

## 繊維および繊維製品に対するカビの影響について（第9報）

カビによる6-ナイロン系の崩壊に関する走査型電子顕微鏡的研究

佐藤 睦子

### The Influences for Fibers and their Products by Molds. (Part 9)

Scanning Electron Microscopic Investigation on the  
Destruction of Nylon-6 Yarns, Damaged by Molds.

MUTSUKO SATO

前報<sup>1)</sup>におけるカビ傷害による6-ナイロン系の表面構造や強伸度変化からみた劣化現象をより明確にする目的で、再び結晶化度の異なる6-ナイロン系に *Aspergillus niger* ATCC 6275 (AN) の抽出液などを作用させたものと、ギ酸、ジメチルホルムアミド処理したものについて、走査型電子顕微鏡を用いてその表面構造を比較し、またその繊維の重量減少と分子量変化を検討した結果、ANの6-ナイロンに対する作用はその酸性プロテアーゼなどによる相乗作用であることが認められ、それは6-ナイロンがギ酸やジメチルホルムアミドによって膨潤溶解する作用やANの絹フィブロインに対する作用とも若干異なる溶解機構ではあるが、結果的にはほぼ同傾向の傷害を示し、また紫外線照射による酸化分解におけるものと類似の形態<sup>2)</sup>を示すものである。さらに結晶化度の上昇に伴い、作用はかなり低下することが明らかとなり、また汚染繊維の染着条件、その漂白処理などの検討から、その色素の性質の一端を考察した。

#### I 結 言

現在でもナイロンの耐菌性問題については、一般論的にはその抵抗性説が優先している。併しこれは天然繊維と比較しての問題であって、ナイロンも微生物の対称になり得るといふ若干の知見もあること<sup>3) 4)</sup>から、再びこゝで前報<sup>1)</sup>における強伸度低下の背景を追求し、作用メカニズムの一端を推測した。その結果を報告する。

#### II 実験方法

##### 1) 試料とカビ

密度勾配管法（四塩化炭素—*n*-ヘプタン 32°C）による比重測定から得た結晶化度が29%（ $d=1.144$ 、試料1）の6-ナイロンタフタ織ほぐし糸（ブライト、93D/16FIL 関西衣生活研究会提供）を用いた。この試料を定長下で180°C×30min. および210°C×2hr. 真空乾熱処理し、それぞれの結晶化度を36%（ $d=1.153$ 、試料2）57%（ $d=1.176$ 、試料3）に変えて用いた。

さらに各試料については JIS L 1069-76 にもとづき、オートグラフ DSS-5000（島津製）を用いて強伸度測定を行ない、また見かけのヤング率を求めた。

*Aspergillus niger* ATCC 6275 (AN)

##### 2) 酵素処理

前報<sup>5)</sup>による方法で AN 抽出液、透析内液を得、各 pH を測定した。長さ数ミリの各試料 2g を精秤し、試料 1 については抽出液と透析内液、また試料 2, 3 は抽出液のみ作用させて試料 4~7 を得た。作用条件は浴比 1 : 50, 30°C, 48hr. AN濃度は 2% 溶液である。

なお対照は各 pH の純水処理試料である。

##### 3) 溶媒処理

長さ数ミリの試料 1 にギ酸（常温）、ジメチルホルムアミド（煮沸）を作用させ試料 8, 9 に供した。

##### 4) 走査型電子顕微鏡観察

酵素および溶媒処理した繊維の表面構造について超高分解能走査型電子顕微鏡（日立明石 HFS-2S）で観察した。蒸着金属には金を用い、厚さ 300~400Å, WD=15mm, V=25KV, T=0° or 30°である。

## 5) 酵素処理試料の重量と平均分子量の測定

酵素処理試料を精秤し、重量減少率を求め、また、ギ酸溶液からの粘度法とフェノール-エタノール溶液からチモールブルーを指示薬とした塩酸での滴定によるNH<sub>2</sub>末端基定量法から平均分子量  $\bar{M}_v$  と  $\bar{M}_n$  を測定した。

## 6) 汚染試料の脱色処理

次の条件で行った。

0.3%亜塩素酸ナトリウム水溶液, pH 4 (0.1%酢酸)  
80°C, 30~60 min., 浴比 1 : 50

水洗

## Ⅲ 実験結果と考察

1) plate 1, 2は試料1であり、(1)の太い部分は加圧され変形した組織点である。また変形部のすじや穴は製織きずで、縦方向のすじは延伸繊維に特長的なファイブリル構造を想像させる。

