(昭和 38 年 1 月 5 日受理)

ナイロンおよび“テトロン”繊維のスキン・コア構造

東洋レーヨン株式会社
中央研究所

加藤 嵩一・山本 茂・吉村 堅次

SKIN-CORE STRUCTURE OF NYLON AND “TETORON” FIBERS

By Kōichi Katō, Shigeru Yamamoto and Kenji Yoshimura

(Toyo Rayon Co. Ltd., Ōtsu City, Shiga-Prefecture, Japan)

A new technique for the differential staining of the skin-core structure of nylon yarn cross-sections is described. The technique is different from the method recently developed by W.R. Berry in that a single metal-complex dye, Lanasyne Grey BL (Sandoz), is used instead of a combination of two dyes, Kiton Pure Blue V, an acid dye, and Methyl Violet 2B Supra I, a basic dye. According to the staining and differentiation procedures applied one can obtain either the skin staining or the core staining in a highly reproducible manner.

It is evident that a distinct skin-core structure is present in nylon filament, both undrawn and drawn, and that the outer skin portion always permits the dye to enter and leave much more readily than the inner core portion.

A similar structure can also be revealed in “Tetoron” polyester fiber cross-sections. Disperse dyes were used to stain slide preparations with or without carrier, followed by washing with trichlorethylene. It was, however, difficult to get a sufficiently deep staining of the cross-sections, in particular of drawn yarns.

(Received January 5, 1963)

緒 言

ナイロン6およびナイロン66糸の切片におけるスキン・コア構造を染めわけける新しい顕微鏡染色法が Ameikan Enka 社の W.R. Berry によって発表された¹⁾。この方法は酸性染料 Kiton Pure Blue V と塩基性染料 Methyl Violet 2B Supra I を併用しており、従来ナイロン繊維内部構造の研究に用いられてきた塩化亜鉛ヨード試薬の方法²⁾に見られる切片の化学的膨潤をおこすことなく、正常状態でのスキン・コア構造の観察を可能にするものと主張されている。

著者らは既に数年来ナイロン繊維内部構造の顕微鏡的観察に関する報告^{3~6)}を調査し、特に塩化亜鉛ヨード試薬を切片標本に作用させる De Riz²⁾の方法を追試した。しかし Berry の指摘しているように、この場合ナイロン糸切片は試薬により著しく膨潤し、その膨潤の過程において特有なスキン構造が出現するので、安定な形でこれをとらえることが困難であり、顕微鏡的手法としては適当でないものと判断した。そのためナイロン用の錯塩染料の1種である Lanasyne Grey BL (Sandoz)を用いて切片標本の染色を試み、切片染色性が延伸倍率に対応

して顕著に変化するとともに一種のスキン・コア的染めわけの得られることを認めた。

今回 Berry の方法の発表に関連してこの方法に改めて検討を加え染色操作条件を決定し、同時は染色結果について若干の考察をおこなったのでここに報告する。また“テトロン”繊維についても同様のことを試み一応の成果を得たので併せて記述する。なお本報告の要旨は Text. Res. J. に速報の形で発表されている⁷⁾。

第1部 ナイロン

ナイロン糸切片の染色性は未延伸糸と延伸糸で非常に差があり、またナイロン6とナイロン66の間でも差がある。Berryのように染めあしの早い酸性染料あるいは塩基性染料では一層この影響が大きくなる。そのため Berry はナイロン6とナイロン66とに対して染色温度を変えとともに延伸・未延伸試料に対してそれぞれ染色時間を秒単位で指定している。

これに対して著者らは意識的に染めあしのおそい染料を選定して染色操作を安定化し、結果の再現性を高めることをはかった。

切片標本

Fig. 1. Skin staining on nylon 6 undrawn yarn. 400× The adjacent cross sections of drawn yarn are still almost unstained.

Fig. 3. Core staining on nylon 6 undrawn yarn. 400× The cross sections of drawn yarn are still undifferentiated.

Fig. 2. Skin staining on nylon 6 drawn yarn. 400× The cross sections of undrawn yarn are completely stained.

Fig. 4. Core staining on nylon 6 drawn yarn. 400× The cross sections of undrawn yarn are already completely washed off.

厚さ5ミクロンとする。寒天パラフィン改良包埋法⁸⁾によるのが当然良質の標本を作るのに適するが、エチルセルロース・パラフィン・ステアリン酸混合直接包埋法⁹⁾でもナイロンの場合十分目的を達し得る。脱包埋はキシレンでおこなう。

染色液

中性染錯塩酸性染料 Lanasy Grey BL を1% 水溶液として用いる。

染色法および染色結果

完成標本における染着部位に対応してスキン染色とコア染色に区分される。前者ではコアがまだ染まらない状態に残っており、後者ではスキンが一色染まったのち脱

色された状態である。Fig. 1~4 ではナイロン6の未延伸糸と延伸糸の切片が同時包埋法によって同一視野内において比較されている。

1. 未延伸糸のスキン染色 (Fig. 1)

