

## 研究ノート

# CNFを添加した纖維用抗菌剤のシンクロトロン分光法による評価

森川豊<sup>\*1</sup>、伊藤雅子<sup>\*1</sup>、浅野春香<sup>\*2</sup>、平石直子<sup>\*3</sup>、北尾圭伍<sup>\*1</sup>

## Evaluation of Antibacterial Agents for Textiles Containing CNF by Synchrotron Spectroscopy

Yutaka MORIKAWA<sup>\*1</sup>, Masako ITOU<sup>\*1</sup>, Haruka ASANO<sup>\*2</sup>,  
Naoko HIRAI SHI<sup>\*3</sup> and Keigo KITAO<sup>\*1</sup>

Industrial Research Center<sup>\*1</sup> Owari Textile Research Center<sup>\*2</sup> Mikawa Textile Research Center<sup>\*3</sup>

Cu(銅)粒子の水分散液に、三河木綿の端材等を加工したセルロースナノファイバー(CNF)を含むセルロースと pH 調整用のクエン酸を添加後、混合し纖維用抗菌剤を調製した。調製後の抗菌剤は、添加剤の違いにより、常温保存時に変色や沈殿が生成した。XAFS を用いた Cu K edge 吸収端の測定により、添加剤の種類によって Cu の酸化状態が異なることが確認された。

### 1. はじめに

近年、人や家畜などに伝播する様々な感染症の対策が社会的な課題となり、銅(Cu)や銀(Ag)などの金属が、感染症の原因となる微生物やウイルスの増殖抑制手段として用いられている。

これら金属の粒子は、塗布剤や添加剤として利用されているが、比表面積が大きく保存時に酸化されやすい。

金属の酸化状態の違いが、微生物等の増殖抑制活性に対して与える影響は不明な点が多いが<sup>1),2)</sup>、一方で、酸化により生じる変色や分散液中の沈殿は、製品寿命の低下要因となり、解決手段が求められている。

そこで本研究では、Cu 粒子を用いた纖維用の抗菌剤を長期間保存する際に、セルロースナノファイバー(以下、CNF)を添加する効果について、XAFS 測定による Cu の酸化状態変化により調べた。

## 2. 実験方法

### 2.1 セルロース原料及び加工

セルロース原料には、イチオリ(株)より入手した三河木綿の端材と結晶性セルロース(旭化成(株)製、セオラス)を適当な割合で用いた。各原料を既報<sup>3)</sup>に準じて湿式粉碎装置(吉田機械興業(株)製、NV)で、太さ 100nm 以下の CNF を含む試料に加工した。なお、NV に繰返し投入した回数を加工回数とした。三河木綿の端材は、NV 加工前に石臼式摩碎機(増幸産業(株)製、スーパーマスコロイダー)で前処理した。

### 2.2 セルロースの形状測定

NV 加工後のセルロースの長さ(平均径及び中位径)は、

粒度分布測定装置(ベックマン・コールター社製、LS13 320)で測定した。また、太さ測定には、SEM(日本電子(株)製 JSM6510A)を用いた。なお、分散剤及びバインダーとして抗菌剤に添加する CNF は既報<sup>4)</sup>に準じて、平均径 : 1~50μm、中位径 : 3~40μm とした。

### 2.3 纖維用抗菌剤及び抗菌綿布帛の調製

Cu 粒子の水分散液(水野金属商事(株)製)に、CNF を含むセルロースと pH 調整用のクエン酸(関東化学(株)製、鹿特級)を添加、混合し纖維用抗菌剤を調製した<sup>4)</sup>。対照試料として、Cu 粒子のみの試料と Cu 粒子とクエン酸のみの試料を調製した。

纖維用抗菌剤に三河木綿の布帛を約 5 分含浸後、105°C で所定時間乾燥させ抗菌布帛を調製した。JIS L1902 により黄色ブドウ球菌(*Staphylococcus aureus* NBRC12732)に対する布帛の抗菌活性を測定した。

### 2.4 保存試験

纖維用抗菌剤と対照試料の溶液を、各々容器に密閉し常温で静置保存した。抗菌布帛は透明なポリエチレン製の袋に入れ、常温で保存した。保存後の変色及び沈殿の発生を目視で確認した。

### 2.5 XAFS 測定

あいちシンクロトロン光センターの大気圧条件 XAFS 測定システムを用い、Cu K edge 吸収端を測定した。標準品等固体試料はカーボンテープにより固定し、液体試料は、約 1 年保存後にポリエチレン製の溶液セルに封入し測定した。なお、Cu の酸化状態比率算出の LCF(線形結合フィッティング)解析時には、Cu、Cu<sub>2</sub>O、CuO、Cu(OH)<sub>2</sub> 及び Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · xH<sub>2</sub>O の標準スペクトル

<sup>\*1</sup> 産業技術センター 環境材料室 <sup>\*2</sup> 尾張纖維技術センター 素材開発室 <sup>\*3</sup> 三河纖維技術センター 製品開発室