表-1 強伸度変化

試料 (結晶化度 %)	1 (29)	2 (36)	3 (57)
強度 (変化率 %)	4.03	4.31 (+6.9)	3.75 (-6.9)
伸度 (変化率 %)	55.0	37.0 (-33.0)	51.5 (-6.4)
見かけのヤング率 (kg/mm <sup>2</sup> ) (変化率 %)	199.7	206.5 (+3.4)	140.0 (-29.9)

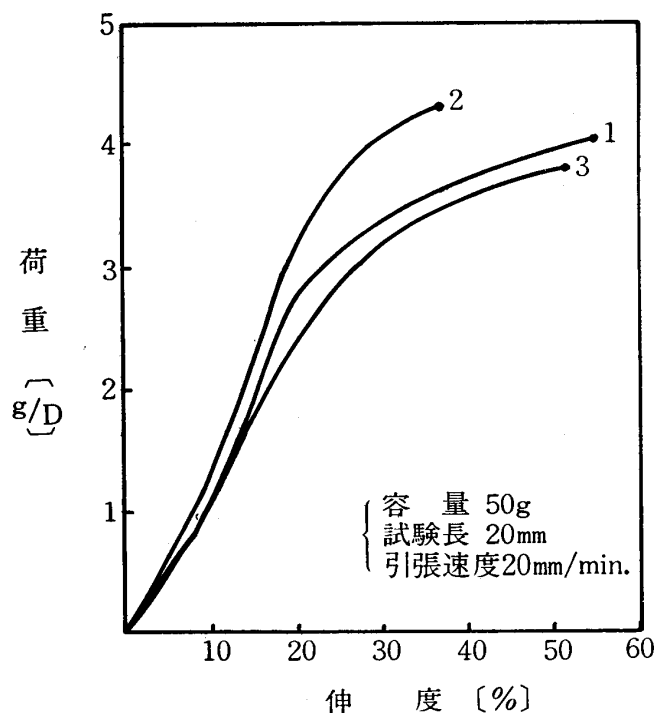


図-1 強伸度曲線

(3)は試料2であり、この程度の熱処理では、表面構造は殆んど変化しないようである。

(4)は試料3であり、この条件では高温のために部分融解し、繊維軸方向と関係のない結晶が形成され、主に球晶と考えられる。

表-1, 図-1はそれらの強伸度測定結果である。

試料2ではすでに形成されていた繊維中の配向した結晶が、その熱処理条件で増加した結果、強度の上昇とは逆に伸度は著しく低下するが、ヤング率は殆んど変化しない。試料3では高温のため分子鎖の再配列が起り、いわゆるラメラ型構造となり、ヤング率が低下し、伸び易い構造に変化している。この場合の強伸度の低下原因は、本実験の場合、分子量測定結果から、熱処理時の酸化による主鎖切断のためとは考えられず、結晶化度は増大しても一部生成された球晶構造か、或いは組織点の変形部が応力集中源となった結果であろう。

2) (5)~(7)および(8)~(11)は試料8, 9像である。同倍率である(7)と(11)の比較から、6-ナイロンはジメチルホルムアミドによっては膨潤しにくく、(8)のようにファイブリル化しているのが特長で、さらに作用が進むと粒状の隆起をもつ構造が出現し(10, 溶解後クラックが生成される。(9)

より膨潤させ易いギ酸の場合と同じように隆起はみられるが(5), 膨潤させながら作用するためか、クラックというよりむしろ陥没というほうがより適切である。(6)

3) (12)~(15), (16)~(19)は試料4, 5像である。測定したpHが5.4であった透析内液作用の試料4の場合は、ANの分泌する3種のプロテアーゼ酸性、弱酸性、中性のうち弱酸性プロテアーゼの関与が考えられるが、これは酸性プロテアーゼと比較すると分泌が少ないため<sup>5)</sup>酵素濃度は低いことや、またそれ自身パイン型である<sup>5)</sup>ために絹フィブロンのような $\alpha$ -アミノ酸には作用するが、不斉炭素の多い6-ナイロンには作用しにくいこと、さらに安定性の高い等電点附近の作用であるために膨潤しにくく、従って(12), (13)のようにファイブリル化や僅かな隆起物(14)にとまり、表面の分解は殆んどみられない。pHが5.6~6.0の場合のトリプシン、キモトリプシンが6-ナイロンに作用しない場合と同様である。

