

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：53203

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K02378

研究課題名(和文) 清潔感ある色彩と抗菌・抗ウイルス活性を両立する銀ナノ粒子固定化繊維

研究課題名(英文) Silver nanoparticles fixed textiles with clean color and antibacterial/antiviral activities

研究代表者

森 康貴 (Mori, Yasutaka)

富山高等専門学校・その他部局等・准教授

研究者番号：90734294

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では銀ナノ粒子の代替として銅/銀二元金属ナノ粒子を合成し、綿繊維に固定化することで着色の軽減と抗菌・抗ウイルス活性の発現の両立を実現した。ナノ粒子固定化繊維の電子顕微鏡観察では、ナノ粒子は繊維表面に凝集せずに固定化されていることが確認された。また、銅/銀二元金属ナノ粒子を固定化した綿繊維は、銀ナノ粒子を固定化した綿繊維と比較して低い着色で、かつA型インフルエンザウイルスに対する抗ウイルス活性に関して優れていた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

銀ナノ粒子は抗菌・抗カビ活性に加え、その粒径に応じて新型コロナウイルス(SARS-CoV-2)を含む多くのウイルス種に対して抗ウイルス活性を示す。一方で、粒子のナノサイズと形状に由来する発色は不可避であり、特に銀ナノ粒子による清潔感のない黄～茶色の着色は、特に衛生・生活関連用途において汚染物との見分けの困難さや不快感の生起などの問題が生じる。本研究は抗菌・抗ウイルス性ナノマテリアルの実用性向上を目指し、銀ナノ粒子と同等の抗菌・抗ウイルス活性を有しつつ、より発色の少ない代替ナノ材料を探索するものである。

研究成果の概要(英文)：In this study, copper/silver bimetallic nanoparticles have been investigated as substitutes for antibacterial/antiviral silver nanoparticles to reduce their color emission. We proposed to develop antibacterial/antiviral textiles with low color emission by fixing copper/silver bimetallic nanoparticles onto cotton fibers. Transmission electron microscopic observation of the cotton fibers treated with the bimetallic nanoparticles showed the nanoparticles were immobilized on the fiber surface without aggregation. The cotton fibers with the bimetallic nanoparticles had both lower color emission and better antiviral activity against the influenza A virus than the ones treated with silver nanoparticles.

研究分野：ナノマテリアル

キーワード：抗菌・抗ウイルス 金属ナノ粒子 繊維製品 色彩

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

銀は古来より広い抗菌スペクトルを有する材料として知られているが、銀を 1~100nm の大きさとした銀ナノ粒子は、銀の持つ抗菌活性に加えて A 型インフルエンザウイルスを含む多くのウイルスに対して抗ウイルス活性を有することが見出されており¹⁾、感染症抑止及び衛生状態の維持を行う上で極めて有用な材料である。

これらの抗菌・抗ウイルス活性に関する基礎的研究では、主に分散液状態の銀ナノ粒子について論じている。しかし銀ナノ粒子分散液をそのまま噴霧・散布することは、吸引や摂取、流出による人体及び環境へのリスクがあり、現実的には繊維などの基質に固定化して適用する必要がある。だが現状では銀ナノ粒子を繊維に固定化した場合、粒子の表面プラズモン共鳴に由来する発色がそのまま繊維に定着し、本能的に清潔感を感じさせない黄色～褐色の着色が生じる。そのため抗菌・抗ウイルス性繊維の主な領域であるべき衛生・生活関連用途から忌避され、製品化例が限定されていた。さらに、銀ナノ粒子の特性・固定化方法の違いや染料・添加剤の併用等により、物理的・化学的な固定化状態が変化し、活性が抑制されることも懸念された。

上述の技術的課題に対して、その対応は事例ごとの断片的実証試験に留まっていた。また、銀ナノ粒子の特性や固定化状態が抗菌・抗ウイルス活性及び発色に与える影響について体系的な知見は無かった。銀ナノ粒子固定化繊維の実用化において、取り得る色彩(衛生・生活関連用途では、特に清潔感のある淡色)の選択肢を拡張することも重要な課題であった。

