

竹粉末複合化ポリプロピレンの抗菌化に関する研究（第2報）

琴原 優輝^{*1)}, 山下 浩一^{*1)}Study of Antimicrobial processing of Bamboo powder/Polypropylene composites using Etak (2nd Report)KOTOHARA Yuki^{*1)}, YAMASHITA Hirokazu^{*1)}

昨年度の検討の結果、竹粉末を複合化したポリプロピレンについて成形表面を切削し、竹粉末相を表面に出すことができれば Octadecyl dimethyl (3-triethoxysilylpropyl) ammonium chloride (Etak) により抗菌化できることが分かった。そこで今回、竹粉末相の表面出しが出来た場合の抗菌剤の維持性及び二次加工以外の方法による表面出しの方法について検討を行った。その結果、竹粉末相が表面に出せた場合に抗菌化を行うと、洗濯するにつれ脱落は起きるものの、50回洗濯を行っても抗菌剤が維持されていることが分かった。二次加工以外の方法による表面出しの方法では、マレイン酸変性ポリプロピレン割合を増やすよりも竹粉末量を増やす方が有効であることが分かった。また、竹粉末量を増やす場合、80 wt%以上の割合で全面に露出しうることが分かった。さらに、全面に露出する竹粉末割合の閾値は70 wt%から80 wt%の間に存在していることが分かった。しかしながら、竹粉末量を増やすと成形加工性の低下が考えられるため抗菌性と両立できる方法を見出す必要がある。

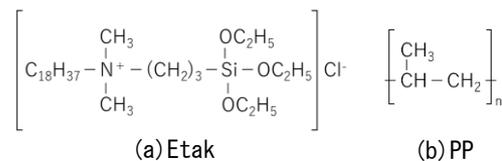
1. 緒言

昨年度、奈良県産業振興総合センターの取り組みにおいて、第四級アンモニウム塩の抗菌剤である Octadecyl dimethyl (3-triethoxysilylpropyl) ammonium chloride (Etak) を使用した竹粉末複合化ポリプロピレンの抗菌化について検討した結果、混練した竹粉末の表面出しが課題であることを報告した¹⁾。今回、表面出しが出来た場合の抗菌剤の維持性及び二次加工以外の方法による表面出しの方法について検討を行ったので報告する。

2. 原理

Etak 及びポリプロピレン (PP) の構造式を図1に示す。本検討で用いた Etak は図1 (a) に示したとおり、抗菌性を発揮するアンモニウム基及びヒドロキシル基 (OH 基) 等と共有結合を形成するアルコキシシリル基を有したエトキシシラン系第四級アンモニウム塩であり、抗菌性を付与したい器材の表面に OH 基が存在すれば強固に固定化されるという特徴を持つ^{2,3)}。一方、図1 (b) に示したとおり、PP は OH 基を有しておらず、単体では Etak が固定化されることはない。従って、Etak で PP を抗菌化するためには、何らかの手段で PP 基板の表面に OH 基を導入する必要がある。前回の報告¹⁾では、竹粉末由来の OH 基が表面に出ることを期待して、50 wt%となるよう竹粉末を PP に混練した複合樹脂を作製し、抗菌化の検討を行った。その結果、

竹粉末を単純に混練するだけでは基板表面は PP 相に覆われてしまい竹粉末が多く含まれる相が埋没してしまう一方で、その表面の PP 相を削ることで抗菌化ができることが分かった。そこで今回は、表面を切削して抗菌化した場合の抗菌剤の維持性について確認を行うとともに、竹粉末の割合を増やすことで表面切削せずに基剤表面に OH 基を導入できないか検討を行った。



(a) Etak

(b) PP

図1 Etak 及び PP の構造式

3. 実験方法

3.1 材料

PP には日本ポリプロ (株) 製ノバテック PPMA3 を用いた。相溶化剤には三洋化成工業 (株) 製のマレイン酸変性 PP (MAPP) であるユーメックス 1010 を用いた。Etak には、マナック (株) 製の原液 (40% アルコール溶液) を用いた。竹粉末には市販されている土壌改良用の竹パウダーを用いた。