切片スライド上に染色液をたっぷりのせ、熱板上で加温染色1分間ののち染液をすて、90%アルコールで洗い、脱水封入する。

未延伸糸切片のスキンが濃染し、コアはほとんど染まらない。延伸糸切片は全然不染のままである。

2. 延伸糸のスキン染色 (Fig. 2)

前項の加温染色を5分間おこなう。他の操作は同じ。未延伸糸切片は全面染まり、延伸糸のコアはま

だ染まらない。

3. 未延伸糸のコア染色 (Fig. 3)

切片スライドを染色液中で煮沸 30 分間染色したのち、75%アルコールで5分間分色し、脱水封入する。

未延伸、延伸ともに切片全面染色されたのち未延伸糸切片のスキンだけ脱色を受ける。

4. 延伸糸のコア染色 (Fig. 4)

前項 75% アルコールによって分色を3時間おこなう。他は同じ。

延伸糸切片のスキンが分色される。未延伸糸切片はすでに全面脱色されている。

以上の操作における温度および時間の規制はそれほど厳密を要しない。大体の標準を示したにすぎない。ナイロン 66 の場合はその低染色性に応じて染色および分色の条件をか烈にする必要がある。

考 察

前項染色法および染色結果の説明から明らかなようにナイロン繊維は未延伸糸、延伸糸いずれにも共通して一種のスキン・コアの構造分化があり

スキン：染料の出入容易

コア：染料の出入困難

という相対的な差を示している。しかし両者の間には外周から中心への連続的な傾斜ではなく、比率的明確な境界をとっているように見える。一見ピスコースレーヨンにおけるスキン・コア構造に似た感があるが、染料拡散の難易の関係はナイロンとレーヨンで正反対である。

溶融紡糸によって紡糸される繊維にどのようにしてこの種の構造分化がおこるか、紡糸条件によりスキン・コア的關係がどのような質的量的変化をおこし、それが繊維の最終用途の性質にどのように関連するかなどの実際的な問題は今後の解明にまたなければならない。

Berry の方法は酸性、塩基性両種の染料を組合わせて用いているが、それが生物組織学におけるいわゆる二重染色の意義を持つものでないことは明白である。その染色結果は本質的に上述したスキン染色に相当するもので、特に Methyl Violet がスキン層に対して選択的に染着した瞬間を捕える形をとっている。染色時間を秒単位で規制し、さもなければ得られる結果が甚しく変動することは顕微鏡の手法としてあまり望ましいものではないであろう。ただ Kiton Pure Blue による青色の染色を重複させることによる標本の色彩効果は鮮明である。

応 用 例

Fig. 5 異形断面ナイロン糸におけるコア染色

正常円形糸の場合と同様である。

Fig. 6 Agilon 加工糸におけるコア染色

Fig. 5. Core staining on trilobal nylon 66 filaments. 400×

Fig. 6. Core staining on Agilon-processed nylon 6 yarn. 400× Each filament is seen as laterally shaved off.

この加工工程では単なる変形でなく、繊維の一部が削り取られていることが切片染色の結果確認される。

Fig. 7 特殊加工糸におけるコア染色

ナイロン靴下の吸水性および風合改善をねらった加工法といわれるもので、コア層が偏心的に縮小している。

繊維状染色法

Lanasyn Grey BL による染色とアルコールによる分色の操作は繊維状試料の形で適用し、そのあと切片としてもかなりの程度切片染色の結果とよく対応した結果が得られるので簡便法として有効に利用し得る分野があるであろう。

Fig.7. A peculiar sort of skin-core relationship revealed on a nylon 6 sample. 400× It was said that the sample had been derived from a special processing for improving the absorbency and handle of nylon yarn.

第2部 “テトロン”

紡糸工程から類推してポリエステル繊維“テトロン”にもナイロンと同様なスキン・コア的構造が存在し、これに対してナイロンの場合と全く同形式の染めわけ法が可能であろうと予想された。この予想は確認されたが、一般に“テトロン”の難染性のため特に延伸糸の場合顕微鏡観察に十分な程度の染色を得ることが困難であった。

切片標本

染色液に分散剤あるいはキャリアを用いる必要があるため、スライドガラスへの切片の接着が完全であることが要求される。そのため寒天パラフィン法による良質の標本作製することが望ましい。

染色液

次の2種の処方と比較した。

A. キャリヤなし

Celanthrene Brilliant Blue FFSK 300%	1%
ラバノールD	0.5%

B. キャリヤあり

Duranol Dark Blue	1%
Carrier E	1%
30% ラバノール液	1%

Bのほうが染色が迅速で濃色が得られるので推奨される。そのかわり標本が汚染しやすいこと、染液の再使用が不可能なことが欠点となる。染液は調製後濾過して使用するのがよい。

染色法および染色結果

ここでは前項Bの処方についてのみ述べる。Fig.8～11では“テトロン”未延伸試料とこれを約3倍および約4倍に延伸した3種の試料の切片が同時包埋によって同一視野内に比較されている。

染色温度はすべて 95°C である。

1. 未延伸糸のスキン染色 (Fig.8)

染色3分間後水洗、アルコール系列を経て脱水封入する。未延伸糸切片のスキンのみ染まっている。

2. 延伸糸のスキン染色 (Fig.9)

染色30分間、あと前項に同じ。

未延伸糸切片は全面濃染し、4倍延伸糸の切片がスキン染色の状態を呈する。

Fig.8. Skin staining on “Tetoron” undrawn yarn. 400× The cross sections of drawn yarn are still almost unstained.