2. 研究の目的

前項の背景を受け、清潔感ある発色の抗菌・抗ウイルス性を有する銀ナノ粒子固定化繊維を実現することを本研究の目的とした。これを達成するため、着色のコントロールと、抗菌・抗ウイルス活性発現の両立を目指し、種々の高分子化合物を助染剤とすることで、ナノ粒子の固定化状態のコントロールを試みた。また、固定化状態を分光度計及び透過型電子顕微鏡により分析するとともに、色彩と抗菌・抗ウイルス活性の発現の関係を明らかにすることを試みた。

3. 研究の方法

(1) 高分子化合物を助染剤とした銀ナノ粒子の綿繊維への固定化

銀ナノ粒子は、硝酸銀をイオン源とし、還元剤としてグルコース、保護剤として水溶性でんぷんを用い、炭酸水素ナトリウムを加えたアルカリ条件下で、合成系の水溶液を加熱することにより合成した。続いて合成した銀ナノ粒子分散液に助染剤として高分子化合物を添加し、この混合溶液に綿繊維を含浸させ、その後水洗することで銀ナノ粒子を綿繊維に固定化した。助染剤としては市販のキトサン、アルギン酸ナトリウム、ポリエチレンイミン、ポリビニルアルコール、またはアルギン酸ナトリウムを用いたほか、ランダム共重合により合成したポリ(メタクリル酸メチル-2-(ジメチルアミノ)エチル-*random*-メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル)(PDMAEMA-HEMA)についても検討した。銀ナノ粒子固定化綿繊維の抗菌活性評価は、大腸菌に対するシェーク法により行った。

(2) 二元金属ナノ粒子の合成及び綿繊維への固定化

銅/銀二元金属ナノ粒子は、硝酸銀を銀イオン源、還元剤を水素化ホウ素ナトリウム、保護剤をでんぷんとして銀ナノ粒子を合成した後、続いて合成系に銅イオン源として硫酸銅水溶液を加えることにより合成した。綿繊維への固定化は、助染剤として市販のキトサンを用いて行った。ナノ粒子固定化綿繊維の抗菌活性評価は、大腸菌に対するシェーク法により行った。また、ナノ粒子固定化綿繊維の抗ウイルス活性評価は、A 型インフルエンザウイルスを含む液に繊維を含浸させ、前後の TCID₅₀ 値を比較することにより行った。

4. 研究成果

(1) 高分子化合物を助染剤とした銀ナノ粒子の綿繊維への固定化

当初の予定としては、助染剤として用いる高分子化合物と固定化状態、特に色彩への影響を検討する予定であったが、キトサン、アルギン酸ナトリウム、ポリエチレンイミン、及びポリビニルアルコールについては色相への影響は観察されなかった。一方、アルギン酸ナトリウム及び PDMAEMA-HEMA を助染剤として用いた際は、反射吸光スペクトルにおいてピーク位置の長波長側へのシフト及びピークのブロード化が観察され、色相も銀ナノ粒子と比較して赤味を帯びた。また、大腸菌に対する抗菌活性に関しては、助染剤の高分子化合物を用いずに銀ナノ粒子を固定化した系に比べ、助染剤を用いた系について向上した。その一方で、助染剤としての高分子化合物の適用による着色の低減は達成できなかった。

(2) 二元金属ナノ粒子の合成及び綿繊維への固定化

前項の結果を受け、繊維への着色の低減と抗菌・抗ウイルス活性発現の両立を目指し、銀ナノ粒子の代替として銀を含む二元金属ナノ粒子を用いることを着想した。本研究では、銅/銀二元

金属ナノ粒子の簡便な合成方法を開拓するとともに、銅/銀二元金属ナノ粒子を固定化した綿繊維を作製し、ナノ粒子中の金属組成と、繊維の色相及び、抗菌・抗ウイルス活性との相関を検討した。

