

抗菌性に及ぼす光触媒と PTFE の相乗効果

山内賢太郎¹⁾, 齋藤博之¹⁾

¹⁾東京電機大学大学院 先端科学技術研究科
(〒120-8551 東京都足立区千住旭町 5 番)

Synergistic effect of photocatalyst and polytetrafluoroethylene on antibacterial property

Kentaro Yamauchi^{1,*} and Hiroyuki Saito¹

Abstract

The development of high-quality antibacterial materials is crucial for effectively combating the spread of infectious diseases. Polytetrafluoroethylene (PTFE) itself lacks antibacterial properties. However, incorporating PTFE into photocatalyst particle-dispersed antibacterial materials has been reported to enhance their antibacterial effectiveness. Despite this knowledge, the precise mechanism underlying this enhancement remains unclear. Therefore, in this study, we sought to test the hypothesis that the addition of PTFE to the photocatalyst particle-dispersed antibacterial material reduces the surface free energy of the matrix, consequently boosting the movement speed of *Escherichia coli* (*E. coli*). This enhanced movement facilitates increased contact between *E. coli* and photocatalyst particles, ultimately augmenting the antibacterial effect. We assumed that *E. coli* movement follows a random walk pattern, and we compared our findings with previously documented experimental results. The results revealed that the incorporation of PTFE to the photocatalyst particle-dispersed material increases the migration speed of *E. coli* on this material, increasing it from 0.43 μ m/s to 0.52 μ m/s. From these results, the enhancement mechanism of the antibacterial properties by adding PTFE to photocatalyst particle-dispersed antibacterial materials has been clarified.

Keywords : PTFE, Photocatalyst, Antibacterial, Low surface free energy, Random walk

Received June 1, 2023; accepted June 29, 2023

¹⁾ Graduate School of Advanced Science and Technology, Tokyo Denki University
5 Senju-Asahi-cho, Adachi-ku, Tokyo 120-8551, Japan

* Corresponding author: Kentaro Yamauchi, E-mail: 20udm03@ms.dendai.ac.jp

1 緒言

感染症の広がりに対しすぐれた抗菌材料は必須なものである。光触媒を担持した抗菌材料はメンテナンス不要な抗菌材料であるが光触媒が菌のみならず担持するバイндаを分解させるという欠点があったり、光触媒の添加量を増加させずに抗菌性能を促進できればこの欠点を回避できる。

山内らは同量の光触媒添加量であってもPTFEを添加すれば大腸菌等に対する抗菌性が向上することを見出した^{2,4)}。PTFEは抗菌機能がないにもかかわらずN-doped TiO₂等の可視光応答型光触媒を含む抗菌材料に添加した場合には抗菌性能が向上する。しかしこの場合の抗菌メカニズムは不明であった。

本研究ではPTFEが表面に存在すれば大腸菌は21.5 mN/m⁵⁾という低い表面自由エネルギーを有するPTFE表面上をランダムウォークによって光触媒粒子の位置に到達し、そこで光触媒反応によって分解されるというメカニズムを提案する。

2 理論

大腸菌は水中で10から35 μm/sの速度で遊泳(スイミング)し⁶⁾、1から2sで1回方向を変える⁷⁾。大腸菌を含む微生物は水中に浮遊(スイミング)するよりは沈降し固体表面に沈む⁸⁾。

大腸菌は水中ではべん毛を船のスクリュープロペラのように回転して遊泳する。固体表面ではスウォーミング(べん毛などによる固体表面での移動)やトゥイッティング(線毛などによる固体表面での移動)によってゆっくり移動する⁹⁾。

水中で沈降し固体表面に達した大腸菌が速度Vで移動し平均1.5秒で1回方向を変えるとすると、この動きはランダムウォークであり、n回後の大腸菌の平均移動距離D_nは(1)式で表される⁹⁾。

