

カル製フォースミルで粗粉碎し、熱プレスにより15cm×6.5cm×3mm厚の板に成形した。熱プレスは、190℃で10分間予熱した後、100kgf/cm²の圧力で2分間行った。ここから2.5cm×6.5cm×3mm厚の短冊状に切り出したものを曲げ試験用の試験片とした。後加工法では、曲げ用の試験片をさらに半分に切り出したものについて、1 vol%Etakに3分程度浸漬し、70℃～100℃で乾燥させた。これを抗菌化試料とした。先加工法では、半分に切り出したものを抗菌化試料とした。また、後加工法では1 vol%Etakの代わりに蒸留水に浸漬させた試料を、先加工法では、改質竹粉末を未改質の竹粉末に置き換えた試料をそれぞれ抗菌化確認時のブランクとした。

表 1 各試料の配合

No	試料名	PP	竹粉末 (改質含)	MAPP
①	0%竹粉末 /2%MAPP/PP	39.2 g	0 g	0.8 g
②	50%竹粉末 /0%MAPP/PP	20.0 g	20.0 g	0 g
③	50%竹粉末 /2%MAPP/PP	19.2 g	20.0 g	0.8 g
④	50%改質竹粉末 /0%MAPP/PP	19.2 g	20.0 g	0 g
⑤	50%改質竹粉末 /2%MAPP/PP	19.2 g	20.0 g	0.8 g

3.3 曲げ特性試験

曲げ弾性率及び最大曲げ応力の測定には、万能試験機（インストロン社製インストロン 5582）を用いた。曲げ弾性率は3点曲げ、支点間距離 48mm、試験速度 1mm/minで行った。最大曲げ応力は3点曲げ、支点間距離 48mm、試験速度 10mm/minで行った。

3.4 蛍光X線分析による抗菌化の確認

抗菌化試料に対し、Etak由来のSiやCl元素が存在しているか確認するため、蛍光X線による元素分析を行った。分析装置には(株)リガク製のZSX PrimusIIを用いた。この時、試料サイズφ20で全元素分析により行った。

3.5 pH指示薬による抗菌化の確認

Etakが抗菌化試料の表面に存在しているか確認するため、0.03w/v%ブロモフェノールブルー指示薬（BPB指示薬）を用いた変色の有無を目視確認した。BPB指示薬は、和光純薬工業（株）製特級のBPBについてナカライテスク製エタノール(99.5)で調整したものを用いた。

4. 結果及び考察

4.1 各試料の曲げ弾性率及び最大曲げ応力

初めに、各試料について測定した曲げ弾性率の結果を図2に示す。図中のバーは標準偏差を、PPカタログ値はメーカ公称のPPの曲げ弾性率を表示している。また、①から⑤は表1に示したNoと対応している。特に断りがない限り、以降同様である。図1に示したとおり、MAPPや竹粉末の改質の有無に関わらず、竹粉末を添加した試料はPPカタログ値よりも数値が高く、期待どおり補強効果が得られていることが分かる。また、MAPPのみを添加した試料は、PPカタログ値よりも低い値となっている。これは、MAPPがPPよりも低分子量であり、試料が柔らかくなったためであると理解できる。一方で、改質の有無に関わらず竹粉末を添加した試料については、MAPPを添加していないものよりも添加したものの方が高い弾性率となっている。これは、疎水性のPPと親水性の竹粉末が、MAPPを介して均一に混ざったためであると考えられ、MAPPが相溶化剤として有効に働いた結果が出たものと理解できる。