銅/銀二元金属ナノ粒子の合成

図1に銅/銀二元金属ナノ粒子水分散液の紫外可視光吸収スペクトルを示す。Cu²⁺またはAg⁺のみを還元させた系では、銅ナノ粒子及び銀ナノ粒子の表面プラズモン共鳴に由来する600 nm付近、400 nm付近の吸収ピークが発現したのに対し、Cu²⁺及びAg⁺の双方を加えて反応させた系では、銅ナノ粒子及び銀ナノ粒子単独のピークが発現する代わりに、両者の中間の波長にピークを持つブロードなピークが発現し、そのピーク強度は銅の組成の増加とともに減少したことから、銅と銀が合金となった二元金属ナノ粒子の生成が示唆された。図2に銅/銀二元金属ナノ粒子及び同様の方法で合成した銅ナノ粒子、銀ナノ粒子の透過型電子顕微鏡写真を示す。いずれの組成においても粒径20 nm以下の粒子が確認され、粒径分布は銅の組成の像とともに狭くなった。

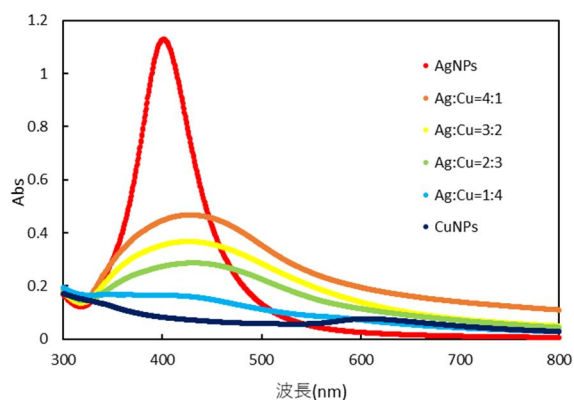


図1 銀ナノ粒子(Ag)、銅ナノ粒子(Cu)、及び銅/銀二元金属ナノ粒子水分散液の紫外可視光吸収スペクトル

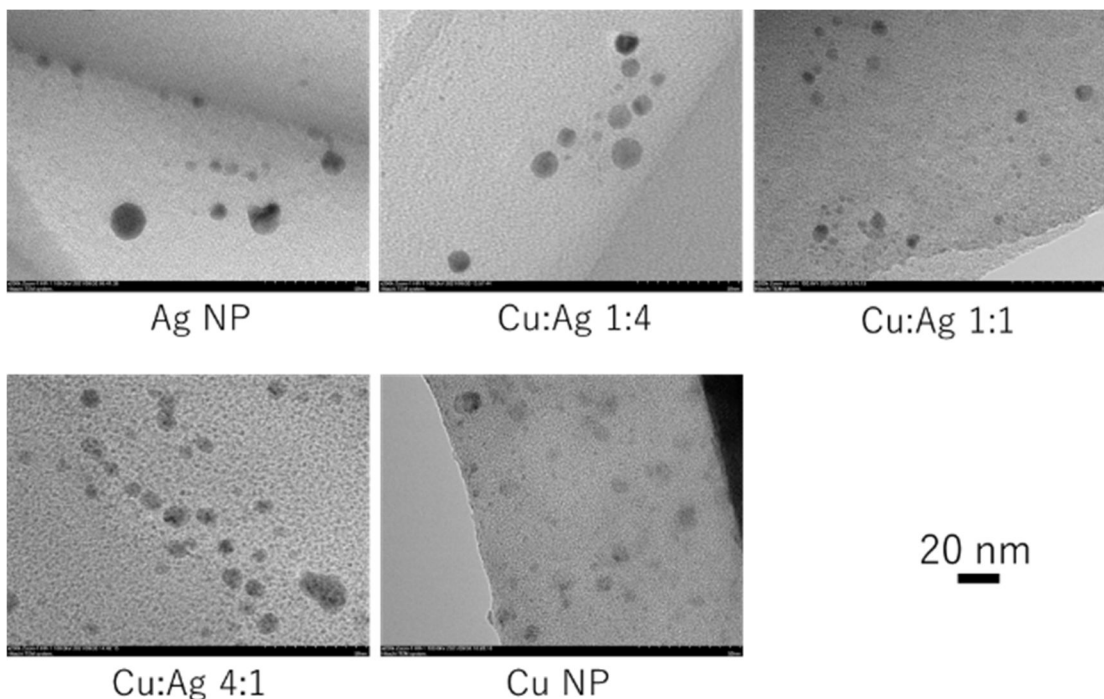


図2 銀ナノ粒子(Ag)、銅ナノ粒子(Cu)、及び銅/銀二元金属ナノ粒子の透過型電子顕微鏡写真

