

抗菌プラスチックの品質向上に資する材料分析技術

Analytical Methods for Improving Quality of Antimicrobial Plastics

*先端技術総合研究所
†ライフBA戦略室(工博)

要 旨

プラスチック材料の衛生機能を安定的に発現させるためには、最終製品の品質検査に加えて、原料中の有効成分濃度を定量し、工程管理を行うことが重要である。三菱電機は、抗菌プラスチックの品質向上に資する抗菌有効成分の分析評価技術の開発に取り組んできた。この技術を工程管理に適用することで、不適合品の流出防止と不具合発生時の原因特定の迅速化を実現した。特に、無機系抗菌剤を含有するプラスチックを対象に、プラスチックペレット中の有効成分濃度、及び成形品表面の有効成分分布を評価する技術を検討し、これら技術の工程管理への導入効果を検証した。

1. ま え が き

新型コロナウイルスの流行を契機に、消費者の公衆衛生に対する意識は高まって、住環境の清潔さや安心・安全への要求が定着した。これに伴って、微生物の増殖を抑制する機能を備えた家電・デバイスの市場は拡大している。当社グループでも、“ヘルスエアー”技術をはじめとする空気清浄技術⁽¹⁾⁽²⁾や、抗菌・抗ウイルス・防カビなどの衛生機能を付与したプラスチック材料を開発し、製品に適用してきた。これらIEQ(Indoor Environmental Quality：室内環境の質)ソリューションの提供を通じて、安心・安全な住環境の構築に貢献してきた。

製造業で、品質トラブルを未然に防ぐためには、品質管理体制の構築が不可欠である。一般に、品質管理は、品質検査、工程管理、品質改善の3要素から構成される。図1に抗菌プラスチック製品の製造工程を示す。従来、抗菌機能の品質は、主として最終検査である抗菌試験によって担保されてきた。しかし、抗菌試験までに複数の工程を経るため、機能に問題が発生した場合、原因工程の特定に時間を要しており、工程管理及び品質改善の面で課題があった。この課題の解決には、各工程で原料中に含まれる有効成分濃度を定量する中間検査の導入が有効である。

本稿では、種々ある抗菌剤の中でも、最も汎用的に使用される無機系抗菌剤を含有するプラスチックに焦点を当てて、品質向上に資する材料分析・評価技術を述べる。

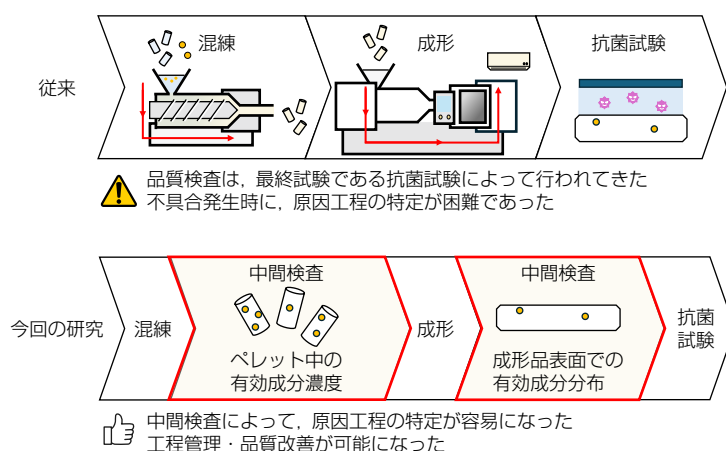


図1-抗菌プラスチック製品の製造工程

2. 無機系抗菌剤含有プラスチックでの課題

市場に流通するプラスチック用抗菌剤は、無機系、有機系、天然系に大別される。中でも、無機系抗菌剤は、人体への安全性や耐熱性に優れていて、家電をはじめ幅広い製品に用いられる。一般に、無機系抗菌剤は、ゼオライトやガラスなどの担体に、銀や亜鉛などの有効成分を担持させた粒子状物質である。

プラスチックと無機系抗菌剤を混合したとき、これらの材料は混和せず、不均質な構造を形成する。そのため、無機系抗菌剤含有プラスチックでは、抗菌剤粒子の分散状態が性能に直結し、分散状態を定量する手法が求められていた。

3章以降では、ペレット中の有効成分濃度、及び成形品表面での有効成分分布を評価する手法の概要を述べる。

3. プラスチックペレット中の有効成分濃度の定量

プラスチック製品の成形加工で原料になるプラスチックは、ペレットと呼ばれる粒状の形態で成形機に供給される。ペレットは、プラスチックの主成分であるポリマーと、安定化剤や抗菌剤などの添加剤を押出機で熔融混練し、製造される。押出機の運転条件が不適切であると、ペレット中の有効成分濃度がばらついて、最終製品の性能に悪影響を及ぼす。