同様に、各試料について測定した最大曲げ応力の結果を図3に示す。曲げ弾性率の場合と異なり、MAPPのみを添加した試料の方が、添加していないものよりも高い最大曲げ応力となっている。これは、PPよりも低分子量であるMAPPを添加したことにより、柔らかくなった反面、折れにくくなったためであると理解できる。一方、改質の有無に関わらず竹粉末を添加した試料のうち、MAPPを添加していないものについては、PPカタログ値よりも大きく下回っていることが分かる。これは、疎水性であるPPと親水性である竹粉末の相溶性が悪く、不均一に分散された竹粉末に応力が集中してしまったためであると考えられる。従って、改質の有無に関わらず竹粉末を添加した試料でかつ、MAPPも添加した試料では、相溶性の向上により概ねPPカタログ値と同程度に改善されている。

これらの結果のとおり、補強の観点からは、MAPPと竹粉末の両方を添加することが望ましいと言える。

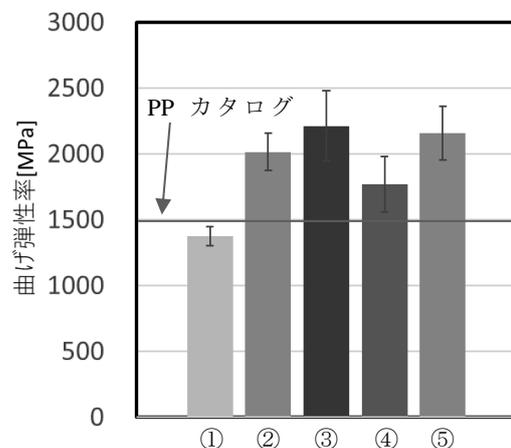


図 2 各試料における曲げ弾性率 (n=5)

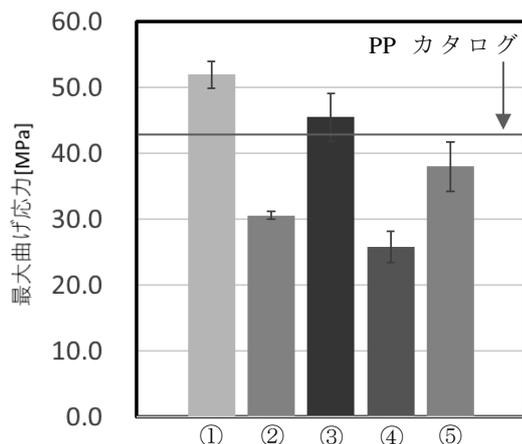


図 3 各試料における最大曲げ応力 (n=3)

4.2 各試料の抗菌化確認

蛍光 X 分析による元素分析の結果を表 2 及び表 3 に示す。分析は全元素について行ったが, Etak に由来すると考えられる Si 及び Cl 元素の結果についてのみ示している。また, ブランクはそれぞれの試料に応じたブランクである。まず, 表 2 について見る。表 2 では後加工法により作製した試料における蛍光 X 線分析の結果を示している。この表より, どの試料においてもブランクよりも Si 及び Cl 元素の分析値が増加しており, 抗菌剤が付与されていることが分かった。一方で, MAPP のみを添加した①と竹粉末のみを添加した②を比較すると, 分析値の向上は①の方が高くなっており, 竹粉末の添加は MAPP ほど抗菌化に寄与していないことが分かった。また, ブランクの分析値を差し引いた数値で比較しても, MAPP と竹粉末の両方を添加した③が最も高い分析値となることが分かった。これらの結果から, 後加工法による抗菌化においても, 曲げ特性と同様, 竹粉末と MAPP の両方を添加することが望ましいと言える。次に表 3 の結果について見る。表 3 では先加工法により作製した試料における蛍光 X 線分析の結果を示している。ここから分かるとおり, 後加工法と同様, どの試料においてもブランクよりも Si 及び Cl 元素の分析値が増加しており, Etak が付与されていることが分かった。また, MAPP の添加の有無による各元素の分析値の差もほとんど見られておらず, Etak を先に竹粉末に作用させているという先加工法の特徴が現れることが分かった。後加工における抗菌化の観点では, 蛍光 X 線分析では MAPP は必ずしも必要でないと言える。