銅/銀二元金属ナノ粒子の綿繊維への固定化

図3に銅/銀二元金属ナノ粒子を固定化した綿繊維の反射吸収スペクトル、図4にデジタルカメラで撮影した写真を示す。ナノ粒子を固定化する際の助染剤の高分子化合物はキトサンまたはポリエチレンジアミンを試用し、助染剤を使用しない繊維についても併せて検討した。いずれの系においても、銅/銀二元金属ナノ粒子の水分散液と同様、銅の組成が増加するにつれて着色の減少が観察された。また、銀ナノ粒子及び銅/銀二元金属ナノ粒子を固定化した綿繊維の反射吸収ピーク位置は組成によらずほぼ一定であり、銅/銀組成による色彩のコントロールには至らなかった。一方で、助染剤としてキトサンまたはポリエチレンジアミンを用いることにより、染色布の彩度が向上することが示された。

続いて、図5に銅/銀二元金属ナノ粒子を固定化した綿繊維超薄膜切片の電子顕微鏡写真の一例を示す。これより、綿繊維の表面に銅/銀二元金属ナノ粒子が凝集せずに固定化されていることが確認できた。

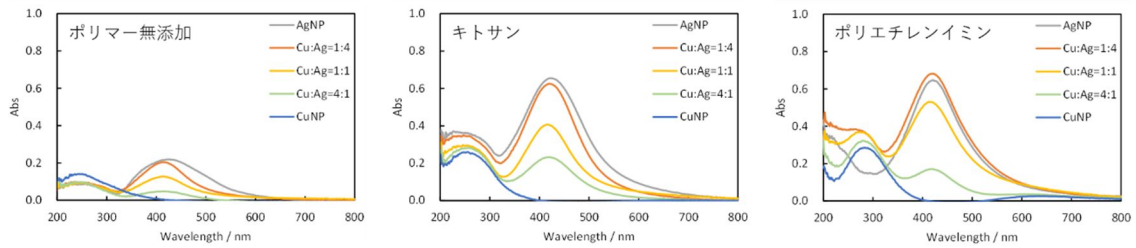


図3 銀ナノ粒子(Ag)、銅ナノ粒子(Cu)、または銅/銀二元金属ナノ粒子を固定化した綿繊維の反射吸光スペクトル。助染剤としてキトサンまたはポリエチレンジアミンを用いた。

