

26 皮革の抗菌・抗カビ化に関する研究

原田 修, 鷺家洋彦, 山岸憲史, 本田幸司

1 目的

皮革は布地のように洗濯ができないため、汗等の汚れが蓄積されて菌やカビの繁殖に起因するにおいやシミが発生してしまう。その中で、昨今の新型コロナウイルス蔓延で抗ウイルスとともに抗菌に対する意識が高まっている。抗菌成分が入ったスプレー剤は多く市販されているが、持続性があるとはいはず、知らぬ間ににおいやカビが発生してしまう。そこで本研究では、4種類の抗菌剤を仕上げ膜に固定させる等の方法で持続性のある抗菌革の製造を試みた。また、抗カビ効果の有無も合わせて検討した

2 実験方法

2.1 試料革

ジルコニウム鞣しを施した白革を十分に水洗して乾燥した後、20×20cm 角に打抜いて抗菌処理用の試料革とした。

2.2 抗菌剤

使用した抗菌剤は効能に実績があり、安全性が確かめられている以下のものを使用した。

①銀：東亜合成社ノバロン AGT330（以下銀系とする）

無機イオン交換体である六方晶リン酸ジルコニウムに、イオン交換で銀イオンを担持させたものである。粒子径は約1μmの白色粉末である。

②銅：硫酸銅を還元

硫酸銅水溶液に還元剤を加えて銅微粒子を析出させる。

③酸化チタン：Alfa Aesar社 Titanium(IV) oxide colloidal dispersion

粒径は約500nmであるため、スプレーで吹き付けることが可能である。

④有機系抗菌剤：エム・アイ・シー社 パシフィックモールド PBM-OJ（以下有機系とする）

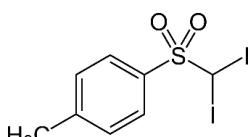


図1 ジヨードメチルパラトリルスルホン

抗菌成分は図1に示したジヨードメチルパラトリルスルホンであり、「抗菌製品技術協議会（SIAA）」に登録されている。

2.3 各種抗菌剤の革への処理方法

それぞれ抗菌剤の性質が異なるため表1に示した方法で革への処理を行った。

表1 各種抗菌剤の処理方法

	抗菌処理方法	抗菌成分
銀系	ラッカー仕上げ：塗膜内固定	銀イオン
銅	硫酸銅の還元で銅微粒子を革繊維間で析出	銅イオン
酸化チタン	酸化チタンを塗布後にラッカー仕上げ	光触媒反応による活性酸素
有機系	ラッカー仕上げ：塗膜内固定	ジヨードメチルパラトリルスルホン

2.3.1 銀系および有機系のニトロセルロース仕上げによる抗菌処理

ニトロセルロースおよびノバロンAGT330、またはニトロセルロースおよびPBM-OJをそれぞれ1wt%溶液になるようにトルエンに加えて調整し、それらをスプレーで2~10回試料革へ塗布して乾燥後、アイロン掛けを行った（以下ラッカー仕上げとする）。

2.3.2 銅微粒子による抗菌処理

硫酸銅水溶液に還元剤を加えると、金属銅が析出する反応を利用して、革内部全体に銅を析出させた。繊維内部まで一様に銅粒子を分散させることができる非常にユニークな方法である。

2.3.3 酸化チタン塗布後のラッカー仕上げによる抗菌処理

購入した酸化チタンは、水分散液でトルエンに混ぜることができなかったため、1wt%酸化チタン水分散液を、スプレーで2~10回試料革へ塗布して乾燥させた後、ラッカー仕上げを行った。

2.4 抗菌試験

4種類の抗菌革の抗菌活性を JIS L1902 「繊維製品の抗菌試験及び抗菌効果」を参考にしてハロー法で評価した。革の周囲にできたハロー（菌の発育阻止帯）の大きさから、定性的に抗菌性を評価する試験方法である。試験方法は以下の通りである。

- ①革（直径 10mm）を、仕上げ面を下にしてシャーレ上に展開した黄色ブドウ球菌を表面に含む標準寒天培地の中央に置く。
- ②37°Cで 72 時間培養する。
- ③試験片の周囲にできたハローの有無を確認する。

