

高分子材料のカビ抵抗性

Fungi-resistance Properties of High-polymeric Materials

細田 泰生*
Taisei Hosoda

旭野 芳男*
Yoshio Asahino

石上 和夫*
Kazuo Ishigami

要 旨

わが国は気候風土がカビの発育に適しているため、家庭電気製品に使用するプラスチック部品に対しカビの発育に難易があるか、またカビの発育によって表面がどのように汚染されるかなどの検討を行なった。

その結果、表面が清浄の場合には材質によってカビの発育に差があるが、表面に栄養源があればほとんどの材料にカビが発育することがわかった。しかしながら、紙類や軟質塩ビなどを除きほとんどのプラスチックに発育したカビは家庭用洗剤で容易にふきとられ、表面も汚染されないことがわかった。

また各種防バイ剤についてその効果の限界についても明らかになった。

1. 緒 言

わが国の気候風土がカビの発育に好適であるため、天然高分子製品である食品、繊維、皮革、木竹類などの表面に発生するカビに悩まされてきたが、さらに近年では合成高分子材料であるプラスチック部品が家庭用電気製品をはじめとする広い分野にわたって著しい需要の伸びを示しているため、前記の天然高分子製品と同様にカビによる表面汚染について注意することが必要である。

一般にカビの発育に際しては製品の素材そのものが栄養源になる場合と、製品表面に付着した汚染物質が栄養源となる場合が考えられる。前者の場合は製品表面がカビの発育に伴って変質することはもち論であるが、後者の場合でもカビの排泄(はいせつ)物による二次汚染によって製品表面が変質することが考えられる。

カビに対する抵抗性は天然高分子材料よりも合成高分子材料のほうが一般的にすぐれると考えられるが、その程度は材質や使用環境などによってかなり異なるものと推測される。また実際にカビが発育した場合の被害についても、電気部品などの特別な場合を除き、その他の構造部品や意匠部品などでは発育したカビをなんらかの手段で洗浄したのちに表面の変質が残らなければ実用上特に支障とはならない。

このような観点から高分子材料の使用にあたっては個々の材料のカビ抵抗性をじっくりと握り、その製品に最も適したものを選択することがカビ対策上からも必要であるが、汎用の高分子材料についてカビ抵抗性を比較した論文はあまり見当たらない。そこで筆者らは主として家電品に現用されている30種類の高分子材料を取り上げ、カビ抵抗性試験ならびに発生したカビに対する洗浄試験を実施してそれぞれの材料についてカビの生えやすさ、落ちやすさなどの評価を行なった。

2. 供 試 材 料

家庭電気製品に使用されている各種高分子材料の中から、表1に掲げたものを供試材料として取り上げた。

3. 実 験 方 法

3.1 カビ抵抗性試験方法

この試験方法はJISのカビ抵抗性試験方法⁽¹⁾に準拠したものであり、その概要はJIS法に規定してある第1群から第5群までの試験カビの中から表2に掲げたように各群につき1種類以上のカビを選択し、これら試験カビを単独または混合孢子懸濁液として供試材料表面にそれぞれ接種し30°C、95%以上の温湿度条件下で4週

* 日立製作所栃木工場

表1 供試高分子材料の種類

分 類	供 試 材 料 名
スチロール系樹脂	一般用ポリスチレン, 高耐衝撃・耐熱性ポリスチレン, ABS樹脂, AAS樹脂
オレフィン系樹脂	硬質ポリエチレン, 軟質ポリエチレン, ポリプロピレン
塩化ビニル樹脂	硬質ポリ塩化ビニル, 軟質ポリ塩化ビニル
塩ビゴム	塩ビゴム No.1, 塩ビゴム No.2, 塩ビゴム No.3, 塩ビゴム No.4
エポキシ系樹脂	エポキシ系注型用樹脂, エポキシ系ディップ用樹脂
ポリエステル系樹脂	ポリエステルフィルム, 注型用ポリエステル樹脂
ウレタン系樹脂	ウレタン系ワニス, タールウレタン系ディップ用樹脂
シリコンゴム	シリコンゴム No.1, シリコンゴム No.2
その他	メラミン樹脂, ポリアミド樹脂, ポリアセタール樹脂, 軟質ポリウレタンフォーム, エチレン・酢酸ビニル共重合体
紙 類	アート紙, 段ボール, 紙テープ, 包装紙

表2 供試試験カビの種類

群 別	名 称
第 1 群 (1)	アスペルギルス・ニゲル ATCC 6275
第 2 群 (1)	ペニシリウム・シトリウム ATCC 9849
第 3 群 (1)	リゾプス・ニグリカンス S. N. 32
第 4 群 (1)	クラドスポリウム・ヘルバルム I AM. F 517
第 4 群 (2)	ブルラリア・ブルランス I AM. F 24
第 4 群 (3)	トリコデルマ T-1 ATCC 9645
第 5 群 (1)	ケトミウム・グロボスム ATCC 6205

間の培養試験を行ない、カビ発生の有無によってカビ抵抗性を判定するものである。なお本実験では主として混合孢子懸濁液を用いて実験を行なうことにし、また材料表面に汚染物質が付着した場合のカビの発育に対する影響もあわせて検討する目的から、供試材料表面に寒天培養基を塗布したものと、しないものとの2種類について比較することにした。

3.2 発生カビの種類の判別方法

前述したカビ抵抗性試験方法において混合孢子懸濁液を用いる理由は、実際に物体表面にカビが発生する過程を考えるとカビの孢子は空気中に無数に存在し、その種類も数万種類にも達するといわれていることから、これら多種類の孢子が混合した状態で物体表面に付着し発育してくると考えられるので、自然の状態に近い条件で実験を行なうようにしたことと、さらにこのように異種のカビが同時に同一培地で発育する場合、一方のカビが他のカビの発育を抑

制する現象(これを拮抗現象という)が現われるといわれており⁽²⁾, 材料の種類によってどのような種類のカビが発育するかを明確にしておくことは防バイ対策のうえからも必要なことと判断したためである。

