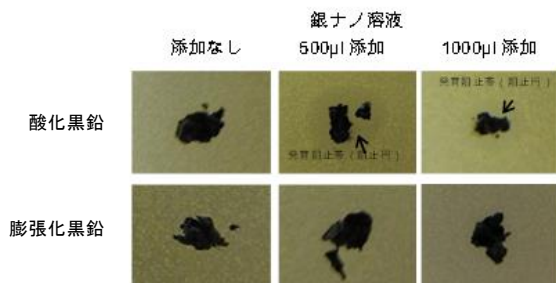


図6 酸化黒鉛及び膨張化黒鉛に銀ナノ溶液を添加した試料の拡散法による結果

0.5mg/ml、0.25mg/ml 及びそれ以下の添加量では抗菌効果は見られなかった。試料②では NB 培地への添加量が 1mg/ml 及び 0.5mg/ml の時には抗菌効果があることが確認できたが、添加量が 0.25mg/ml 以下の試料では培地は濁り、抗菌効果は見られなかった。1mg/ml の割合で試料①を添加した場合と 0.5mg/ml の割合で試料②を添加した場合は、どちらも NB 培地中に含まれる銀の濃度は同じであるため、この濃度以上の銀が含まれていれば抗菌効果が見られると考えられる。膨張化黒鉛を用いた試料においては、図 5 から分かるように、膨張化黒鉛のみ、試料③及び試料④全てにおいて培地は濁り、抗菌効果は見られなかった。

酸化黒鉛及び膨張化黒鉛に銀ナノ溶液を添加した試料における拡散法による結果を図 6 に示す。酸化黒鉛、膨張化黒鉛ともに銀ナノ溶液を添加していない試料では抗菌効果は確認することができなかった。しかし、酸化黒鉛に銀ナノ溶液を添加した試料においては、図 6 から明らかなように発育阻止帯(阻止円)の形成が確認できた。一方で、膨張化黒鉛に銀ナノ溶液を添加した試料に関しては阻止円は形成せず、拡散法においても抗菌効果は確認できなかった。拡散法による阻止円は、試料から遊離した銀ナノ粒子が培地中を拡散することで形成される。酸化黒鉛では試料中の銀ナノ粒子は酸化黒鉛の層間内よりも酸化黒鉛表面に存在していると考えられるため、銀ナノ粒子は培地中では酸化黒鉛から遊離しやすい。一方で膨張化黒鉛では、その細孔の大きさは数百 nm² もあるため、銀ナノ粒子は細孔内にも多く存在し、この細孔中に閉じ込められた銀ナノ粒子は培地中でも容易には遊離しにくいと考えられる。そのため、試料中には同量の銀が存在しているにもかかわらず、酸化黒鉛でのみ抗菌効果が確認できたのではないかと推測される。

4. 結び

本研究では、酸化黒鉛と膨張化黒鉛の吸着性能および抗菌性能について評価した。その結果、酸化黒鉛及び膨張化黒鉛をアミノ化合物と複合化することによりアセトアルデヒドに対する吸着性能を確認することができ、また、液中プラズマ法で作製した銀ナノ粒子と酸化黒鉛を複合化することにより大腸菌の増殖を抑制する抗菌性能を発現することが確認できた。

付記

本研究は、公益財団法人 LIXIL 住生活財団の調査研究助成として行ったものである。

文献

- 1) W. S. Hummers Jr., R. E. Offeman : *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339(1958)
- 2) 吉元, 行木 : 愛知県産業技術研究所研究報告, **7**, 6(2008)
- 3) 行木, 中西 : あいち産業科学技術総合センター研究報告, **1**, 38(2012)
- 4) 吉元, 村井 : あいち産業科学技術総合センター研究報告, **1**, 28(2012)
- 5) Y.Matsuo, T.Miyabe, T. Fukutsuka, Y. Sugie : *Carbon*, **45**,1005(2007)
- 6) 小川, 川崎 : アミンとアルデヒドの反応, 有機合成化学, **21**, 79(1963)