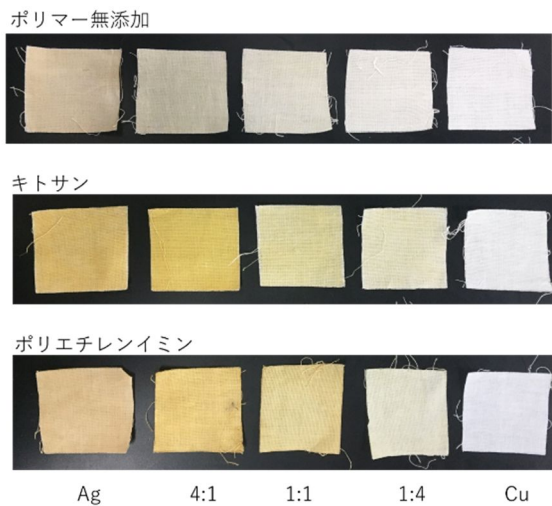


図4 銀ナノ粒子(Ag)、銅ナノ粒子(Cu)、または銅/銀二元金属ナノ粒子を固定化した綿繊維。助染剤としてキトサンまたはポリエチレンジアミンを用いた。

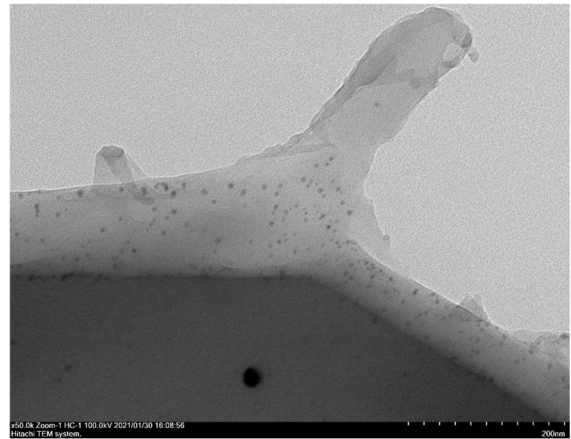


図5 銅/銀二元金属ナノ粒子(仕込みモル比1 : 1)を固定化した綿繊維。助染剤としてキトサンを用いた。

銅/銀二元金属ナノ粒子を固定化した綿繊維の抗菌・抗ウイルス活性

銅/銀二元金属ナノ粒子を固定化した綿繊維の *Escherichia coli* に対する抗菌活性評価を図6に示す。ポリマー無添加系については抗菌活性の発現が観察されなかった一方、キトサン添加系では銀組成の減少に伴い抗菌活性が高くなった。ポリエチレンジアミンを添加した系は、ポリエチレンジアミンそのものが抗菌活性を発現したため、ナノ粒子による効果は評価できなかった。また、銅/銀二元金属ナノ粒子を固定化した綿繊維の H1N1 型インフルエンザウイルスに対する抗ウイルス活性評価を図7に示す。ポリマー無添加系及びキトサン添加系ともに、銀組成の減少とともに抗ウイルス活性が増大したが、活性の最も強いものでコントロール群に対する減少比は20%強であった。