本実験においては供試材料に発育したカビの種類を顕微鏡によって判別することにした。

3.3 カビ洗浄試験方法

発生したカビに対する洗浄試験方法としては特に定められたものではなく, 本実験では独自の方法を採用したが, この試験を行なう目的は既述したようにカビ発生ということ事態が重大な障害となる部品を除いて, たとえカビが発生しても材料自身が著しく侵されることがなく, しかもそのカビをなんらかの方法で洗浄した場合, その部分が元の状態に復することができれば特に支障はないという部品については, その洗浄方法自体を有効な対策手段として活用することが可能と判断し, 適当な洗浄方法を確立するために試みたものである。

試験方法としてはカビ抵抗性試験によって供試材料表面に発生したカビを, 各種薬剤水溶液(家庭用洗剤, エチルアルコール, アンモニア水, 過酸化水素水, 次亜塩素酸ソーダ)を順々に用いてふき取り試験を行ない, カビの落ちやすさならびに材料表面の汚染状態を比較するものである。

4. 実験結果およびその検討

4.1 カビ抵抗性試験結果

各供試材料とも 25×25 mm² の大きさの試験片を作製し, その表面に寒天培養基を塗布したものとしないものとの2種類に, それぞれ混合胞子懸濁液を接種したのち 30°C, 96%RH の条件下で4週間の培養試験を行なった結果をまとめると表3のようになり, 次の事柄が判明した。

- (1) 供試したいずれの材料でも, その表面に寒天培養基が与えられれば, 短時間の間に著しいカビの発育が起こることがわかった。
- (2) 寒天培養基なしの状態ではカビの発育が認められなかったものは, 表3に記した30種類中では一般用ポリスチレン, ポリプロピレン, 硬質ポリ塩化ビニル, 塩ビゴム (No.3) エポキシ系樹脂 (注型用, ディップ用), タールウレタン系ディップ用樹脂, ポリアミド樹脂および軟質ポリウレタンフォームの計9種類のみで, 他の21種類にはいずれも若干のカビの発育が認められた。

4.2 発生カビの種類

培養基なしの供試材料面に発育したカビは全般的にその量がわずかで, 顕微鏡観察によって種類の判別を行なうことは困難であったので, 主として寒天培養基塗布材料面に発育したカビの顕微鏡観察を行なった。

その結果は表3に見られるとおり大部分の材料に第3群(1)のカビの発育がみられ, 供試したカビの中ではこの第3群(1)の繁殖力が最も強いことがわかった。

培養基ありの供試材料表面に発育したカビの外観および顕微鏡写真の一例は図1, 図2に示

すとおりでである。

4.3 カビ洗浄試験結果

カビ抵抗性試験によって供試材料表面に発育したカビを6種類の洗浄溶液を用いてふき取り試験を行ない, それぞれの落ちやすさを評価した結果は表3に掲げたとおりであり, 次のような事柄が明らかとなった。

- (1) スチロール系樹脂, オレフィン系樹脂, 硬質ポリ塩化ビニル, エポキシ系樹脂, ポリエステル系樹脂, ウレタン系ワニス, シリコンゴム (No.1), ポリアセタール樹脂およびエチレン・酢酸ビニル共重合体の計16種類は, 培養基のあり, なしいずれの条件下において発育したカビも家庭用洗剤であるライポンF水溶液で簡単にふき取ることができ, 表面状態も肉眼では汚染の跡が認められないまでに復元することがわかった。
- (2) 軟質ポリ塩化ビニルの場合, 培養基ありの条件下で発育したカビは, 培養基なしの場合よりも若干落ちがたくなる傾向がある。