(15)は機械的にひきちぎられ、ファイブリルの先端が溶けて乳頭組織状を呈している。

抽出液(pH 3.05)作用の試料5では前報<sup>6)</sup>におけるAN菌接種の場合のそれと同形態であり、またそれらは今回のギ酸、ジメチルホルムアミドなどの作用に

表-2 重量と分子量変化

試料	1	2	3	4	5	6	7
重量変化率 %	-0.2	+0.1	-0.2	-1.5	-8.5	-7.2	-4.0
分子量 $\bar{M}_v$ (変化率 %)	24660	24600 (-0.2)	24700 (+0.2)	24180 (-1.9)	20930 (-15.1)	21600 (-12.4)	23810 (-3.4)
分子量 $\bar{M}_n$ (変化率 %)	23800	24200 (+1.7)	24300 (+2.1)	24120 (+1.3)	19200 (-19.3)	20900 (-12.2)	22780 (-4.3)

よるものとも類似性をもっている。即ち AN のもつ主なプロテアーゼで、ペプシン様の酸性プロテアーゼ Aspergillo peptidase A<sup>5)</sup>や酸などの分泌物の相乗作用で、6-ナイロンは塩酸に対するように表面から溶解しフィブリル化したものが(16)、また溶かされて順次内部に及び、そのアミド基間の水素結合の一部が切断した結果、延伸糸に特長的な収縮を起し(17)、多数の分解物が附着し(18)、さらに溶出量の多い部分で、裂け目やクラック或いは陥没が発生している。(19)このクラックは結果的には6-ナイロンの紫外線照射による酸化分解における傷害像と類似した形態を示している。

溶解における作用機構については、AN 酵素は絹ファイブロインの分子間には入れたが<sup>5)</sup>、6-ナイロンに対してはギ酸、ジメチルホルムアミドのように5 Å という小さな分子間に入りアミド結合(水素結合)を切るということは考えられない。若し入ってポリマーの易動性を増したならば伸び易いものに変化するであろうが、これは前報<sup>1)</sup>における6-ナイロン糸のカビ傷害の場合、その強伸度のヒステレシス曲線は変化しなかったことから、伸び機作への影響はないという考察を裏付けたことになる。

また、傷害像からは、絹ファイブロインの場合のように非晶部から作用して、その部分の横の切断であるいはゆるクレーズ様のもの<sup>5)</sup>もみられない。非晶部のみとれるなら、規則性のあるラメラが表われるはずである。併し、この酵素の膨化作用の大きいことがその拡散を助け、表面から除々に作用していくそのメカニズムは、よりランダムで非ラジカル的な反応といえよう。

さらに、カビの相乗作用に対する6-ナイロンの結晶化度の影響を試料6、7にみたが、試料6の(20)~(22)では試料5と同傾向の傷害を呈したが、その量的な範囲はやゝ増加した結晶性のために少いようである。

試料7の場合、高い熱処理によりラメラのような積層構造もあらわれ(23)、この高い結晶性のために酵素の拡散は難行し、繊維にとってはマイルドな作用となり、分解物の附着、隆起や陥没、クラックなどは殆ん

どみられない。そしておそらく酸か酵素によるものであろうが、半径方向に収縮しているような(24)もみられる。これは(17)と同様な現象、即ち表面から一皮ずつむけるような溶解の結果、起るものであろう。また此場合行った熱処理が強伸度を僅か低下させたが、酵素作用を受け易くさせるような、そしてそれがエッチングの原因になるような変形部分は生成しなかったといえる。

4) 試料の重量と分子量変化を次表に示す。

各対照試料の結晶化度上昇による重量と分子量変化はみられない。

重量変化と morphology とは直接的な相関々係はないが、併しいずれも作用の強弱が誘因となる分子量変化とは関係深い有意性が認められる。即ち、低結晶性のものがカビの相乗作用を受けた場合には最も強い傷害となり、分子量は大きく低下し、それは重量減少につながるが、結晶化度をあげたり、また分泌物を除外し、酵素単独作用にすると分子量低下はかなり押えられ、僅かな損失にとゞまる。6-ナイロンに対するギ酸やジメチルホルムアミドの作用の場合に、その繊維の結晶性には無関係に作用するのと異った現象である。