ペレット中の有効成分濃度は、外観から推定できる場合がある。図2に規定条件で静置したゼオライト系抗菌剤含有プラスチックペレットの外観を示す。ゼオライトには有効成分として銀が含まれていて、銀の酸化、又はプラスチックの変性によって変色する。ペレット中の有効成分濃度が高いほど、褐色への変色の程度が大きい。このように、ペレットの外観変化から、有効成分濃度の簡易的な評価が可能である。



図2-プラスチックペレット

ペレット中の有効成分濃度を更に精密に定量するには、誘導結合プラズマ発光(Inductively Coupled Plasma: ICP)分析が有用である。ICP分析では、ペレットを酸又はアルカリ処理によって溶液化し、溶液に含まれる有効成分を測定することで、元のペレットに含まれる有効成分濃度を定量する。図3に、抗菌剤添加量が異なるペレットのICP分析の結果を示す。有効成分として銀及び亜鉛を定量した。プラスチックへの抗菌剤添加量と有効成分濃度はおおむね比例関係を示しており、ICP分析によってペレット中の有効成分濃度を高精度で定量できることが分かる。ICP分析はペレット一粒単位での測定が可能であるため、同一製造ロット内での有効成分濃度の変動を可視化し、変動抑制に向けた工程条件の策定に活用できる。

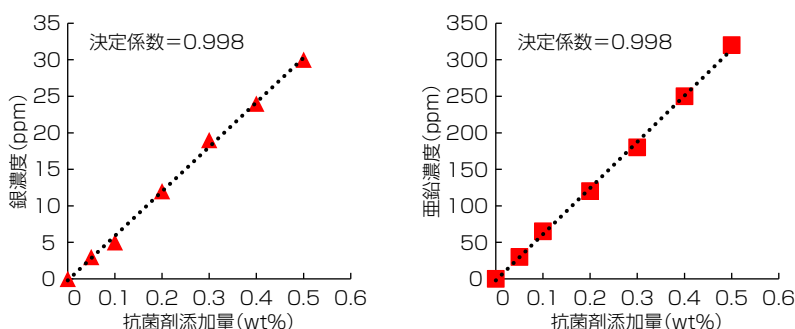


図3-プラスチックペレット中の有効成分量の定量結果

4. プラスチック成形品表面の抗菌有効成分分布の定量

この章では、プラスチック成形品表面の抗菌有効成分分布の定量について述べる。

4.1 成形品表面の抗菌有効成分分布の定量技術

プラスチック製筐体(きょうたい)の大半は射出成形によって製造される。射出成形では、熔融したプラスチックを金型内に高圧で注入し、冷却・固化させて成形品を得る。成形品の表面性状は、射出速度や金型温度などの成形条件に大きく左右される。抗菌試験で、試験片表面に存在する有効成分が試験液中の菌に作用することで性能が発現するため、性能安定化には、試験片表面に適切な有効成分が分布していることが不可欠である。成形条件の変動によって抗菌剤の露出状態が変化し、抗菌性能を低下させる懸念があるが、当社の知る限り、成形条件の影響が検証された例はない。成形品表面の抗菌剤分布を定量評価することは、成形工程の妥当性確認と抗菌性能の予測の両面で有効である。

そこで当社は、成形品表面の無機系抗菌剤の分布の定量法として、電子プローブマイクロアナライザー(Electron Probe Micro Analyzer: EPMA)を用いる手法を開発した⁽³⁾。EPMAは微小領域の元素を高感度に分析できて、抗菌剤微粒子の位置を検出する。図4に、無機抗菌剤を添加したスチレン系プラスチックの反射電子組成像(Compositional image in BSE mode)、及び抗菌有効成分である亜鉛のマッピング像を示す。反射電子像の白色点と亜鉛の検出位置は一致しており、これらは成形品表面に存在する抗菌剤粒子を検出している。さらに当社は、亜鉛マッピング像から、抗菌剤領域を統計的に判別し、単位面積当たりの抗菌剤粒子数(以下、“面密度”という。)を算出する解析プログラムを作成した。この手法によって、成形品表面の抗菌剤の定量評価が可能になった。