表3-(1) 供試高分子材料のカビ抵抗性および洗浄試験結果

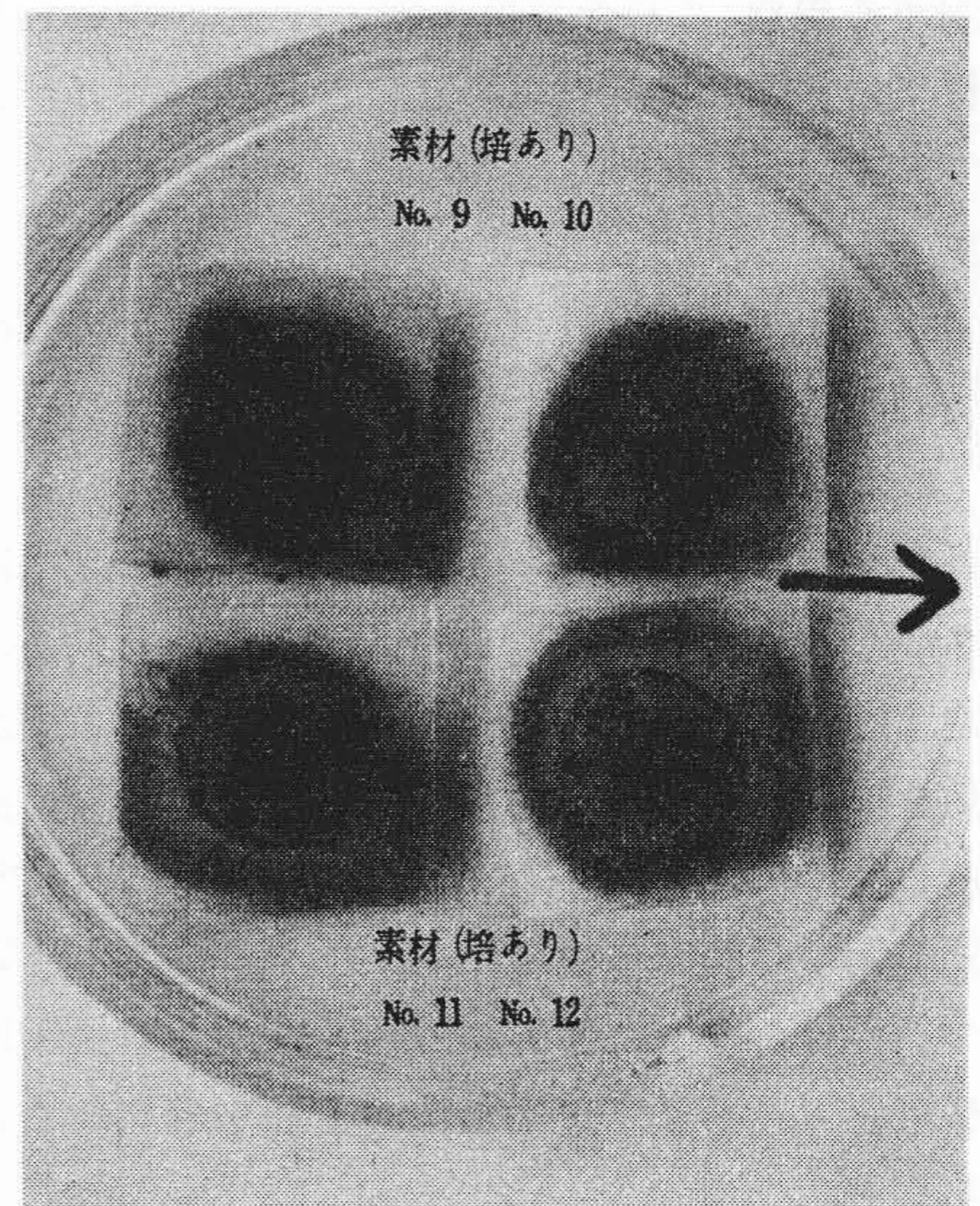
材料分類	供試材料名	寒天培養基	カビ抵抗性試験結果*				洗浄試験結果**						発生カビの種類 (顕微鏡により判定)		
			培養期間(週)				洗浄溶液の種類***								
			1	2	3	4	A	B	C	D	E	F			
スチロール系樹脂	一般用ポリスチレン	有	×	×	×	×	○	-	-	-	-	-	-	-	第1群(1), 第3群(1)
		無	○	○	○	○	(カビ発生せず)								
	高耐衝撃・耐熱性ポリスチレン	有	×	×	×	×	○	-	-	-	-	-	-	第3群(1)	
		無	△	△	△	△	○	-	-	-	-	-	-		
ABS樹脂	有	×	×	×	×	○	-	-	-	-	-	-	第3群(1)		
	無	○	△	△	△	○	-	-	-	-	-	-			
AAS樹脂	有	×	×	×	×	○	-	-	-	-	-	-	第3群(1)		
	無	△	△	△	△	○	-	-	-	-	-	-	第1群(1)		
オレフィン系樹脂	硬質ポリエチレン	有	×	×	×	×	○	-	-	-	-	-	第3群(1)		
		無	○	△	△	△	○	-	-	-	-	-			
	軟質ポリエチレン	有	×	×	×	×	○	-	-	-	-	-	第3群(1)		
	無	○	△	△	△	○	-	-	-	-	-				
ポリプロピレン	有	×	×	×	×	○	-	-	-	-	-	-	第3群(1)		
	無	○	○	○	○	(カビ発生せず)									
塩化ビニル樹脂	硬質ポリ塩化ビニル	有	×	×	×	×	○	-	-	-	-	-	第3群(1)		
		無	○	○	○	○	(カビ発生せず)								
	軟質ポリ塩化ビニル	有	×	×	×	×	△	△	○	-	-	-	第3群(1)		
	無	○	△	△	△	○	-	-	-	-	-	-			
塩ビ	塩ビゴム No.1	有	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	第5群(1)		
		無	△	△	△	△	○	-	-	-	-	-	第5群(1), 第3群(1)		
	塩ビゴム No.2	有	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	第5群(1), 第3群(1)		
		無	○	○	△	△	○	-	-	-	-	-			
ゴム	塩ビゴム No.3	有	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	第5群(1)		
		無	○	○	○	○	(カビ発生せず)								
	塩ビゴム No.4	有	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	第5群(1), 第3群(1)		
	無	○	○	△	△	○	-	-	-	-	-	-			
エポキシ樹脂	エポキシ系注型用樹脂	有	×	×	×	×	○	-	-	-	-	-	第3群(1)		
		無	○	○	○	○	(カビ発生せず)								
	エポキシ系ディップ用樹脂	有	×	×	×	×	○	-	-	-	-	-	第4群(3), 第3群(1)		
	無	○	○	○	○	(カビ発生せず)									

* 結果の表示 ○: 菌糸の発育が認められない (JIS 判定3),
 △: 菌糸の発育面積が全面積の1/2以下 (JIS 判定2),
 ×: 菌糸の発育面積が全面積の1/2以上 (JIS 判定1).
 ** 結果の表示 ○: 完全に落ちた, △: 少し落ちた, ×: 全然落ちない.
 *** A: 家庭用洗剤 (ライポンF, 1:100 水溶液), B: 家庭用洗剤 (マイベット, 1:100 水溶液),
 C: エチルアルコール (1:1 水溶液), D: アンモニア水 (1:5 水溶液),
 E: 過酸化水素水 (1:9 水溶液), F: 次亜塩素酸ソーダ (11% 水溶液).