3.2 試料成形

材料の混練には (株) 東洋精機製作所製 4C150 型の微量

*1) 繊維・毛皮革・高分子グループ

混練分散装置ラボプラストミルを用いた。セグメントミキサーは R60 を使用し、190 °C で 10 分間、40 rpm の条件で行った。各配合割合は表 1 に示すとおりである。その後、混練物を大阪ケミカル製フォースミルで粗粉碎し、熱プレスにより 15 cm × 6.5 cm × 3 mm 厚の板に成形した。熱プレスは、190 °C で 10 分間予熱した後、100 kgf/cm² の圧力で 2 分間行った。ここから 2 cm 角程度の短冊状に切り出したものを各検討で用いる試料とした。

表 1 各試料の配合

No	試料名	PP	竹粉末	MAPP
①	50 % 竹粉末/ 2 % MAPP/PP	19.2 g	20.0 g	0.8 g
②	60 % 竹粉末/ 2 % MAPP/PP	15.2 g	24.0 g	0.8 g
③	70 % 竹粉末/ 2 % MAPP/PP	11.2 g	28.0 g	0.8 g
④	80 % 竹粉/ 2 % MAPP/PP	7.2 g	32.0 g	0.8 g
⑤	90 % 竹粉末/ 2 % MAPP/PP	4.0 g	45.0 g	1.0 g
⑥	50 % 竹粉末/ 10 % MAPP/PP	16.0 g	20.0 g	4.0 g
⑦	50 % 竹粉末/ 20 % MAPP/PP	12.0 g	20.0 g	8.0 g

3.2 洗濯に対する抗菌剤の維持性検討

抗菌剤の維持性検討には、表 1 に示した①試料を用いた。初めに竹粉末相を表面に出すため、ローランド製切削加工機 DG MDX540-AP により目視で表面の光沢がなくなる程度、試料表面の切削を行った。次いで、1 vol% Etak に 3 分程度浸漬し、70 °C ~ 100 °C で乾燥させた。これを抗菌化試料とした。そこから、ウレタンスポンジと市販の洗剤を用いて手洗いによる表面の洗浄（洗濯）を行い、ドライヤーで乾燥を行った。この時、洗濯回数は抗菌化試料毎に 0 回、10 回、30 回、50 回とし、各回数における蛍光 X 線による元素分析及び 0.03 w/v% プロモフェノールブルー指示薬 (BPB 指示薬) による抗菌剤の有無の確認を行った。蛍光 X 線分析及び BPB 指示薬による方法の詳細は既報¹⁾のとおりである。

3.4 配合割合による竹粉末相の表面出し検討

配合割合による竹粉末相の表面出し検討には、表 1 に示した①試料から⑦試料を用いた。ここで①から⑤は竹粉末割合アプローチ試料、①、⑥及び⑦は MAPP 割合アプローチ試料である。各試料について、日本分光製 FT/IR6600 を使用しダイヤモンドプリズムを用いた ATR 法により成形表面

のスペクトルを取得した。その後、竹粉末由来と考えられる吸収が強く見られたアプローチ試料について、前述の方法により抗菌化及び抗菌剤の有無の確認を行った。

4. 結果及び考察

4.1 洗濯に対する抗菌剤の維持性の検討結果

洗濯を行った試験片について蛍光 X 線分析により得た Si 及び Cl のネット強度を図 2 に示す。ここで、未加工試験片の項目は、既報¹⁾の抗菌化していない 50 wt% 竹粉末 / 2 wt% MAPP/PP の試験片の各分析値をネット強度に換算した数値を用いている。図 2 に示したとおり、Si についてみると、抗菌化前後で大きく強度が上がっており、抗菌剤が付与されていることが分かる。そこから洗濯を行うと、30 回までは洗濯回数を重ねる度に減少していくが、そこから未抗菌化試験片よりも高い水準で概ね一定になっている。このことから、洗濯を行うと抗菌剤の脱落が起きるものの、ある程度抗菌剤が維持されていることが示唆される。なお、この抗菌剤の脱落原因としては、抗菌剤の物理吸着成分の脱落もしくは抗菌化された竹粉末の試験片表面からの物理的な脱落があると考えられるが、竹粉末の物理的な脱落であれば洗濯回数に応じて減少傾向が続いてもよいと思われるため、前者である可能性が高いものと考えられる。一方、Cl についても Si ほど強度に差があるわけではないが、基本的には同じ挙動を示しており、抗菌化前後で微増し、洗濯回数 10 回以降、概ね一定になっている。しかしながら、Cl では一定になる水準が未抗菌化試験片を下回っており抗菌剤が維持されているとは言えない結果となった。