前報<sup>1)</sup>での強度低下率19%、伸度低下率11%の背景が理解出来る。

5) パパイン、サモアーゼによる場合、6-ナイロンの主鎖切断は少く、アミノ或いはカルボキシル末端から浸蝕されるにすぎないと云われ<sup>4)</sup>ているが、AN プロテアーゼでは、末端基に対する作用にさらに酵素に接する繊維表面からの作用が加わり、主鎖中の酸アミド結合をも加水分解される結果、分子量低下をきたすことがわかる。

6) 試料の汚染は前報<sup>5)</sup>の絹ファイブロインに対する場合と同傾向であった。即ちこゝでもアントラキノン系酸性染料である Asperxanthone (=Flavasporone) 1-hydroxy dimethoxy-methylxantone C<sub>13</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub> (OMe)<sub>2</sub> Me によってpH 3.05 で褐色に染色された試料5に反し、透析により pH 5.4 でその共存する鉄<sup>5)</sup>は除かれ

た条件の処理である試料4は不染を示した。併し抽出液処理の試料5の場合でも絹フィブロインにおけるよりは淡色であり、これは鉄の媒染性にも抱らず、6-ナイロンでは末端アミノ基が少く、 $(-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_3, 250\text{m mol/kg 絹}, -\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_3, 30\sim 50\text{m mol/kg ナイロン})^6)$ また繊維構造もよりち密で、天然繊維よりは疎水性のため、いわゆる染着有効体積が少ないためである。また、pH3以上ではアミド基はプロトン化されず、(6-ナイロンでは pH2~3以下でプロトン化)染料分子を吸収しないこと<sup>7)</sup>による。

亜塩素酸ナトリウム法で脱色したが、この場合の $\text{ClO}_2$ による酸化の方が前報<sup>5)</sup>の $\text{H}_2\text{O}_2$ によるものより有効であることを示した。

#### IV 総 括

走査型電子顕微鏡を用いて AN 酵素による 6-ナイロン傷害をギ酸などの作用を対照に、また繊維の結晶性との関れんについて検討した結果、その作用機構

の特長が明らかとなり、さらにその重量と分子量変化により認められた酸性プロテアーゼを主とする AN の相乗的作用は結晶化度の上昇に伴いかなり押えられることがわかり、そしてその汚染機構を検討することから若干の知見を得た。

(1977年7月29日受理)

#### 文 献

- 1) 佐藤; 京都府立大学学術報告, **21**, 25 (1970)
- 2) 藤原他; 織学誌, **30**, T-434 (1974)
- 3) 石川, 温品共訳, Mark, Atlas, & Cernia; *Man-Made Fibers*, p. 299 (1967)
- 4) 小谷他; 大阪女子学園短大誌, 13~17, (1967)
- 5) 佐藤; 京都府立大学学術報告, **27**, 59 (1976)
- 6) 岡崎他訳, P. Rys, H. Zollinger; *Leitfaden der Farbstoffchemie*, p. 59, (1972)
- 7) 松崎他訳, Mark, Atlas & Cernia; *Man-Made Fibers*, p. 255, (1971)