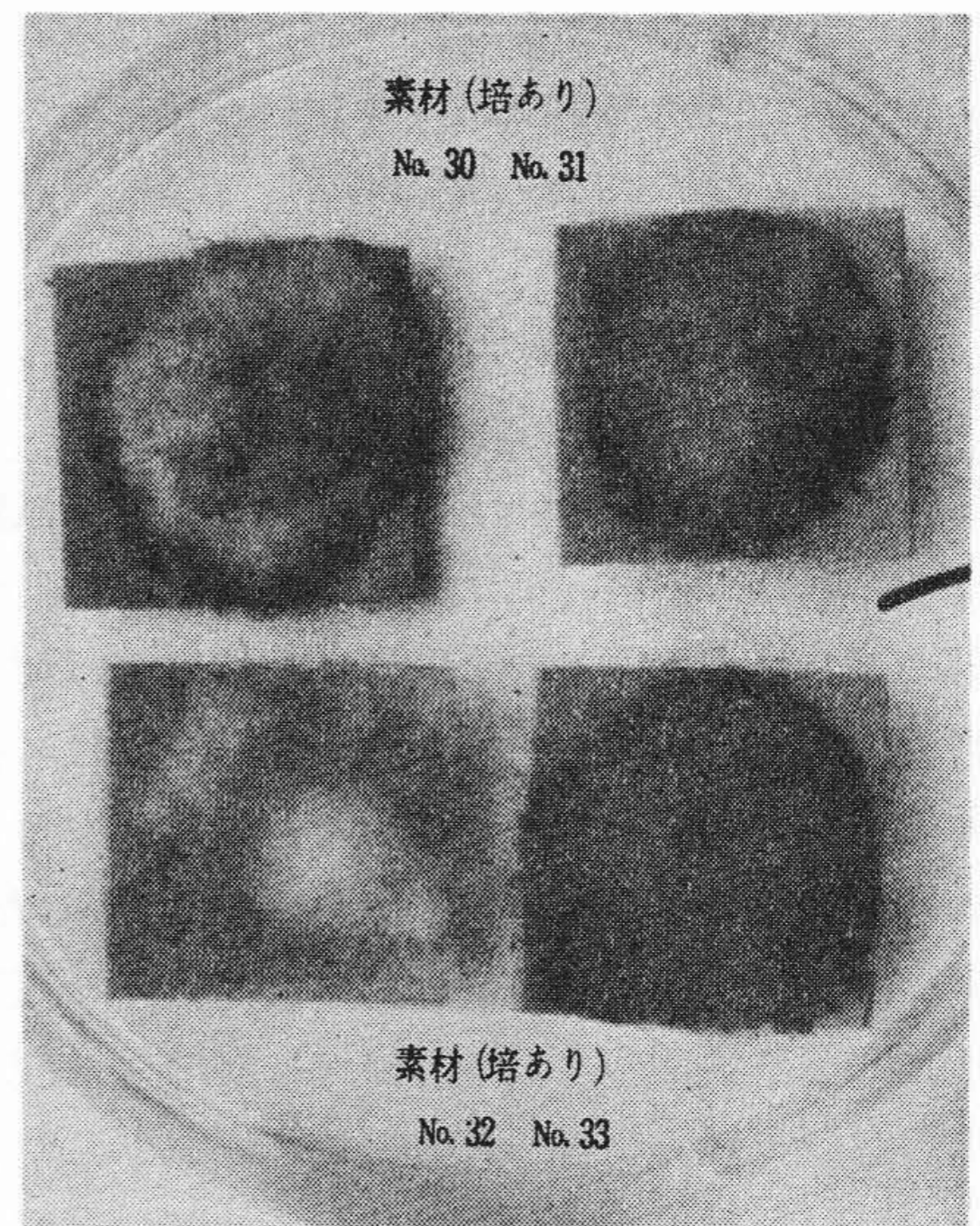
表3-(2) 供試高分子材料のカビ抵抗性および洗浄試験結果

材料分類	供試材料名	寒天培養基	カビ抵抗性試験結果				洗浄試験結果						発生カビの種類 (顕微鏡により判定)	
			培養期間(週)				洗浄溶液の種類							
			1	2	3	4	A	B	C	D	E	F		
ポリ系樹脂	ポリエステルフィルム	有	×	×	×	×	○	—	—	—	—	—	—	第3群(1), 第1群(1)
		無	○	△	△	△	○	—	—	—	—	—	—	
ウレタン樹脂	注型用ポリエステル樹脂	有	×	×	×	×	○	—	—	—	—	—	—	第3群(1)
		無	△	△	△	△	○	—	—	—	—	—	—	
ウレタン樹脂	ウレタン系ワニス	有	×	×	×	×	○	—	—	—	—	—	—	第3群(1)
		無	△	△	△	△	○	—	—	—	—	—	—	
ウレタン樹脂	タールウレタン系ディップ用樹脂	有	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	第4群(3)
		無	○	○	○	○	(カビ発生せず)							
シリコンゴム	シリコンゴム No. 1	有	×	×	×	×	○	—	—	—	—	—	—	第3群(1)
		無	△	△	△	△	○	—	—	—	—	—	—	
シリコンゴム	シリコンゴム No. 2	有	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	第1群(1), 第3群(1)
		無	△	△	△	△	×	×	×	×	×	×	×	
メラミン樹脂	メラミン樹脂	有	×	×	×	×	△	△	△	△	△	△	△	第1群(1), 第3群(1)
		無	△	△	△	△	○	—	—	—	—	—	—	
ポリアミド樹脂	ポリアミド樹脂	有	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	第3群(1)
		無	○	○	○	○	(カビ発生せず)							
ポリアセタール樹脂	ポリアセタール樹脂	有	×	×	×	×	○	—	—	—	—	—	—	第3群(1)
		無	○	△	△	△	○	—	—	—	—	—	—	
軟質ポリウレタンフォーム	軟質ポリウレタンフォーム	有	×	×	×	×	△	△	△	○				第3群(1)
		無	○	○	○	○	(カビ発生せず)							
エチレン酢酸ビニル共重合体	エチレン酢酸ビニル共重合体	有	×	×	×	×	○	—	—	—	—	—	—	第3群(1)
		無	△	△	△	△	○	—	—	—	—	—	—	
アート紙	アート紙	有	×	×	×	×	洗浄不可						群3第(1)	
		無	△	△	△	△	洗浄不可							
段ボール	段ボール	有	×	×	×	×	洗浄不可						第3群(1)	
		無	△	△	△	△	洗浄不可							
紙テープ	紙テープ	有	×	×	×	×	洗浄不可						第4群(3), 第3群(1)	
		無	△	△	△	△	洗浄不可							
包装紙	包装紙	有	×	×	×	×	洗浄不可						第1群(1), 第3群(1)	
		無	△	△	△	△	洗浄不可							