2.5 抗カビ試験

4種類の抗菌革の抗カビ活性を JIS Z 2911 「かび抵抗性試験方法」を参考にして以下の通り試験を行った。

- ①革（直径 10mm）をシャーレ上に展開したポテトデキストロース寒天培地の中央に置く。
- ②あらかじめ別培地で培養したアオカビを培地の 4 隅に付着させる。
- ③25°Cで 2 週間培養する。
- ④抗菌革表面へのカビの増殖の様子を観察する。

3 結果と考察

3.1 抗菌試験

4種類の抗菌革の中で最も優れた（あくまでもハロー法において）抗菌効果を発揮した有機系の結果を図 2 に示す。

有機系は水にはほとんど溶解しないが、わずかに培地へ浸透して、それぞれ培地に大きなハローを形成した。ハローの大きさはスプレー回数に比例して大きくなつた。2回のスプレーでも十分な抗菌効果を示しているため、有機系ではさらに低濃度でも十分な効果が期待できる。

銀系でも同様に、2~10回のスプレーで塗布した後に抗菌試験を行つたが、10回スプレーでもハロー法では明確に抗菌効果の有無を判断することはできなかつた。

銀系ではメーカーが出している技術情報や使用例から、粉体自体には抗菌効果があるのは確かであるが、本研究のように粒子がラッカ一層に覆われているため、

銀イオンが革の表面に到達できなかつた可能性がある。例えばフィルム密着法（材料上に菌液を接種し、フィルムで覆つて菌液を表面に広げ、一定時間後の残存菌の濃度変化を調べる試験法）で行えば明確な結果が得られた可能性はあるが、試験方法が難しく、今回は行うことことができなかつた。また銀イオンは革に含まれる塩化ナトリウムの塩化物イオンと反応して不溶な塩化銀となることも考えられる。塩化銀になるとイオン化が難しくなるため、抗菌効果が低下してしまう。

酸化チタンでは、光が当たることにより励起された電子が起因して、水や酸素から活性酸素が発生する。抗菌効果は活性酸素による菌体の分解に起因する。つまり、暗所では抗菌効果は期待できない。そのため、酸化チタンの抗菌試験ではインキュベーター内で LED ランプを点灯して行った。その代表的な結果を図 3（左）に示す。図 2 に示した有機系よりは小さいが、ハローが認められ抗菌効果があることが分かつた。さらに活性酸素は菌体以外にもにおい成分も分解するため革の消臭にもある程度の効果があり、ここでは示さないがガスクロマトグラフでにおい成分の減少を確認している。