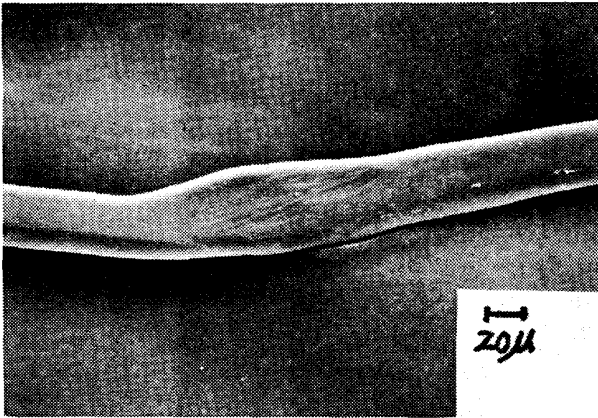


Plate 1

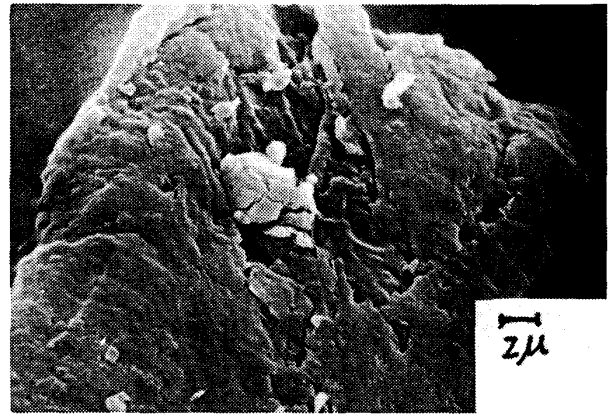


Plate 5

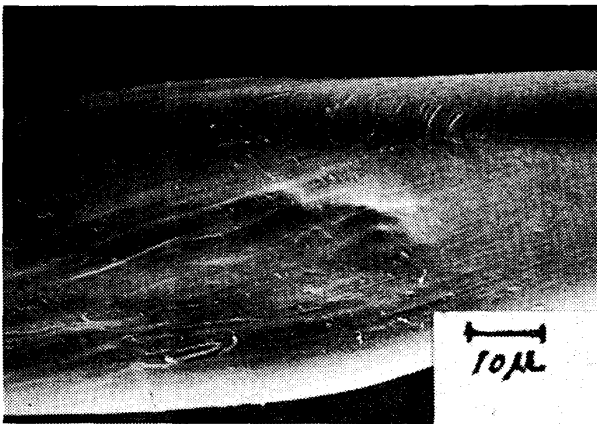


Plate 2

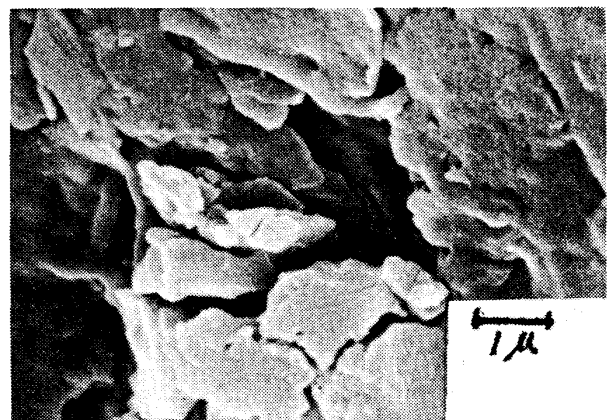


Plate 6



Plate 3

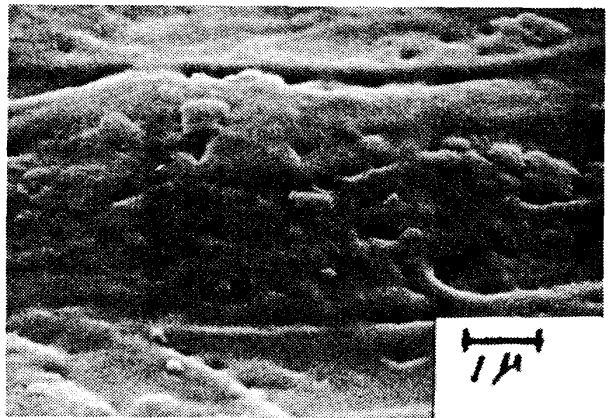


Plate 7



Plate 4