注：カビ抵抗性および洗浄試験結果の表示ならびに洗浄溶液の種類については表3-(1) 参照

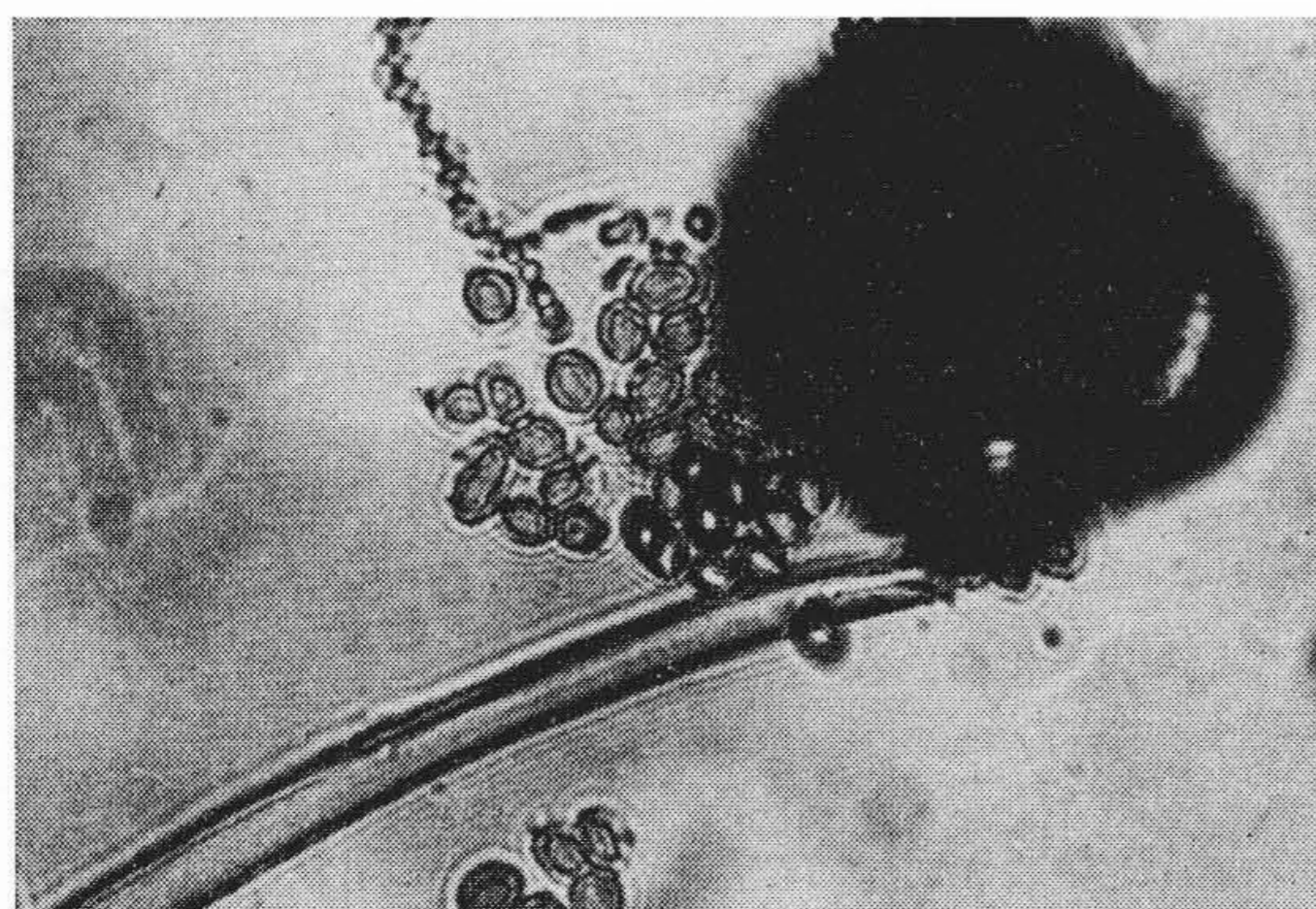


No. 9: ABS樹脂
No. 10: ポリアセタール樹脂
No. 11: ポリプロピレン
No. 12: 硬質ポリエチレン

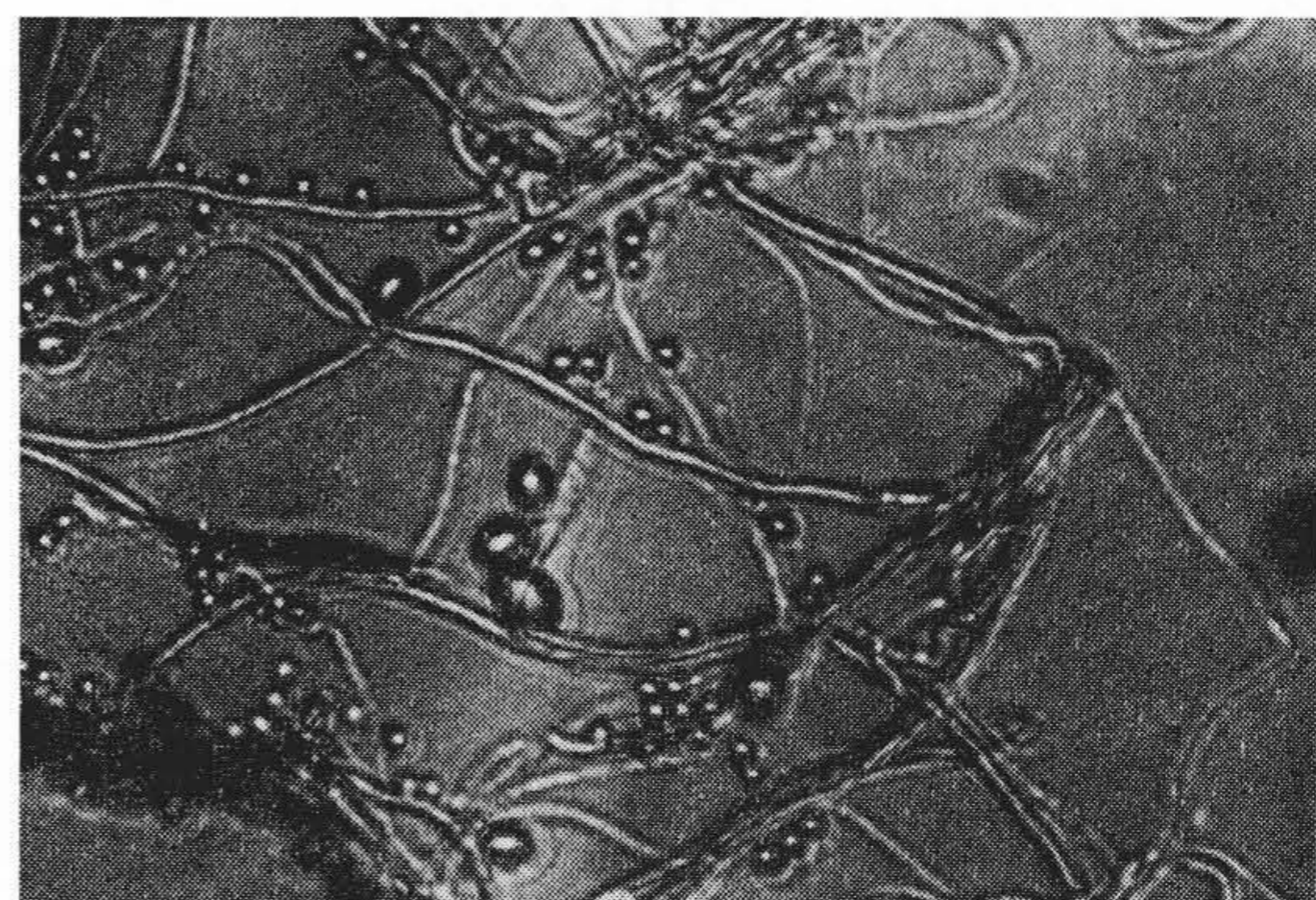


No. 30: 塩ビゴム (No. 1)
No. 31: 塩ビゴム (No. 2)
No. 32: 塩ビゴム (No. 3)
No. 33: 塩ビゴム (No. 4)

図1 供試材料表面に発育したカビの外観



供試材料：ポリアセタール
カビの種類：第3群(1)



供試材料：塩ビゴム (No. 1)
カビの種類：第5群(1)

図2 供試材料表面に発育したカビの顕微鏡写真 (×400)

(3) 塩ビゴムは可塑剤を多量に含む軟質塩ビを主体として造られたものであるが、いずれも培養基ありの状態が発育したカビをふいたところ、図3に一例を示すように表面に著しい変色が認められた。一般に塩ビゴムはその使用環境からとかくカビの栄養源となる物質の付着が起りやすく、そのためいっそうカビの発生が容易となる可能性があるため、材質の選定にはじゅうぶん留意する必要がある。

(4) そのほかの材料ではタールウレタン系ディップ用樹脂（培養基あり）およびシリコーンゴム No.2（培養基あり、なし）に塩ビゴムと同じような表面汚損が認められ、またメラミン樹脂およ

びポリアミド樹脂では培養基ありの場合、表面にカビの排泄物による二次汚染と考えられる変色が認められた。

(5) 紙製品類に対しては水溶液による洗浄は適用できず、またこれらはいずれも吸湿しやすいため基材自体がくずれてしまうものもあるので、紙製品にいったんカビが発生した場合は適切な洗浄方法がない。よって紙製品の使用は極力避けるようにするとともに、これらを使用する場合には栄養源物質の付着防止はもち論のこと、カビが好む温湿度条件とならぬよう保管環境をもじゅうぶん考慮する必要がある。

5. 表面塗布防バイ剤の防バイ効果の検討

これまでに行なってきた各種高分子材料に対するカビ抵抗性およびカビ洗浄試験により、紙製品あるいはカビによる二次汚染を受けた数種の材料を除く大部分の材料は、その表面を家庭用洗剤でふくことによって元の状態に還元できることを明らかにしたが、カビ対策として最も望ましいのはカビの発生を未然に防止する方法を見いだすことである。