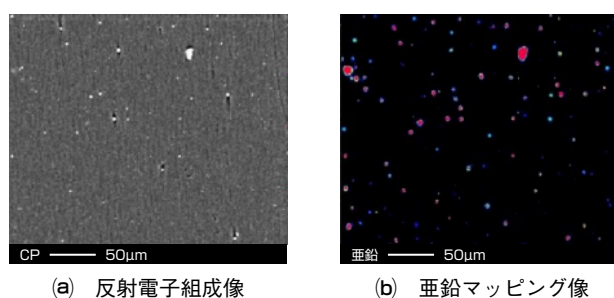


図4-抗菌剤含有プラスチック

図5に抗菌剤添加量が異なる試験板にこの手法を適用し、抗菌剤粒子数の面密度を算出した結果を示す。プロットはN=5の平均値であり、エラーバーは最大値・最小値を表す。その結果、抗菌剤粒子の面密度の平均値は添加量に対しておおむね比例関係を示しており、試験板表面の抗菌剤を精度高く定量できることが確認された。一方、エラーバーに示されるように、同じ添加量の試験片を評価しても、測定視野ごとにばらつきが見られた。これは、抗菌剤含有プラスチックが微視的には不均一な構造を持っていて、抗菌剤濃度の濃淡が生じているためと推察される。表面濃度だけでなく、抗菌剤の分散状態の定量が重要である。

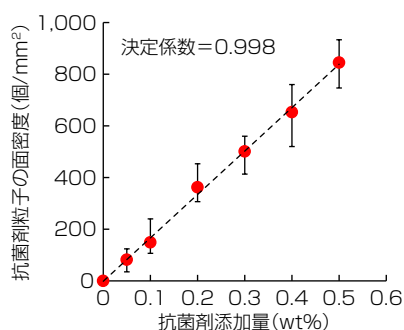


図5-抗菌剤添加量が異なる試験板表面の面密度の定量結果

そこで、抗菌剤粒子の分散状態を評価するため、ボロノイ分割を検討した⁽³⁾。ボロノイ分割では、マッピング像から得られた二値化画像中の抗菌剤粒子の重心を母点として、各母点から最近する領域を、境界線によって分割する操作を行う。図6にボロノイ図の例を示す。分割された各領域はボロノイ領域と呼ばれる。抗菌剤粒子の分散状態を評価する指標として、ボロノイ領域の平均面積 μ 及び標準偏差 σ を基に、次の式からAD(Area Disorder)を算出した。

$$AD = 1 - (1 + \sigma/\mu)^{-1}$$

ボロノイ領域の面積変動が小さいほど、ADは小さくなり、抗菌剤粒子の分散状態が良好であると示唆している。粒子間に引力や斥力などの相互作用が働かない場合、抗菌剤粒子は理想的にはランダムに分布する。

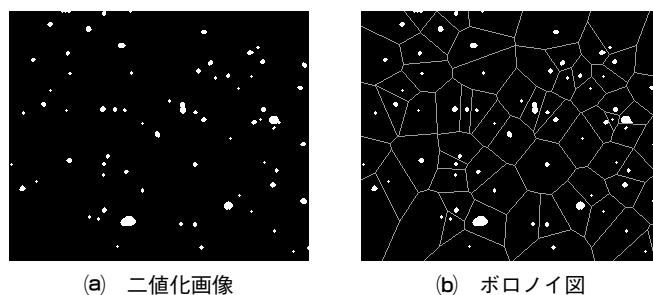


図6-亜鉛マッピング像から算出した二値化画像とボロノイ図

4.2 成形条件が異なる成形品表面の抗菌有効成分分布の評価

射出成形で良好な成形品を得るためには、材料特性のばらつきを考慮してプロセスウィンドウを設定する。図7に示すプロセスウィンドウでは、良品を製造するために、二つ以上の制御パラメーターを変化させて、各パラメーターの上下限を見極める。得られたプロセスウィンドウの重心を量産条件として設定し、条件変動による不良発生を抑制する。この研究では、成形条件が抗菌剤の分散状態に与える影響を調査するに当たって、良好な成形品が得られるプロセスウィンドウをあらかじめ策定した。図7のプロセスウィンドウの頂点(A, B, C, D)の条件で成形した試験片に対して、表面抗菌剤濃度及び抗菌性能を評価した。金型温度及び射出速度を制御因子とし、成形条件が抗菌剤の分散状態に与える影響を検討した。

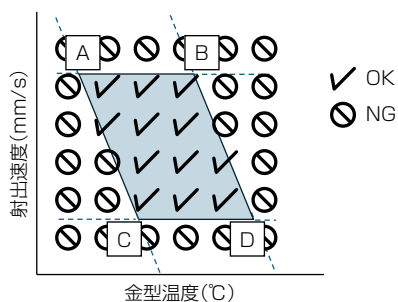


図7-射出成形条件のプロセスウィンドウ

成形条件が異なる抗菌剤添加量0.50wt%の試験片について、抗菌剤粒子の面密度及びADを定量した。結果を図8、図9に示す⁽³⁾。図9には、抗菌剤がランダムに分散している場合のシミュレーション結果を併記している。成形条件によって抗菌剤粒子の面密度に顕著な差異は確認されず、どの成形条件でも抗菌剤はランダム分散に近いことを確認した。