銅では図 3（右）に示したようにハローが認められ抗菌効果があることが分かつた。このような無電解メッキ的な手法で銅の微粒子を革の繊維内部まで分散

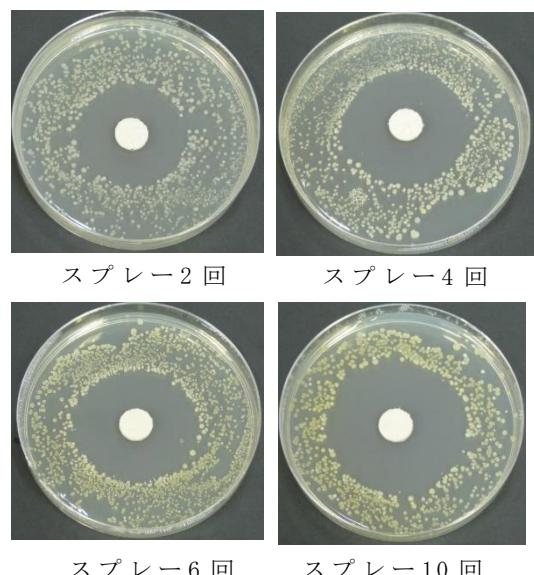


図 2 有機系の抗菌効果

できることが非常に興味深く、持続性のある抗菌効果が期待できる。ただし、銀系のようにラッカー仕上げすると、効果が表れない可能性はある。

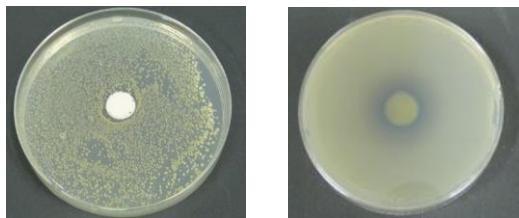


図3 酸化チタン（左）、銅（右）の抗菌効果

3.2 抗菌効果の持続性

抗菌成分の入った市販のスプレー剤を使えば簡単に抗菌効果を持たせることはできるが、効果の持続性は高くない。本研究の方法で仕上げ膜に抗菌剤を固定している系では、効果の持続性が期待できる。その検証のため、ラッカー仕上げした有機系抗菌革と同量の有機系をスプレーしたのみの抗菌革を、家庭用洗剤を入れた洗濯機で5回繰り返し洗濯を行った。洗濯後、2つの革を乾燥させてそれぞれ抗菌試験を行った結果を図4に示す。図から明らかなように、スプレーのみではハローが認められず、洗濯で抗菌剤が洗い流されて抗菌効果が失われた。一方、ラッカー仕上げした革では、ハローが認められることから革の中に十分な抗菌剤が残っている。このことから、抗菌革が日常の使用において水にぬれたり様々なものとの摩擦を受けたりしても、持続的な抗菌効果が期待できることが分かった。

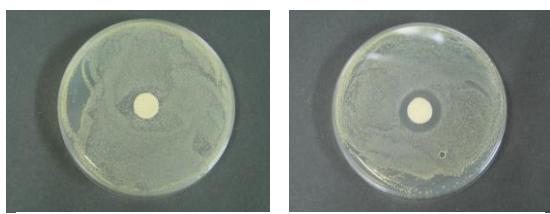


図4 有機系抗菌革の洗濯後の抗菌効果

3.3 抗カビ試験

アオカビに対する抗カビ試験結果を図5に示す。銀系および銅には抗カビ効果がないことはすでに知られており、図か

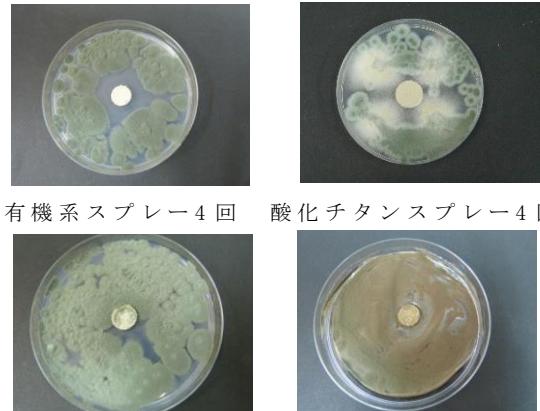


図5 各種抗菌剤の抗カビ効果

ら明らかなように、それぞれ革表面全体がアオカビに覆われてやはり抗カビ効果は認められなかつた。一方、有機系では革の近傍でもカビの繁殖を抑制しており非常に効果が高いことが分かつた。また、酸化チタンでも革に対するカビの繁殖を抑制しており、効果を確認できた。

4 結論

試験結果を表2にまとめた。

銀系はハロー法による抗菌試験では判別が難しかつたため、抗菌効果は不明とした。銅、酸化チタン、有機系では非常に良好な抗菌効果を示した。抗菌効果は、塗膜内に抗菌剤を固定した系では持続性が高いことが分かつた。

抗カビ試験では、銀系、銅では効果は認められなかつたが、有機系および酸化チタンでは抑制効果が認められた。

表2 各種抗菌剤の抗菌抗カビ試験結果

	抗菌効果	抗カビ効果
銀系	△	×
銅	○	×
酸化チタン	○	○
有機系	○	○

○効果あり、△不明、×効果なし

謝辞

仕上げについてご協力いただきました株 IdeE 大矢宝広 氏に感謝いたします。

（問合せ先 原田 修）