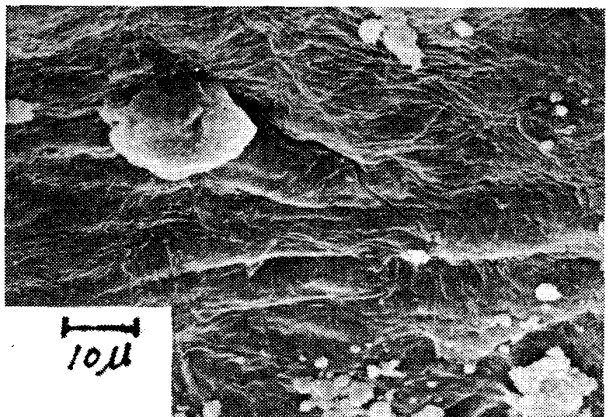


Plate 8

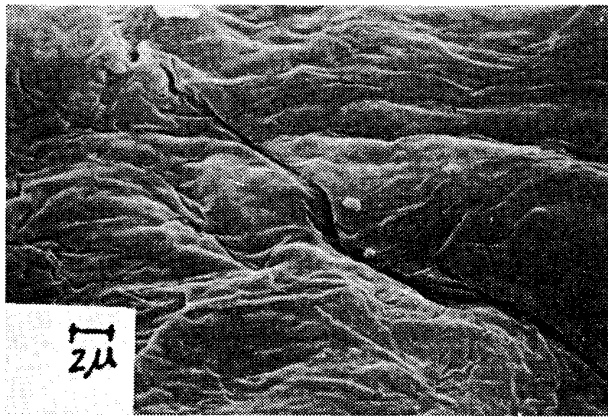


Plate 9

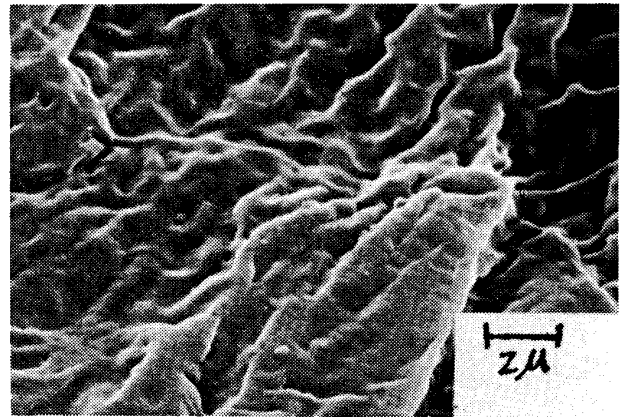


Plate 13

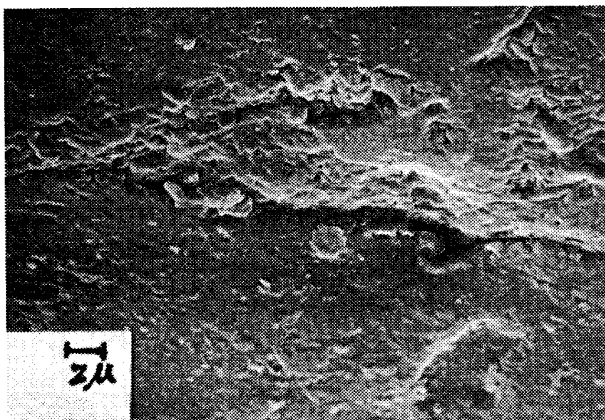


Plate 10

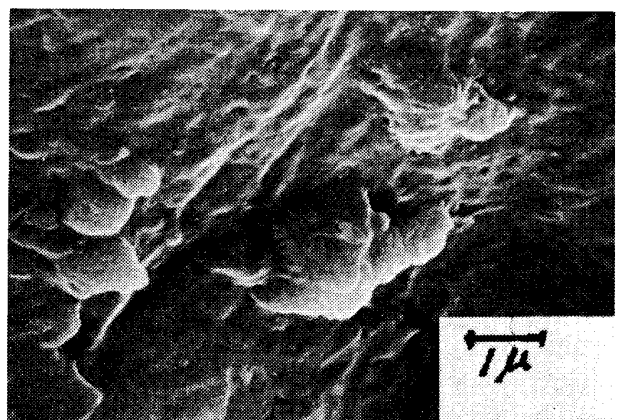


Plate 14

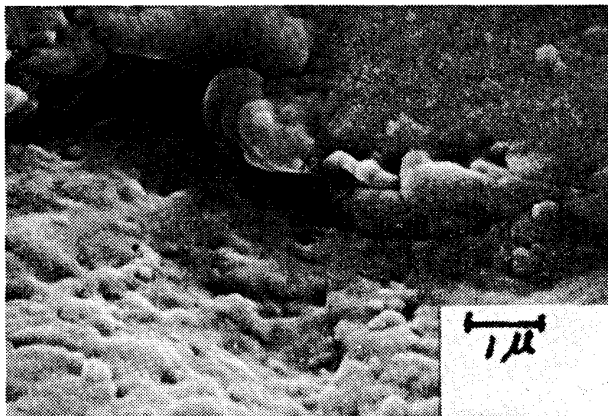