表 2 後加工法により作製した試料の蛍光 X 線分析

元素	分析値[mass%]					
	ブランク	①	ブランク	②	ブランク	③
Si	0.0055	0.0948	0.0437	0.0724	0.0487	0.1470
Cl	未検出	0.0458	0.0700	0.0878	0.0750	0.1369

表 3 先加工法により作製した試料の蛍光 X 線分析

元素	分析値[mass%]			
	ブランク	④	ブランク	⑤
Si	0.0421	0.1865	0.0461	0.1881
Cl	0.0993	0.2219	0.0969	0.2169

以上のとおり, 蛍光 X 線分析の結果からどの試料についても Etak が付与されていることが分かった。しかしながら, 抗菌性を発揮するためには Etak が試料の表面に付与されている必要があると考えられる。そこで, BPB 指示薬により試料表面の変色の有無の確認を行った結果を表 4 に示す。ここで, Etak を使用していない④と⑤のブランクについては, より変色が期待された Etak を使用した①から③のブランクにおいて変色がほとんど認められなかったため, 試験を省略している。表 4 に示したとおり, いずれの試料においても成形面は変色なし若しくはわずかな変色のみに残っている結果であることが分かった。一方で, 各試料を切り出した際の切断面について見ると, 改質の有無に関わらず竹粉末を添加した抗菌化試料で強い変色が認められ, Etak が付与されていると考えられる結果であった。これらのことから, 蛍光 X 線分析の結果から期待されたほど成形面は抗菌化されておらず, 表面に竹粉末があまり存在していないことが示唆された。

表 4 BPB 指示薬による各試料の変色の有無

No	ブランク		抗菌化試料	
	成形面	切断面	成形面	切断面
①	×	×	△	△
②	×	△	△	◎
③	×	△	△	◎
④	未試験	未試験	×	◎
⑤	未試験	未試験	×	◎

×; 変色なし, △; わずかな変色, ◎; 強い変色

そこで, これを確認するため, Etak に浸漬していない②及び③の試料の成形面及び切断面について, 日本分光製の FT-IR-6600 を用いて, ダイヤモンドプリズムによる ATR 法で IR スペクトルを測定した。その結果を図 4 に示す。図 4 では左側に②の成形面及び切断面のスペクトルを, 右側に③の成形面及び切断面のスペクトルを示している。この図のとおり, いずれも明らかに成形面と切断面で異なるスペクトルとなっており, 状態に差があることが分かる。特に, 成形面では典型的な PP 由来と考えられる吸収が強く出ているのに対し, 切断面では竹粉末由来と考えられるセルロース系の吸収が強く現れている。このことから, BPB 指示薬による確認の結果のとおり, 竹粉末は試料の内部には存在しているが, 試料表面にはほとんど存在していないという

ことが分かった。従って、抗菌化を十分に行うためには、竹粉末が存在している相を何らかの手段で露出させることが必要であると考えられる。また、BPB 指示薬の変色の結果から考えると、改質竹粉末を用いた場合でも同様の状態であると予想される。

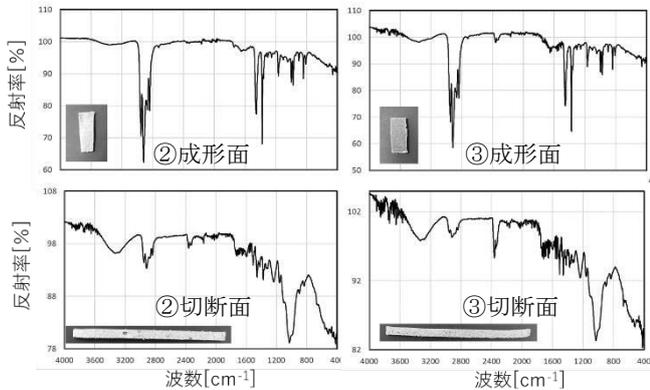


図 4 各試料における IR スペクトル

4.3 切削面の抗菌化

BPB 指示薬で変色した③の切断面を目視で観察すると、表層部のみが変色しておらず、その内側が強く変色されている様子であったため、表層部の厚みを確認するため(株)キーエンス製の大型マイクロスコープ VR-3200 により切断面の観察を行った。その観察像を図 5 に示す。この図から、変色がない相は表面から約 30 μm 程度であり、それ以降は全体的に変色していることが分かった。従って、機械的にこの表面さえ切削すれば、変色する相、すなわち、竹粉末が存在している相を出すことができると考えられる。