$$D_n = 1.5V\sqrt{1.5t} \quad (1)$$

抗菌材料上の光触媒粒子の面密度をN₂とすればt秒後に1個の大腸菌が出会う可能性のある光触媒粒子数Nは以下で表される。

$$N = \pi D n^2 \cdot N_2 = 1.5^3 \pi N_2 \cdot V^2 \cdot t \quad (2)$$

1個の大腸菌がこれらの光触媒粒子のひとつと出会う確率は(3)式で表される。

$$1/N = 1/(1.5^3 \pi N_2 \cdot V^2 \cdot t) \quad (3)$$

n_E個の大腸菌がこれらの光触媒粒子と出会う確率は(4)式で表される。

$$n_E/N = n_E / (1.5^3 \pi N_2 \cdot V^2 \cdot t) \quad (4)$$

n_Eの値がNの値と一致する場合、すなわち大腸菌が光触媒粒子と出会う光触媒粒子により殺菌される大腸菌の数は、(4)式より

$$n_E = 1.5^3 \pi N_2 \cdot V^2 \cdot t \quad (5)$$

となる。

n_EはV²の大きさに依存する。低表面自由エネルギー上ではVの大きさが大きく抗菌性が向上することが考えられる。

本研究では従来報告された大腸菌に対する光触媒N-doped TiO₂粒子分散抗菌材料の抗菌性についての実験結果^{2,10)}に上記理論を適用した結果について報告する。

3 従来の実験結果

3.1 試料

Table 1に示す組成の3試料が作製された。PTFEとフッ素系バイнда(polyvinylidene fluoride, PVDF)を含むが光触媒N-doped TiO₂を含まないControl試料、PTFEとフッ素系バイнда(PVDF)と光触媒N-doped TiO₂をすべて含むPTFE-NT

Table 1. Components of the test pieces for the antibacterial test (vol. %)

Component Sample	PTFE	PVDF	N-doped TiO ₂
Control	80	20	0
PTFE-NT	73.4	22.2	4.4
NT	0	95.2	4.8

試料, フッ素系バインダ(PVDF)と光触媒 N-doped TiO₂を含むが PTFE を含まない NT 試料が作製された²⁾.

3.2 抗菌性評価

大腸菌に対する抗菌性評価には JIS R 1702¹¹⁾が準拠された. 2.2×10⁶個/mlの大腸菌を含む水溶液 0.1ml を 4cm×4cm の試料に接種し、可視光照射された。抗菌性評価には以下に定義される抗菌活性値 R が用いられた。

$$R = [\log(B/A) - \log(C/A)] = \log(B/C) \quad (6)$$

ただし A: 無加工試験片の接種直後の生菌数の平均値 (個)

B: 無加工試験片の 24 時間後の生菌数の平均値 (個)

C: 抗菌加工試験片の 24 時間後の生菌数の平均値 (個)

抗菌活性値 2.0 以上(99%以上の殺菌率)で抗菌効果があると定義されている。

各試料に可視光を 24 時間照射した場合の抗菌活性値は Table 2 に示される。

Table 2. Antibacterial activity values of each sample after irradiation of visible light for 24 hours¹⁰⁾

Sample \ Illuminance	Antibacterial activity values			
	0 lx	300 lx	1000 lx	2000 lx
Control	0	0	0	0
PTFE-NT	0	2.4	4.5	5.5
NT	0	0.8	1.7	2.2

Table 2 より光触媒 N-doped TiO₂ を含まない Control 試料では照度の大小にかかわらず抗菌活性値は 0 で抗菌効果は認められなかった¹⁰⁾. 光触媒 N-doped TiO₂ を含む PTFE-NT 試料, NT 試料では抗菌効果が認められた. 特に PTFE と光触媒 N-doped TiO₂ を含む PTFE-NT 試料においては抗菌効果の促進が認められた¹⁰⁾.

4 従来の実験結果への抗菌理論の適用

光照射前の大腸菌数 2.2×10⁵ 個から Table 2 にて得られる可視光照射後の各試料上の残存大腸菌数を引けば各時間照射後の死滅大腸菌数が求まり結果は Table 3 に示される. ただしこの過程で光の照度の変化を照射時間の変化に置き換えた。光触媒反応は光子の数しか反応しない¹²⁾ため, たとえば 1000 lx で 24 時間の照射は 2000 lx で 12 時間の照射と置き換え Table 3 を得た. Table 3 のデータは Fig.1 に図示される. この図から明らかなように PTFE と光触媒ともに含む PTFE-NT 試料では照射後 3.6 時間で当初存在した 2.2×10⁵ 個の大腸菌がすべて殺菌された。

Table 3. Numbers of sterilized *E. coli* before and after visible light irradiation with 2000 lx (x 10⁵)

Sample \ Time	0 h	3.6 h	12 h	24 h
PTFE-NT	0	2.2 *)	2.2 *)	2.2
NT	0	1.5 *)	1.9 *)	2.0

*) Calculated from original data taking account the photon numbers

PTFE と光触媒ともに含む PTFE-NT 試料では大腸菌が殺菌される速度が速いことが認められる. 特に可視光照射後 3.6 時間までの殺菌速度を比較すれば PTFE-NT 試料では 17 /s であるのに対し NT 試料では 12 /s であった。