Plate 11

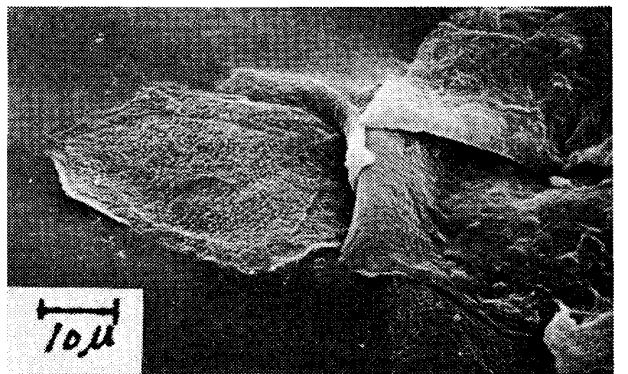


Plate 15

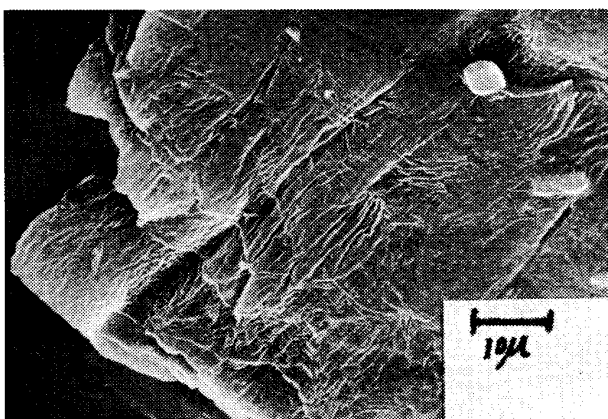


Plate 12

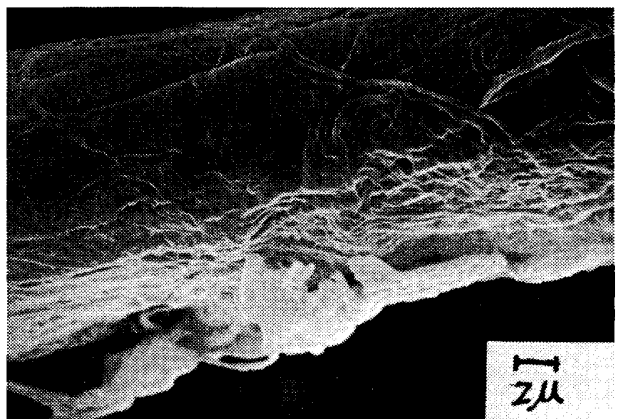


Plate 16

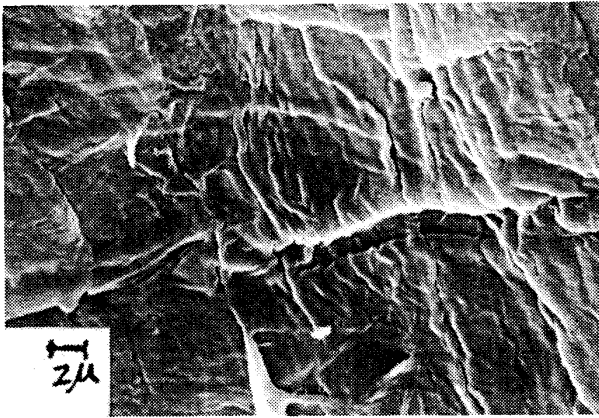


Plate 17

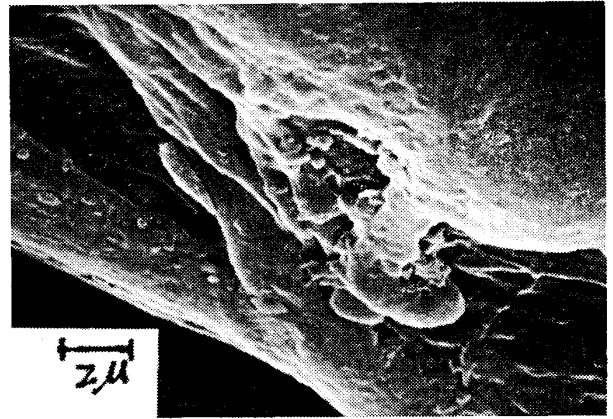


Plate 21