次に、各洗濯試験片について BPB 指示薬に浸漬した前後の様子を図 3 に、変色の有無について目視で確認した結果を表 2 に示す。表 2 のとおり、洗濯回数 0 回の試験片が最も強く変色しており、洗濯回数 10 回以降、やや変色の程度は落ちるものの、洗濯回数に関わらずほぼ同程度の変色していることが確認できた。従って、BPB 指示薬の変色確認においても洗濯をすることで抗菌剤は減少するものの、ある程度維持されていることが分かった。また、これは蛍光 X 線分析でみられた Si の挙動と定性的に一致していることが分かった。以上のとおり、抗菌化した試験片について洗濯を行うとある程度減少するものの 50 回洗濯しても抗菌剤は維持されていることが分かった。また、蛍光 X 分析では、Si の挙動の方が Cl よりも実体を反映していることが分かった。これは、今回用いた竹粉末が土壤材料改良剤であり水溶性の塩化物が含まることが想定されるため、抗菌剤の付与による Cl 量の増加と洗濯による Cl の流出が同時に起きているものと考えられ、逆に、Si についてはそういった影響を受けにくいためであると考えられる。従って、以降、蛍光 X 線分析の結果を見る場合、Si を指標とすることとした。

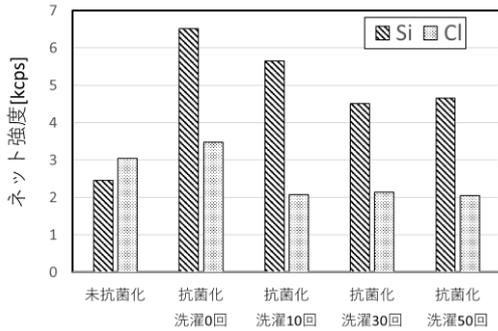


図 2 各洗濯回数における Si 及び Cl 強度

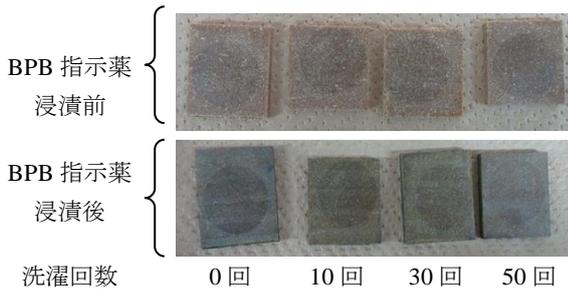


図 3 各洗濯回数における BPB 浸漬前後の様子

表 2 BPB 指示薬による各試料の変色の有無

洗濯回数	0回	10回	30回	50回
BPB 変色	◎	○	○	○

○；変色，◎；強い変色

4.2 配合割合による竹粉末相の表面出しの検討結果

配合割合による竹粉末相の表面出しの検討結果として、まず竹粉末割合アプローチ試料の IR スペクトルを図 4 に示す。図中 PP は、比較用として MAPP と竹粉末を混練していない純粋な PP を測定したものである。また、縦軸は、各試料を比較しやすいよう吸収がない 1800 cm⁻¹ から 2322 cm⁻¹ 間の平均値で規格化した反射率を採用している。図 4 に示したとおり、竹粉末割合が増えるにつれ試料ほど規格化に使用した波数領域から低波数側の領域で強く現れてくる吸収がある。そこで、竹粉末由来と考えられる 1026 cm⁻¹ のピークに着目し、竹粉末割合と規格化反射率をプロットしたグラフを図 5 に示す。図 5 から分かるとおり、竹粉末割合が 50 wt% から 80 wt% にかけて反射率が下がっており、竹粉末割合を増やすほど吸収が強くなっている様子が分かる。また、竹粉末割合 90 wt% では 80 wt% よりも反射率が上がっているが、これは、成形した試料表面が 90 wt% では細かい凹凸あるなど荒れており、表面の IR 信号が弱くなり過小評価してしまったためであると考えている。これについては、成形条件の検討が必要であるが、50 wt% と比較