本研究で導出した殺菌される大腸菌の数 n_E についての式(5)を, 従来得られた結果を基に算出した Table 3, Fig.1 に適用する。

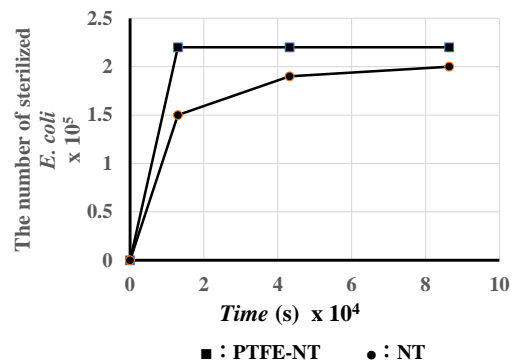


Fig 1. Relation between the number of the sterilized *E. coli* and visible light irradiation time.

光触媒 N-doped TiO₂ の面密度 N_2 は以下で表される¹³⁾.

$$N_2 = 3f(2\pi r_m^2) \quad (7)$$

ここで f は光触媒粒子の体積分率, r_m は光触媒粒子の半径を示す.

Table 1 より $f = 0.044$, また $r_m = 6.0 \times 10$ nm であるので¹⁴⁾, N_2 は以下となる.

$$N_2 = 6.1 \text{ (個}/\mu\text{m}^2) \quad (8)$$

(5), (8)式より, 光触媒反応によって殺菌される大腸菌の数 n_E は(9)式で表される.

$$n_E = 6.4 \cdot 10^{13} \cdot V^2 \cdot t \quad (9)$$

となる. (9)式を Fig. 2 に図示する. n_E は時間 t に対しては直線的に増加するが大腸菌の移動速度 V に対しては放物線的に増加する.

Fig. 1 のデータから得られた PTFE-NT 試料の場合の t の傾きの値 17/s を(9)式の t の係数と等しいととすれば

$$6.4 \cdot 10^{13} \cdot V^2 = 17$$

となり PTFE-NT 試料上の大腸菌の速度として $V = 0.52 \mu\text{m/s}$ が得られる.

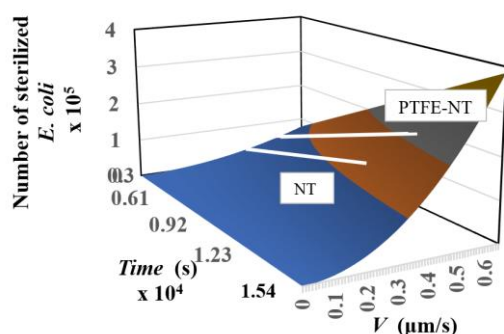


Fig 2. The number of sterilized *E. coli* plotted against time t and velocity V of *E. coli*. White lines show dependency of sterilized *E. coli* number on irradiation time for PTFE-NT sample and NT sample respectively.

同様に NT 試料の場合の t の傾きの値 12/s より NT 試料上の大腸菌の速度として $V = 0.43 \mu\text{m/s}$ が得られる.

Fig.2 に示されるように PTFE-NT 試料の方が NT 試料よりも早く殺菌され抗菌性能がすぐれている. これは NT 試料に PTFE を加えることにより試料上での大腸菌の移動速度 V が増し光触媒粒子と遭遇する機会が増加するので抗菌性が促進すると考えられる.

大腸菌の移動速度 V が増したのは被着体の表面自由エネルギーが低下すれば有機物の密着力が低下することによるものと考えられる.¹⁵⁾

表面自由エネルギーが 40.2 mN/m の PVDF マトリックス⁵⁾に表面自由エネルギーが 21.5 mN/m の PTFE⁵⁾を加えることにより Table 1 に示す組成比からマトリックスの表面自由エネルギーが 24.8 mN/m へと低下する. これが 大腸菌の密着力低下をもたらし大腸菌移動速度の増加につながったと考えられる.

PTFE-NT 試料と NT 試料の大腸菌の移動速度 $V = 0.52 \mu\text{m/s}$ と $V = 0.43 \mu\text{m/s}$ の値は, 水中の遊泳移動速度 10~35 $\mu\text{m/s}$ ⁶⁾より小さく, 固体表面でのスウォーミングによる移動速度 3 $\mu\text{m/s}$ や トゥイッティングによる移動速度 0.03~0.15 $\mu\text{m/s}$ ⁶⁾と同程度である. これは大腸菌が水中を遊泳するのではなく沈降し固体試料上で移動することに対応する. 大腸菌は固体試料上を移動し光触媒粒子と遭遇すると考えられる.