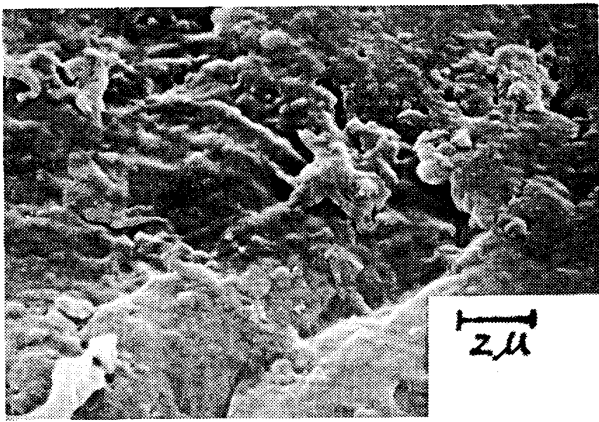


Plate 18

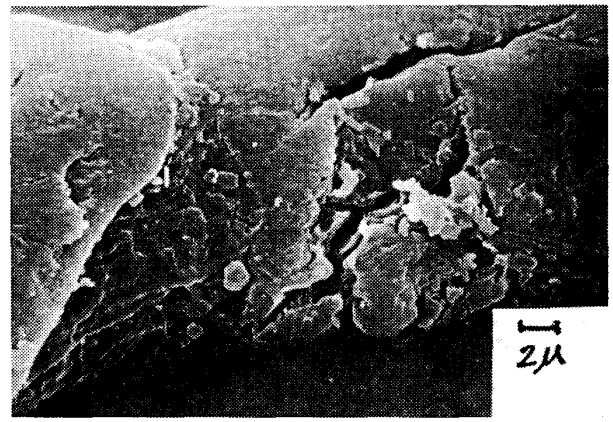


Plate 22

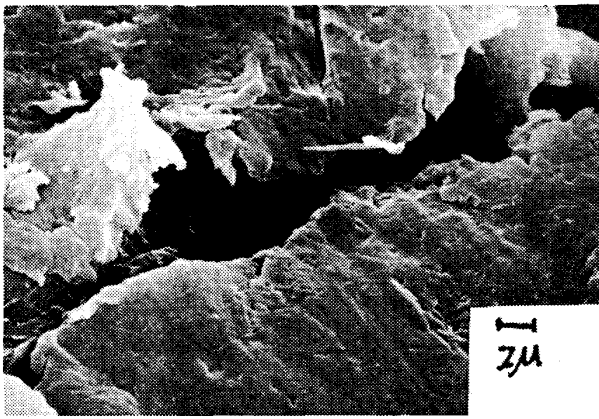


Plate 19

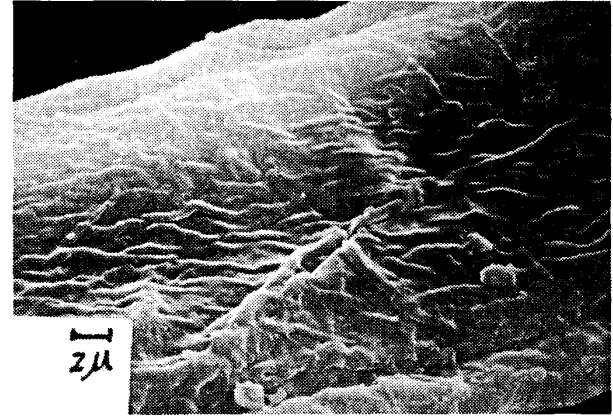


Plate 23

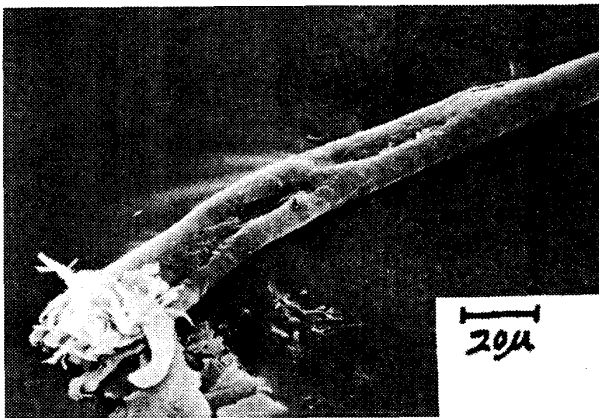


Plate 20

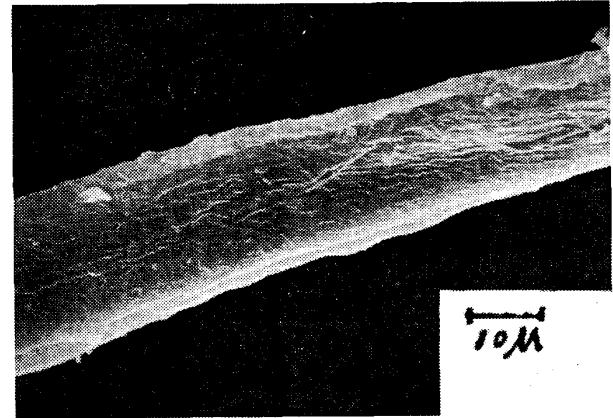


Plate 24