すると十分竹粉末を添加した効果が出ており、竹粉末割合アプローチは試料表面に竹粉末を出すには有効であると言える。

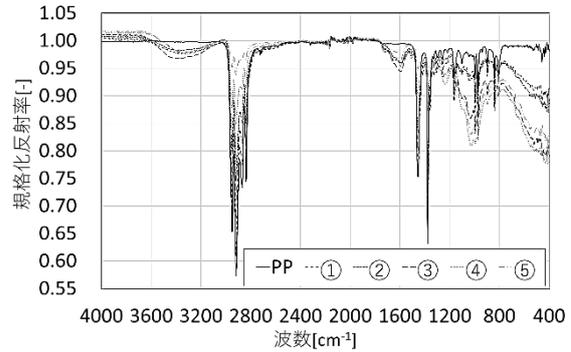


図 4 竹粉末割合アプローチにおける各 IR スペクトル

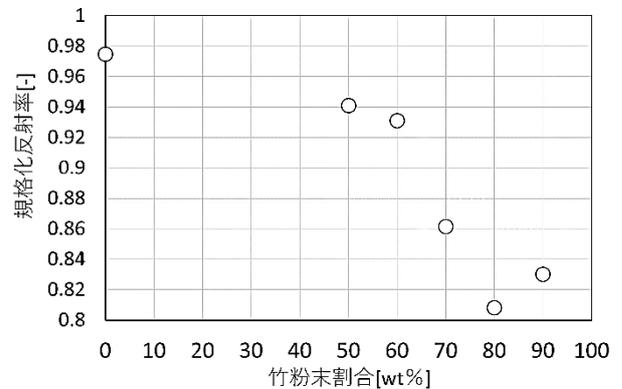


図 5 1026cm⁻¹における規格化反射率と竹粉末割合の関係

次に、MPAA 割合アプローチ試料の IR スペクトルを図 6 に示す。ここでも、竹粉末割合アプローチ試料の場合と同様の方法により規格化した反射率を採用している。図 6 に示したとおり、MAPP 割合の変化によって IR スペクトルにも若干の変化が見られている。そこで、先ほど同様、竹粉末が増えると現れてくる 1026 cm⁻¹ のピークに着目し、MAPP 割合と規格化反射率をプロットしたグラフを図 7 に示す。この図から分かるとおり、MAPP を 2 wt% から 20 wt% まで変化させた試料では、ほとんど規格化反射率に変化がない。従って、MAPP 割合アプローチは竹粉末を表面に出す効果はないと言える。

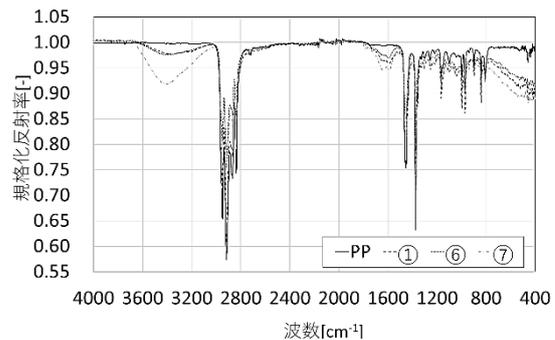


図 6 MAPP 割合アプローチにおける各 IR スペクトル

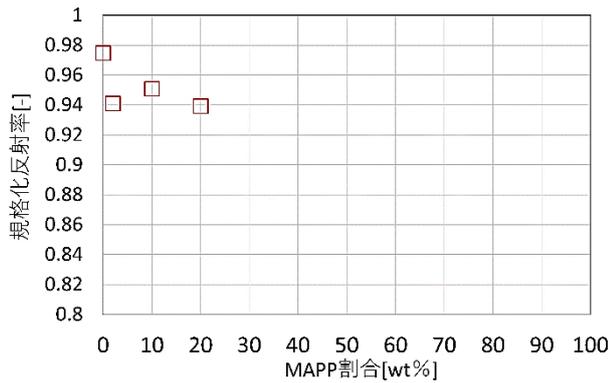


図 7 1026cm⁻¹における規格化反射率と MAPP 割合の関係

以上の結果のとおり, 表面切削を行わなくとも竹粉末割合を増やすことで試料表面に竹粉末を出すことができることが分かったため, 本アプローチによる各試料について抗菌化を行い, 抗菌剤の有無の確認を行った. 初めに, 抗菌化前後の Si の蛍光 X 線分析結果を図 8 に示す. どの試料においても抗菌化後の方が抗菌前よりも高い強度が出ており, 抗菌剤が付与されていることが分かる. 一方で, BPB 指示薬に浸漬させた前後の様子を図 9 に, 目認で確認した結果を表 3 に示すが, 表面の変色が認められたのは②の 60 wt% 以降の試料であった. また, 全面の変色が認められたのは④の 80 wt% の試料からであり, それまでは変色していても部分的な変色に留まる結果であった. これは竹粉末の割合を増やすことで成形表面に竹粉末が露出し始めたことによるものと考えられる. ③の 70 wt% の試料と④の 80 wt% の試料では明らかに試料の質感が異なっており, その間に竹粉末が全面的に表面に露出するかどうかの閾値が存在していると考えられる. これについてはさらなる検討が必要である. これらの結果のとおり, 竹粉末の割合を増やすアプローチでは表面切削を行わずとも全面的に抗菌化できることが分かった. しかしながら, 竹粉末量を増やすと成形加工性も落ちることが想定されるため, 今後は成形加工性にも留意しながら抗菌性と両立できる方法を見出す必要がある.