本研究ではこの問題に対する一つの手段として、材料表面に各種

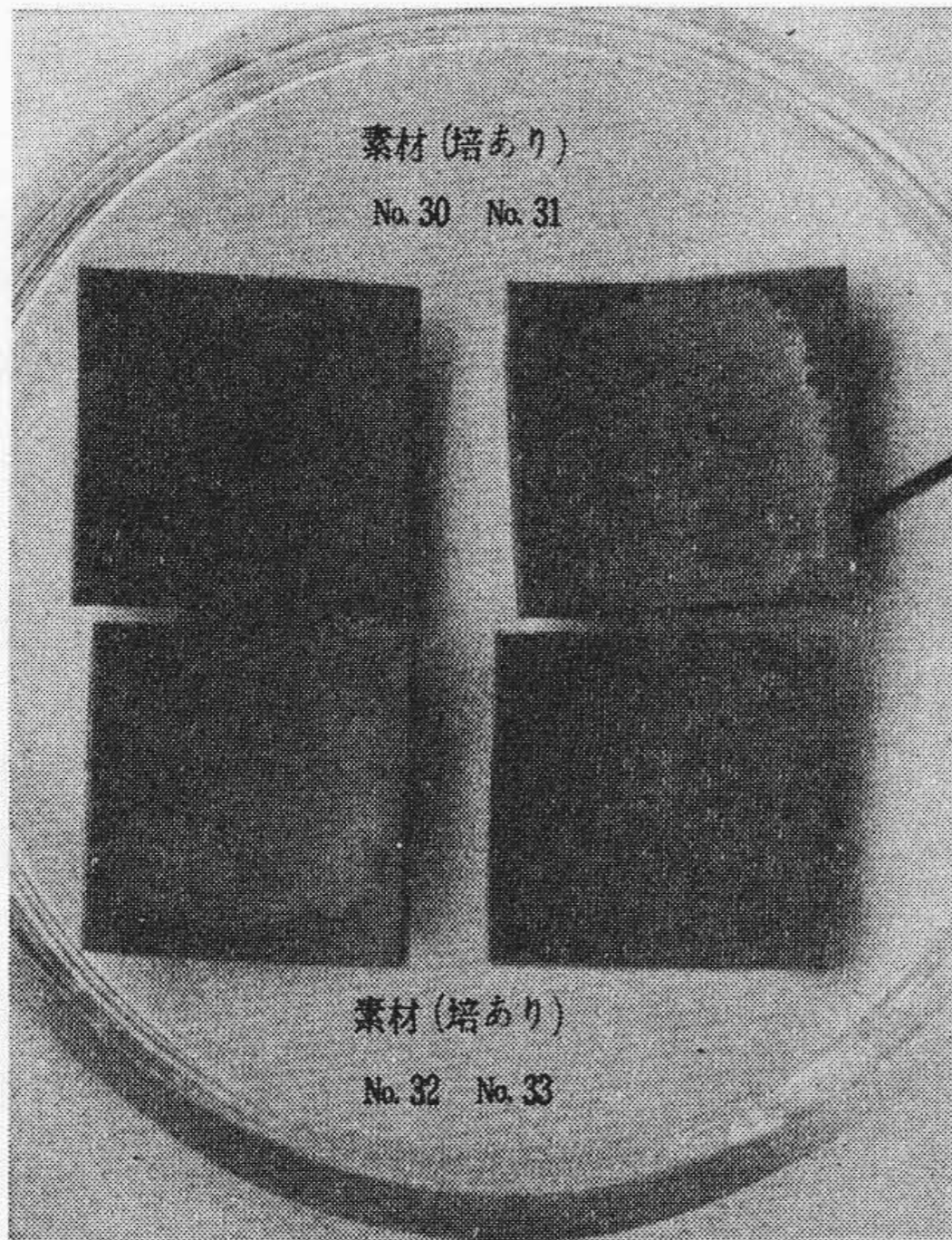


図3 洗浄試験後の塩ビゴム

表4 供試防バイ剤の種類

記号	主要成分	状態	使用濃度
T-1	有機スズ系	液状	1% エチルアルコール溶液
T-2	有機スズ系	液状	1% エチルアルコール溶液
T-3	有機スズ系	液状(油剤)	1% エチルアルコール溶液
T-4	有機スズ系	液状(油剤)	1% エチルアルコール溶液
F-1	塩素化フェノールアミン	液状	1% 水溶液
S-1	有機窒素硫黄系	液状	1% 水溶液
O-1	オルソ・フェニール・フェノール	液状	0.4% イソプロピルアルコール+水溶液