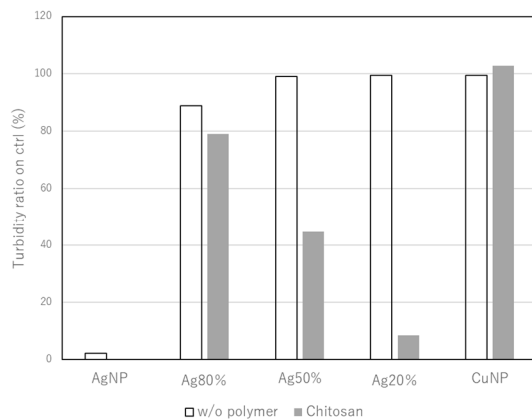


図6 金属ナノ粒子固定化綿繊維の *Escherichia coli* に対する抗菌活性。シェーク法による濁度をコントロール群に対する比で評価。

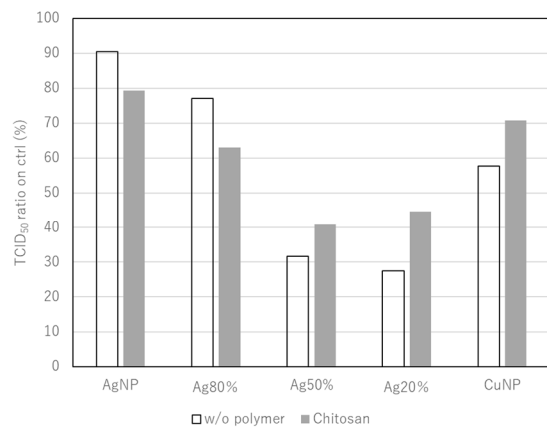


図7 金属ナノ粒子固定化綿繊維の H1N1 型インフルエンザウイルスに対する抗ウイルス活性 TCID₅₀ 法による力価をコントロール群に対する比で評価。

<引用文献>

- 1 A. Salleh, R. Naomi, N. D. Utami, A. W. Mohammad, E. Mahmoudi, N. Mustafa and M. B. Fauzi: *Nanomaterials* 10 (2020) 1566.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 松井 紅葉, 岩崎 真吾, 齊藤 信雄, Van-Phuoc Thai, 小野 岳史, 尾畑 納子, 森 康貴 |
| 2. 発表標題 発色を抑制したAg-Cu二元金属ナノ粒子の綿繊維への固定化 |
| 3. 学会等名 日本繊維機械学会北陸支部 繊維学会北陸支部 研究発表会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Shingo Iwasaki, Kureha Matsui, Van-Phuoc Thai, Nobuo Saito, Naomi Sakono, Keishi Komatsu, Yasutaka Mori |
| 2. 発表標題 Chitosan / polyacrylic acid polyelectrolyte complexes as binders between cotton textiles and copper-silver bimetallic nanoparticles |
| 3. 学会等名 6th STI-gigaku 2021 (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---------------------------------------|
| 1. 発表者名 森 康貴 |
| 2. 発表標題 高分子 / 銀ナノ粒子複合材料の抗菌・抗ウイルス活性 |
| 3. 学会等名 第171回ラドテック研究会講演会 (招待講演) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Tomoya Nagai, Thai Van Phuoc, Nobuo Saito, Naomi Sakono, Toru Sasaki, Masami Nishikawa, Yasutaka Mori |
| 2. 発表標題 Environment-friendly synthesis of copper-silver bimetal nanoparticles and their structural characterization by UV-visible spectrometry |
| 3. 学会等名 5th STI-Gigaku2020 (国際学会) |
| 4. 発表年 2020年 |

〔図書〕 計3件

| | |
|------------------------------|-----------------|
| 1. 著者名 富岡敏一（監修）、森康貴（分担執筆） | 4. 発行年 2021年 |
| 2. 出版社 シーエムシー出版 | 5. 総ページ数 365 |
| 3. 書名 抗菌・抗ウイルス剤の最新動向 | |

| | |
|--|-----------------|
| 1. 著者名 富岡敏一、藤井明彦、射本康夫（監修）、森康貴（分担執筆） | 4. 発行年 2022年 |
| 2. 出版社 情報機構 | 5. 総ページ数 347 |
| 3. 書名 <Q&Aで理解する> 製品の抗菌・抗ウイルス化技術 ~国内外の法規対応 / 加工・製品化技術 / 評価における実務対応 | |

| | |
|---|-----------------|
| 1. 著者名 森 康貴 | 4. 発行年 2021年 |
| 2. 出版社 技術情報協会 | 5. 総ページ数 9 |
| 3. 書名 抗菌・抗ウイルス性能の材料への付与、加工技術と評価（担当範囲：第3章第3節 銀イオン及び銀ナノ粒子の抗菌・抗ウイルス効果と研究開発事例） | |

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|-------|---|---|----|
| 研究分担者 | 尾畑 納子 (Obata Noriko) (60201406) | 富山国際大学・現代社会学部・名誉教授 (33202) | |

6. 研究組織（つづき）

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|-------------------|--|---|----|
| 研究 分 担 者 | 小野 岳史 (Ono Takeshi) (20535182) | 防衛医科大学校（医学教育部医学科進学課程及び専門課程、 動物実験施設、共同利用研究施設、病院並びに防衛・国際感 染症学・助教 (82406) | |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
| | |