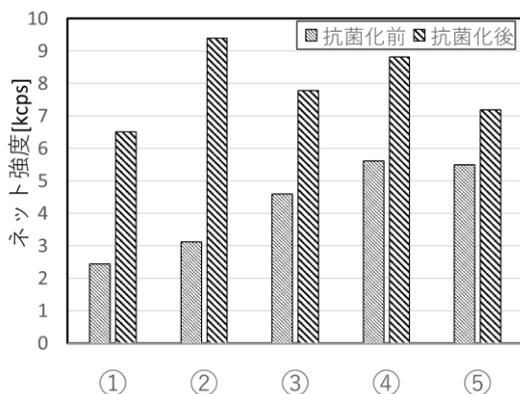


図 8 1026cm⁻¹における規格化反射率と MAPP 割合の関係

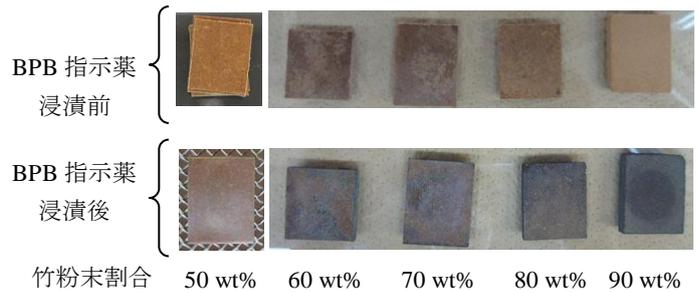


図 9 各竹粉末割合における試験片の変色の様子

表 3 BPB 指示薬による各試料の変色の有無

竹粉末割合	50 wt%	60 wt%	70 wt%	80 wt%	90 wt%
BPB 変色	×	△	△	○	◎

×; 変色なし, △; 部分的に変色, ○; 変色, ◎; 強い変色

5. 結言

今回, 竹粉末相の表面出しが出来た場合の抗菌剤の維持性及び二次加工以外の方法による表面出しの方法について検討を行った. その結果, 竹粉末相が表面に出せた場合に抗菌化を行うと, 洗濯回数を増やすにつれ脱落は起きるもの, 洗濯を 50 回行っても抗菌剤が維持されていることが分かった. 二次加工以外の方法による表面出しの方法では, MAPP 割合アプローチよりも竹粉末量アプローチの方が有効であることが分かった. また, 竹粉末割合を増やすと 80 wt% 以上の割合で全面に露出しうることが分かった. さらに, 全面に露出する竹粉末割合の閾値は 70 wt% から 80 wt% の間に存在していることが分かった. しかしながら, 竹粉末量アプローチでは成形加工性の低下が考えられるため, 抗菌性と両立できる方法を見出す必要がある.

謝辞

本研究の実施にあたりご協力いただきました公益財団法人関西文化学術研究都市推進機構 本田様, 帝塚山大学 藤原先生, 倉敷紡績株式会社 勝圓 様に深く感謝いたします. また, 本研究で使用した切削加工機は奈良県産業振興総合センター内に設置された「なら A I ラボ」を活用させて頂いたほか, FT-IR 及び蛍光 X 線分析装置は公益財団法人 JKA の「機械工業振興補助事業」により実施させて頂きました.



参考文献

- 1) 琴原優輝ほか, 竹粉末複合化ポリプロピレンの抗菌化に関する研究, 奈良県産業振興総合センター研究報告, No.46, 24-27 (2020)
- 2) 藤原永年, 「第4級アンモニウム塩の抗菌活性」, 第76回けいはんなサイエンスカフェ資料, 2018
- 3) 国立大学法人広島大学ほか, 特願 2013-536372「抗菌性を有する剤が固定化された物品及びその製造方法