Fig.9. Skin staining on “Tetoron” 4× drawn yarn. 400× Both undrawn yarn and 3× drawn yarn are already more or less evenly stained.

Fig. 10. Core staining on "Tetoron" undrawn yarn. 400× The cross sections of drawn yarn are still undifferentiated.

Fig. 11. Core staining on "Tetoron" 3× drawn yarn. 400× The cross sections of undrawn yarn are already completely washed off.

3. 未延伸糸のコア染色 (Fig. 10)

染色 30 分間のトリクロルエチレンで 2 時間分色する。未延伸糸切片のスキンが脱色される。延伸糸のほうは変化なし。

未延伸切片におけるコア中心の白斑は Fig. 8 では黒点として認められるもので後述するように小空洞の集合である。

4. 延伸糸のコア染色 (Fig. 11)

前項のトリクロルエチレン分色を 10 時間以上施したもの。未延伸糸切片は完全に脱色し、3 倍延伸糸切片で不完全なコア染色を呈している。

本染色法では染色をこれ以上継続しても延伸糸切片の

Fig. 12. Electron micrograph of ultrathin cross section of undrawn "Tetoron" yarn, showing that the central spot on each cross section in Fig. 10 is due to a crowd of small voids, the nature of which is, however, not yet known. Cr shadowing 3:1.

染色は強化されない。従って不完全なスキン染色を得るのがようやくであってコア染色は成功しない。今後検討を加える必要がある。

考 察

“テトロン”についての染色結果の解釈はナイロンの場合と全く同一と見てよいであろう。染色条件が満足でないので断定は避けなければならないが“テトロン”のスキン・コア分化は未延伸糸ではかなり明瞭であるが延伸を受けるとかなり不明瞭となるようである。

Fig. 12 は“テトロン”未延伸糸の超薄切片電子顕微鏡写真である。Fig. 8 および Fig. 10 に現われている中心部の構造が繊維の中心に集った小さい空洞の集合体であることを証明している。この種の構造が延伸糸では完全に消失していることは興味深い。

繊維状染色法

ナイロンの場合と同様に“テトロン”でも繊維状のまままで染色および分色を施してしかるのち切片とする方式により適当な考慮さえ払えば切片染色の所見とよく対応した結果を得ることができる。これはビスコースレーヨンのスキン対コアの関係と異なり、ナイロンおよび“テトロン”では外周のスキン層に対する染料の出入が内部のコアより容易な関係にあるためである。

標本作製の各段階においてナイロンに比べ困難な点の多い“テトロン”では特にこの繊維状染色法の利用は実用的な価値が大きいものと思われる。

ま と め

ナイロンおよび“テトロン”に共通的に見出されるスキン・コア構造は溶融紡糸の過程において発生し、その

あと延伸および熱処理により大なり小なりの変化を受けて行くものであるにちがいない。また最近ますます盛んにおこなわれる二次加工においても機械的あるいは物理的作用によりスキン・コア的構造所見が大きく変化を受けることが考えられる。

元来顕微鏡的にはほとんど無構造に近いものと見られていたこれら溶融紡糸合成繊維におけるこの種の観察は形態学的に極めて単純なものであるだけに製造および加工上の各種の要因と最終製品の物理的あるいは化学的性質との間のつながりを解析するのに便利な手がかりの一つを与えるものと思われる。

あ と が き

本研究の発表を許可された東洋レーヨン株式会社取締役技術研究部長小林治男博士に感謝する。染料の選択お

よび染色法の設定に関して当社技術サービス部染色研究所小島弥一氏から多大のご教示を得た。ここに付記して深謝する次第である。

なお本研究は繊維学会昭和 37 年春期および秋期研究発表会において発表したものである。

文 献

- 1) W. R. Berry ; *Text. Res. J.*, 31, 810 (1961)
- 2) O. De Riz et al. ; *Melliand Textilber.*, 36, 680 (1955)
- 3) J. M. Preston ; *J. Text. Inst.*, 41, T 126 (1950)
- 4) H. J. Woods ; *ibid.*, 46, T 629 (1955)
- 5) M. V. Forward, S. C. Simmens ; *ibid.*, 46, T 671 (1955)
- 6) S. C. Simmens ; *ibid.*, 46, T 715 (1955)
- 7) K. Kato ; *Text. Res. J.*, 32, 695 (1962)
- 8) 加藤嵩一 ; 繊維誌, 15, 142 (1959)