5 結言

光触媒を担持した抗菌材料はメンテナンス不要な抗菌材料であるが光触媒が菌のみならず担持するバインダを分解させるという欠点があった¹⁾. PTFE には光触媒による抗菌効果を促進しこの欠点を改善したが, そのメカニズムは不明であった.

本研究では PTFE の添加によりマトリックスの表面自由エネルギーが低下しランダムウォークによる大腸菌の移動速度が増すというモデルを提案し以下の結論を得た.

- (1) 光触媒粒子が分散している抗菌材料上

で大腸菌が殺菌される数 n_E は、大腸菌の移動速度 V の 2 乗に比例し、時間 t に比例して増大するとの理論式を導出した。

- (2) 従来報告された PTFE-NT と NT の大腸菌に対する抗菌性データに本研究で得られた理論式を適用した。その結果、PTFE と光触媒を含む PTFE-NT 試料上の大腸菌の移動速度は $0.52 \mu\text{m/s}$ であるのに対し、PTFE を含まないが光触媒を含む NT 試料上の大腸菌の移動速度は $=0.43 \mu\text{m/s}$ であった。
- (3) NT 試料に対し抗菌性促進効果の認められた PTFE-NT 試料上の大腸菌の移動速度 V が大きかったことは、 V が増せば大腸菌の死滅数 n_E が増大するという上記 (1) の理論式の妥当性を示している。
- (4) 上記 (2) の試料上の大腸菌移動速度 $0.52 \mu\text{m/s}$, $0.43 \mu\text{m/s}$ の値は大腸菌の水中での移動速度 $10\sim 35 \mu\text{m/s}$ より小さく、固体表面上のスウォーミング速度 $3 \mu\text{m/s}$ やトゥイッティングによる移動速度 $0.03\sim 0.15 \mu\text{m/s}$ と同程度であった。これは大腸菌が水中を遊泳するのではなく沈降し固体試料上で移動し光触媒粒子と遭遇することと対応する。
- (5) 光触媒を含む NT 試料に PTFE を添加した PTFE-NT 試料において大腸菌の移動速度 V が増したのはマトリックスの表面自由エネルギーが低下し大腸菌の密着力が低下したことと関連がある。

参考文献

- 1) 橋本和仁, 藤島昭, “酸化チタン光触媒のすべて”, 1998, シーエムシー, 288.
- 2) K. Yamauchi, Y. Yao, T. Ochiai, M. Sakai, Y. Kubota, G. Yamauchi, *J. Nanotechnology*, **2011**, Article ID 380979, 7.
- 3) Y. Yao, K. Yamauchi, G. Yamauchi, T. Ochiai, T. Murakami, Y. Kubota, *J. Biomaterials and Nanobiotechnology*, **2012**, 3, 421-430.
- 4) K. Yamauchi, T. Ochiai, G. Yamauchi, *J. Biomaterials and Nanobiotechnology*, **2015**, 6, 1-7.
- 5) 北崎寧昭, 畑敏雄, *日本接着協会誌*, **1972**, 8, 131-142.
- 6) 奥正太, *生物工学会誌*, **2016**, 94, 81.
- 7) 林博司, *化学と生物*, **1980**, 18, 138-143.
- 8) 大澤敏, 谷田育宏, 成田武文, *高分子論文集*, **2010**, 67, 104-109.
- 9) 米沢富美子, “ブラウン運動”, 1986, 共立出版, 16.
- 10) 山内五郎, 山内賢太郎, 姚燕燕, 石黒斉, 中野竜一, *会報 光触媒*, **2010**, 33, 100-101.
- 11) JIS R 1702
- 12) 橋本和仁, 藤島昭, “酸化チタン光触媒のすべて”, 1998, シーエムシー, 33.
- 13) G. Yamauchi, *Trans. JSCM*, **1977**, 3, 45-52.
- 14) 酒谷能彰, 奥迫顕仙, 須安祐子, 村田誠, 井上勝喜, 沖泰行: “高活性可視光応答型光触媒の開発”, *住友化学*, **2009**, 1, 14-23.
- 15) K. Yamauchi, Y. Shiotani, H. Saito, *Procedia Structural Integrity*, **2023**, 45, 125.