次に、抗菌剤添加量0.05又は0.10wt%の試験片の抗菌活性値を表1に示す。評価は、JIS Z 2801に準拠して実施した。JIS Z 2801では、抗菌活性値が2.0以上(生菌数の減少率が99%以上)のとき、製品に抗菌効果があると判断される。表1のデータは、N = 9の平均、標準偏差を示している。添加量が0.05wt%の試験片では、抗菌活性値の平均が1.1~2.4の範囲になり、どの成形条件でも生菌数は90%以上減少し、明確な性能差は確認されなかった。また、活性値の標準偏差が大きく、性能にばらつきが見られた。性能ばらつきが見られた要因としては、試験の手順や条件による変動や、有効成分濃度が局所的に不足した可能性が挙げられる。抗菌剤はランダムに分散しており、局所的に有効成分濃度が不足した領域が生じて、菌の不活化が十分に進行しなかったと考えられる。一方、添加量0.10wt%の試験片では、成形条件によらず、

生菌数が検出下限以下まで減少し、抗菌性能にばらつきは見られなかった。これは、抗菌剤添加量の増加によって、局所的な有効成分濃度不足が解消されて、抗菌剤の分散状態の影響が顕在化しなかったためと推定している。これらの結果から、抗菌有効成分が十分量添加されている場合には、射出速度及び金型温度などの成形条件が抗菌性能に及ぼす影響は小さいと考えられる。

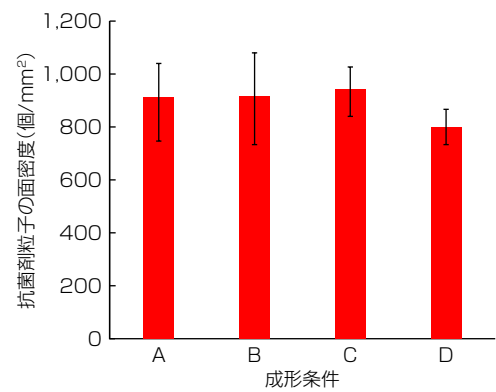


図8-抗菌剤粒子の面密度の成形条件依存性

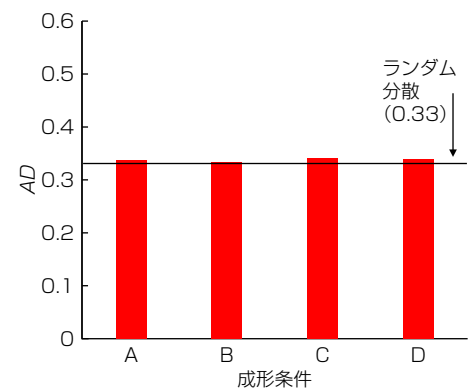


図9-抗菌剤粒子の分散状態の成形条件依存性

表1-成形条件が異なる試験片の抗菌活性値

添加濃度 (wt%)	成形条件	抗菌活性値	
		平均	標準偏差
0.05	A	2.4	0.38
0.05	B	1.3	0.24
0.05	C	2.0	0.51
0.05	D	1.1	0.23
0.10	A	>3.9	0
0.10	B	>3.9	0
0.10	C	>3.9	0
0.10	D	>3.9	0

5. む す び

プラスチックの衛生機能の品質安定化に寄与する分析評価技術を述べた。これら技術の適用によって、従来の品質検査だけでは困難であった高度な工程管理及び品質改善が可能になった。衛生機能プラスチック材料は、様々な家電製品や昇降機に適用されており、今後も快適で安心・安全な住環境の実現に貢献していく。

最後に、本稿では詳細に述べていないが、衛生性能を継続的に発揮・持続させるためには、製品表面を清潔に保つ必要があることに注意願いたい。製品表面に付着した汚れは、プラスチック中の有効成分と微生物の接触を妨げて、衛生性能を低下させる。定期的な清掃・メンテナンスの実施を推奨する。

参 考 文 献

(1) 古橋拓也：“ヘルスエアー”技術による微生物抑制，三菱電機技報，**94**，No.10，606～609（2020）
(2) 斎木あゆみ：“ヘルスエアー”技術の空調機への適用，三菱電機技報，**96**，No.10，356～359（2022）
(3) 野田 健，ほか：電子プローブマイクロアナライザによる抗菌プラスチックの有効成分分布の定量，成形加工，**38**，No.4，141～143（2026）