を用いた。測定データの処理は、解析ソフトウェア Athena を用いた。

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 セルロース原料加工と形状

原料(三河木綿の糸及び 5 重ガーゼの端材)を NV で 5 回加工時に、水中で高分散化した。**図 1** に NV5 回加工後の様々な色の 5 重ガーゼ端材の外観写真を示す。



**図 1** NV5 回加工後の様々な色の 5 重ガーゼ端材の外観写真

**表 1** に 5~20 回 NV で加工した原料(三河木綿の糸及び 5 重ガーゼの端材)の平均径及び中位径の測定結果を示す。処理回数の増加に伴い、平均径及び中位径は小さく(短く)なることが確認された。糸は 20 回の加工回数で纖維用抗菌剤に用いる形状(平均径 1~50 $\mu\text{m}$ 、中位径 3~40 $\mu\text{m}$ )<sup>3)</sup>となったため、抗菌剤に添加した。なお、SEM 観察の結果、糸、5 重ガーゼとともに加工回数 10 回で 100nm 以下の太さの CNF が確認された。

**表 1** NV で加工した原料の平均径及び中位径の測定結果

原料	NV処理回数 (回)	平均径 ( $\mu\text{m}$ )	中位径 ( $\mu\text{m}$ )
糸	5	364.1	203.1
	10	53.2	31.9
	20	44.2	21.1
5重ガーゼ	5	147.1	147.1
	10	90.3	43.2
	20	69.1	34.1

#### 3.2 纖維用抗菌剤及び抗菌布帛の保存試験

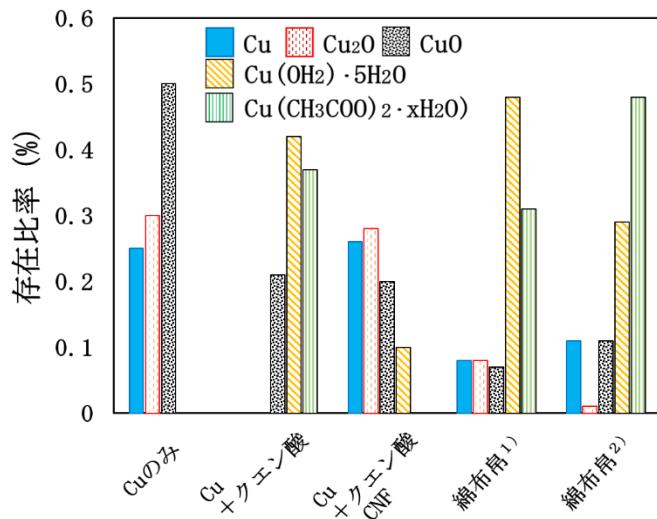
Cu 粒子の水分散液は、クエン酸添加時、さらに CNF を含むセルロースを添加し纖維用の抗菌剤とした際にも青色を示した。これら溶液を 1 年以上常温保存したところ、纖維用抗菌剤は青色の高分散液を維持したが、クエン酸のみを添加した試料は青緑色の沈殿を生じた。また、無添加試料は 1 カ月以内に黒色の沈殿が多量に生じた。

なお、抗菌加工直後の三河木綿の布帛は、黄色ブドウ球菌に対して 5.6 という高い抗菌活性(2.0 以上は抗菌効果あり)を示し、1 年以上常温保存後も、外観及び抗菌活性値に変化はみられなかった。

#### 3.3 XAFS 測定

**図 2** に標準スペクトルを用いて LCF 解析を実施した

結果を示す。Cu のみの試験区は CuO の成分比率が高いが、クエン酸処理を行うと、ほぼ 2 倍の成分(水酸基やカルボキシル基)となった。さらに、クエン酸に CNF を添加すると Cu や Cu<sub>2</sub>O といった 0 価、1 価に還元される現象が確認された。約 1 年及び 3 年保存した抗菌綿布帛でも、Cu や Cu<sub>2</sub>O が確認されており、綿布帛上でも、酸化抑制効果の可能性が示された。



**図 2** 各種 Cu 分散液及び綿塗布後の XAFS スペクトル LCF 解析結果

1)約 1 年保存、2)約 3 年保存

### 4. 結び

本研究の結果は、以下のとおりである。

- 綿端材の加工を行い、NV 加工 10 回以上で 100nm 以下の CNF が確認された。
- CNF を含む纖維用抗菌剤は、保存 1 年後も変色や沈殿の発生が認められなかった。
- CNF と金属の酸化の関係について、新たな知見を得たが、抗菌活性への影響は今後の調査が必要である。

### 付記

本研究は、公益財団法人科学技術交流財団の令和 6 年度「産学協創チャレンジ研究開発事業(大学シーズ型)」の研究助成を受けて実施した成果の一部である。

### 文献

- J.Konieczny and Z.Rdzawski: *Archives of Materials Science and Engineering*, **56**, 53(2012)
- H.Komura, H.Kawakami and S.Komemushi: *Journal of Japan Institute of Copper*, **61**(1), 200(2022)
- 特許第 5232976 号
- 特開 2023-013406 号