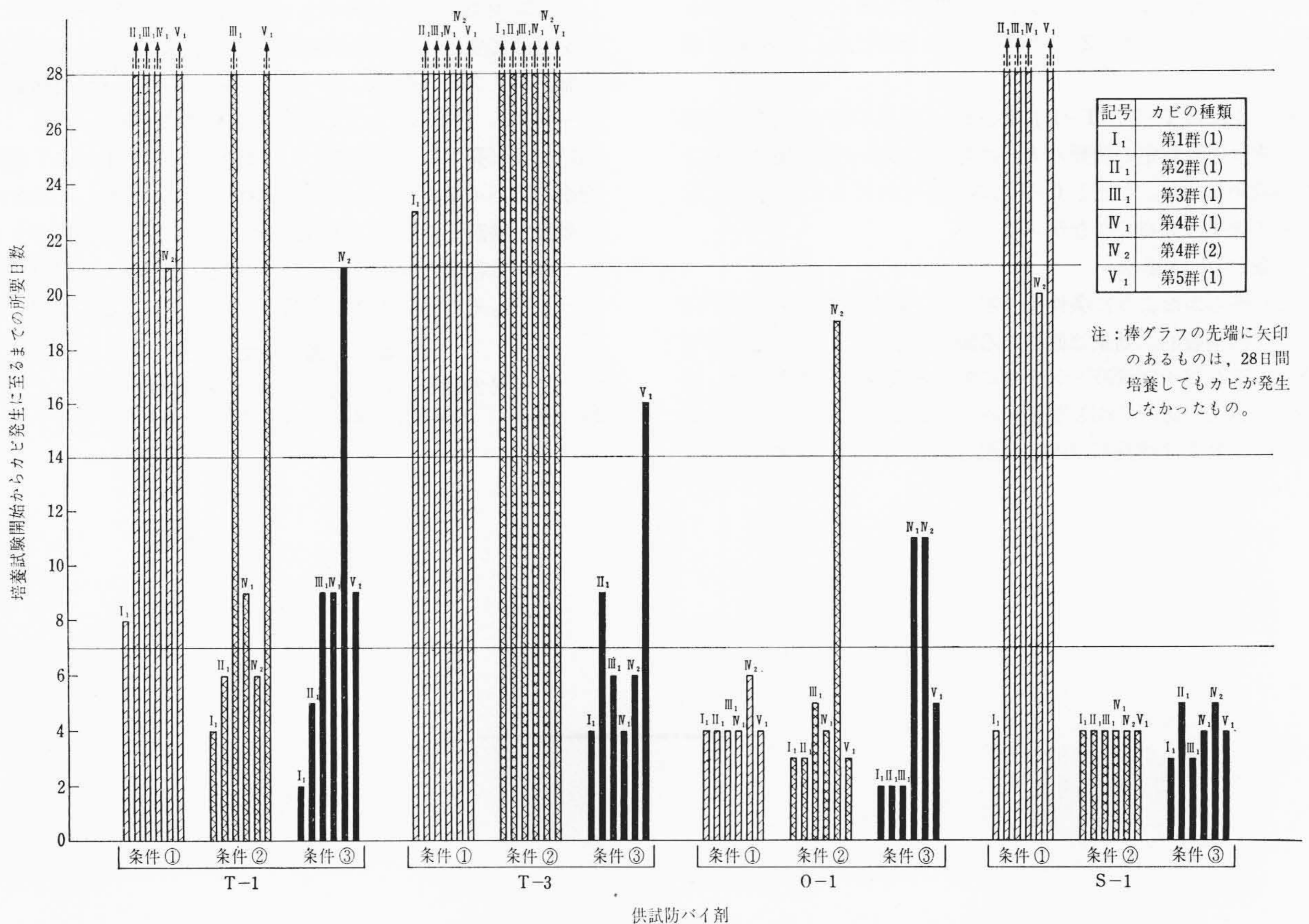


図4 各試験条件における供試防バイ剤の効果試験結果

防バイ剤をあらかじめ塗布しておいた場合、どの程度の防バイ効果が期待できるかについて検討を試みた。

5.1 供試防バイ剤の種類

工業用防バイ剤には多くの種類があるが、本実験の対象としては有機スズ系を中心に表4に掲げる7種類を供試防バイ剤とした。

5.2 防バイ効果試験方法

供試防バイ剤の効果判定方法としては被処理材料に寒天培養基、防バイ剤および各単一孢子懸濁液をそれぞれ塗布したのち、JIS法による4週間の培養試験を行ないカビ発生に至るまでの所要日数によって防バイ効果を比較した。なお被処理材料には軟質塩ビフィルムを使用した。

5.3 試験条件

試験条件としては製品または材料が実際にカビの汚染を受ける場合に考えられる状態を想定して下記のような3条件を設定し、それぞれの条件における防バイ効果を比較した。

- (1) 条件①：製品または材料の表面にカビの栄養源となる物質（主として有機物、本実験では寒天培養基）が付着している上に防バイ剤を塗布した場合。
- (2) 条件②：清浄な表面に防バイ剤を塗布したあとに上記のカビの栄養源が付着した場合。
- (3) 条件③：条件②のように防バイ剤を塗布してから一定期間放置後にカビの栄養源が付着した場合（放置期間は1週間）。

5.4 防バイ効果試験結果および検討

前記の各試験条件に従って培養基、防バイ剤および孢子懸濁液をそれぞれ塗布した被処理材料について培養試験を行なった結果の一例は図4に示すとおりであり、各試験条件に対する供試防バイ剤の効果について次の諸点が明らかとなった。

(1) 条件①の場合

(a) いずれの試験カビに対してもT-3が最もすぐれた防バイ性を有しており、これに次いでT-1とS-1の両者が第1群(1)および第4群(2)を除いた他のカビに対して効果を示した。

(b) 上記のT-3、T-1およびS-1以外の防バイ剤の場合は、それぞれ特定の種類のカビに対してのみ一応効果のあることが認められた。ただしO-1のみはいずれのカビに対しても防バイ効果は期待できなかった。

(2) 条件②の場合

図より明らかなように条件②の場合は、条件①に比較してT-3を除いては全般的に効果は低くなる傾向を示した。この条件②では防バイ剤と孢子懸濁液とが直接に触れる条件①とは異なり、培養基をはさんで防バイ剤と孢子懸濁液とが位置していることから、防バイ効果は培養基の内部を浸透して作用を及ぼすことにな

る。試験結果でも明らかなように、防バイ剤の培養基浸透作用による効果は期待できないといえる。

(3) 条件③の場合

いかにすぐれた効果を有する防バイ剤であっても、その効果が短期間で失われてしまえば実用的な価値はない。条件③は供試防バイ剤の効果持続性について検討するために設定したものであるが、試験結果によれば条件①および②においてすぐれた効果を示したT-3でも1週間後には急激にその効果が低下したのをはじめ、各防バイ剤とも性能低下が顕著であった。原因については明確ではないが、おそらく放置中に溶剤の蒸発とともに有効成分も揮散してしまったのではないかとと思われる。

6. 結 言

家電品に現用されている30種類の高分子材料のカビ抵抗性を明らかにするため、JIS法に準拠したカビ培養試験ならびに発生カビに対する洗浄試験を実施した。また市販の表面塗布防バイ剤についても同様な試験を行ないその効果を検討した。

以上の検討結果を要約すると下記のとおりである。

- (1) 供試高分子材料に対し混合孢子懸濁液を用いて行なったカビ抵抗性試験ならびに発生カビの洗浄試験結果では、表面に栄養源（寒天培養基）が与えられれば供試したいずれの材料でも著しいカビの発育が起こることが明らかになった。また表面が清浄な状態においても供試30種類中一般用ポリスチレン、ポリプロピレン、硬質ポリ塩化ビニル、塩ビゴム（No.3）、エポキシ系樹脂（注型用、ディップ用）、タールウレタン系ディップ用樹脂、ポリアミド樹脂および軟質ポリウレタンフォームの計9種類を除く他の21種類の材料に若干のカビの発育が認められたが、それらの大部分のカビは家庭用洗剤水溶液のみで簡単に除去することができ、しかも汚染、侵食などの形跡も残らないことが判明した。
- (2) 30種類の供試材料中カビの発育が起こると表面が二次汚染を受けて変色し、洗浄が困難となる材料は塩ビゴム、メラミン樹脂、ポリアミド樹脂、タールウレタン系ディップ用樹脂、シリコンゴム（No.2）および紙類であることがわかった。
- (3) カビ発生の防止手段として有機スズ系を中心に7種類の表面塗布防バイ剤をあらかじめ供試材料表面に塗布した場合の防バイ効果を検討した結果、塗布直後であれば特定の種類のカビに対してはある程度の効果は認められたが、塗布後1週間でいずれの防バイ剤もその効果が著しく低下してしまうことが判明した。

参 考 文 献

- (1) JIS-Z2911：カビ抵抗性試験方法（1960）
- (2) 務台：工業材料，6，7，17～25（昭33-7）