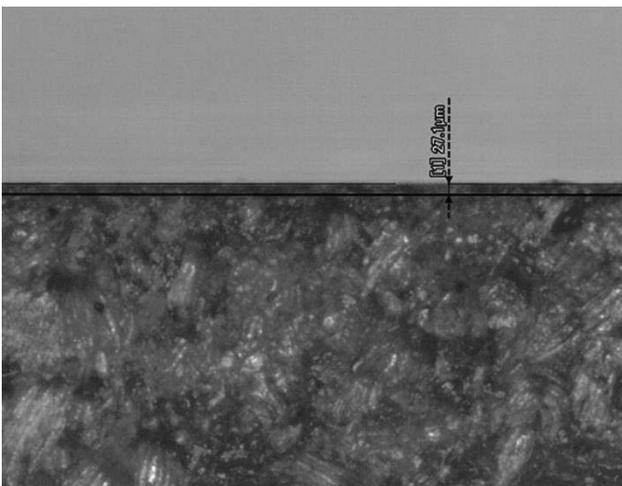


図 5 大型マイクロスコープによる観察像

そこで、電動の丸鋸盤により部分的に成形面を切削した抗菌化前の③の試験片を作製し、後加工法の手順で抗菌化を行った後、BPB 指示薬で変色の有無を確認した。この時の BPB 指示薬の使用前後の写真を図 6 に示す。図中、三角の枠で囲った部分が切削した箇所である。この図から分か

るとおり、切削していない成形面はこれまでと同様、わずかな変色が見られる程度であるが、切削した面については全面的に強く変色しており、期待どおりの結果を得ることができた。これらのことから、表面を切削することは抗菌化するにあたり有効であると言え、やはり、竹粉末の存在する相を何らかの手段で露出させることが重要であると結論できる。

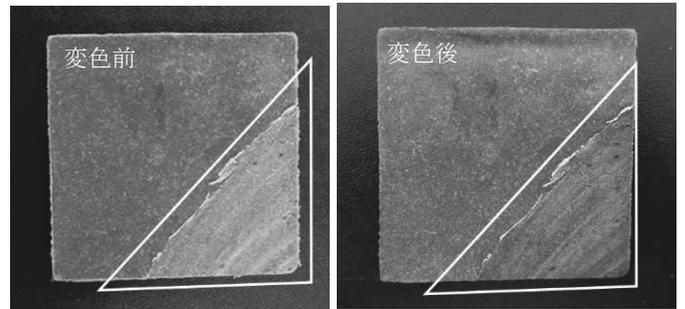


図 6 切削試料の変色の様子

5. 結言

今回、竹粉末複合化 PP における Etak による抗菌化について検討を行った。その結果、竹粉末の補強効果の観点では、竹粉末の改質の有無に関わらず、MAPP を添加する方が良かったことが分かった。一方で、抗菌化の観点では、竹粉末の事前改質や MAPP の添加の有無に関わらず、竹粉末が表面に露出しておらず、十分に抗菌化できていないことが分かった。この改善方法として、表面を切削することが有効であり、竹粉末の存在する相を何らかの手段で露出することが重要であることが分かった。

6. 謝辞

本研究の実施にあたり、ご助言と共に Etak をご提供いただきました倉敷紡績株式会社 勝圓様及び帝塚山大学 藤原先生に深く感謝いたします。

また、本研究で使用した FT-IR 6600 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) 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
- 2) 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」