

極地での曝露による繊維表面形態と物性(第一報)
—南極大陸及び西宮市におけるナイロン6繊維の表面形態について—

中野由美子¹⁾, 吉田 恭子¹⁾, 横山宏太郎²⁾, 奥野 温子¹⁾

¹⁾武庫川女子大学 生活環境学部 生活環境学科,

²⁾独立行政法人 農業・食品産業技術総合研究機構 中央農業総合研究センター

Morphology and Mechanical Property of Fibers Exposed
in the Polar Regions : First Report
— Surface Change of Nylon-6 Fiber Exposed in the Antarctic and Nishinomiya —

Yumiko NAKANO¹⁾, Kyoko YOSHIDA¹⁾, Kotaro YOKOYAMA²⁾ and Tsumuko OKUNO¹⁾

¹⁾Human Environmental Sciences, Faculty of Human Environmental Sciences,
Mukogawa Women's University, Nishinomiya 663-8558, Japan

²⁾National Agricultural Research Center, NARO,
Inada, Joetsu 943-0193, Japan

Abstract

Some of the flags set on the traverse route between Syowa Station and Dome Fuji in the Antarctic, which were carried back to our group by the staffs of Wintering Party of the 35th Japanese Antarctic Research Expedition in 1993-95, were examined as specimens exposed in the polar regions. The fibers of original flag with a circular cross section showed flat and smooth surface, though the fiber of the exposed flags showed a weave-like shape by the disappearance of the skin parts. Such violent disruption was not observed for the flags exposed under mild weather in Nishinomiya Japan. The degradation of the flags exposed in the Antarctic was estimated in relation to the depletion of the ozone layer as well as multiplex reflection of sunshine and a strong wind from the characteristic circumstance of the Antarctic. In addition, the oligomerization on the surface of the fibers exposed in the Antarctic was observed by scanning electron microscopy. This was suggested to the recrystallization formed under the influence of intensely ultraviolet irradiation, multiplex reflection of sunshine and water.

緒 言

近年、地球の環境問題に対する取り組みが求められている中で、日光による曝露や紫外線照射、土壌での生分解など、自然環境下における繊維の形態や物性の変化に関する研究が数多くみられる¹⁻⁸⁾。しかし、これらの研究の殆どは、主に我々

が生活する標高の低い温暖な気候のもとでおこなわれており、高所や極地のような厳しい環境下での研究報告はほとんどみられない。

極域での研究は、1957年より世界の科学者達によって様々な分野にわたりおこなわれ、地球環境を考える上で指針となる情報が数多く得られる重要な場でもある。また、近年の南極域における

オゾン層の減少によるオゾンホール拡大は、有害紫外線 UV-B 量を増大させ、地球環境に影響を与えるだけでなく繊維にもダメージを与え、皮膚癌や遺伝子異常の発生など人間への警告とも考えられる。衣服は、自然環境から我々の生命を守る重大な保護的役割を担うものであり、南極域のみならず、国内外の屋外で作業に従事する人々を守るためにも、衣服装備への配慮が望まれる。そこで本研究では、このような極域における厳しい環境下での繊維素材劣化に興味を持ち、表面形態及び物性の変化を中心に、著者の一人である横山が第 35 次日本南極地域観測越冬隊(1993-95)に参加した際に回収したルート標識の旗布(ナイロン 6)及び、2007 年～2008 年に昭和基地からドームふじに至るルート上に曝露された試料布の標高差による表面形態及び物性変化について検討をおこなった。また、西宮市(兵庫県)においても曝露をおこない、異なる環境下での比較検討を試みた。

実験方法

1. 試料

南極の内陸観測時に昭和基地からドームふじに至る約 1000km (標高差 3800m) の間に、ルートとなる地点毎に立てられた標識用の旗(Fig. 1)のうち、新品と交換して不要となり、前述のとおり持ち帰られた旗布を試料とした。ルート旗はナイロン 6 の平織物(赤色)で、2.5m の竹竿に取り付けられた旅行ルートの標識であり、同時に雪尺として積雪の増減を観測する目印にも使用されており、その性状は Table 1 に示したとおりである。なお、これらの試料は、曝露期間が明確でなかったため、第 48・49 次南極観測隊員の協力を得て、同様の方法でルート上に曝露をおこない、曝露期間が 235 日前後の標高 1000m から 3800m までに設置されていたルート旗を用いて南極の標高差による表面形態の変化について検討した。

また、西宮市(兵庫県)で同様の試料による曝露試験をおこない比較試料とした。曝露期間は 2005 年の 4 月～11 月であり、約 1 カ月毎に試料を回収し曝露試料として用いた。

2. 測定方法

各試料の表面形態の観察には、走査型電子顕微鏡(日立, SEM model S-310)を用いた。また、表面元素分析には ESCA (島津, ESCA-850)を用いて、

照射 X 線源に Mg-K α 線(8kV, 30mA), 走査速度 0.05eV/s で分析をおこなった。

引張り強度は、インストロン型引張り試験機(島津, AUTOGRAPH IS-500)を使用し、試料長は 30mm, 試料幅は 5mm, 引張速度 50mm/min の条件で測定した。結晶化度の測定には、Lipkins の浮沈法で求めた比重から結晶化度の算出をおこなった。

また、曝露による繊維構造の変化を知るために示差走査熱量計(セイコー電子工業, DSC220C)を用いて、試料量約 3mg, 昇温速度 10℃/min, 空気雰囲気下で 30℃から 250℃まで昇温し(1st run), その後常温まで温度を下げて、再び 250℃まで昇温させ(2nd run)熱容量の分析をおこなった。

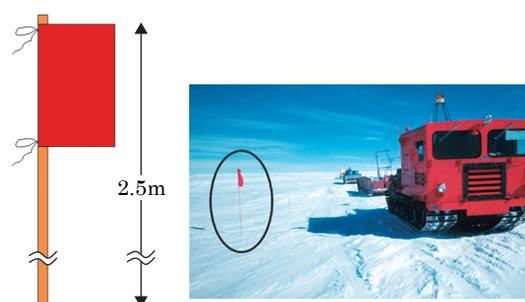


Fig. 1. A flag as the ground mark set on the route.

Table 1. Characteristics of the route flags.

Size of flag	21.5cm × 45.5cm
Fiber	Nylon 6 100%
Weave	Plain weave
Fabric density	Warp 49/cm, Weft 35/cm
Size of fiber	Warp 89dtex, Weft 83dtex
Thickness	120 μ m
Color	Red

実験結果及び考察

1. 南極で曝露されたルート旗の表面形態

Fig. 2 は、昭和基地からドームふじに至るルート図を示したものであり、回収した試料はルート間の標高によって便宜上 A～E まで 5 つのグループに分けた。各グループの代表的な旗布の形態及び走査型電子顕微鏡(SEM)による画像を Fig. 3 に示す。この図にみられるように南極で曝露された旗はいずれも引き裂かれ原形を留めているものは

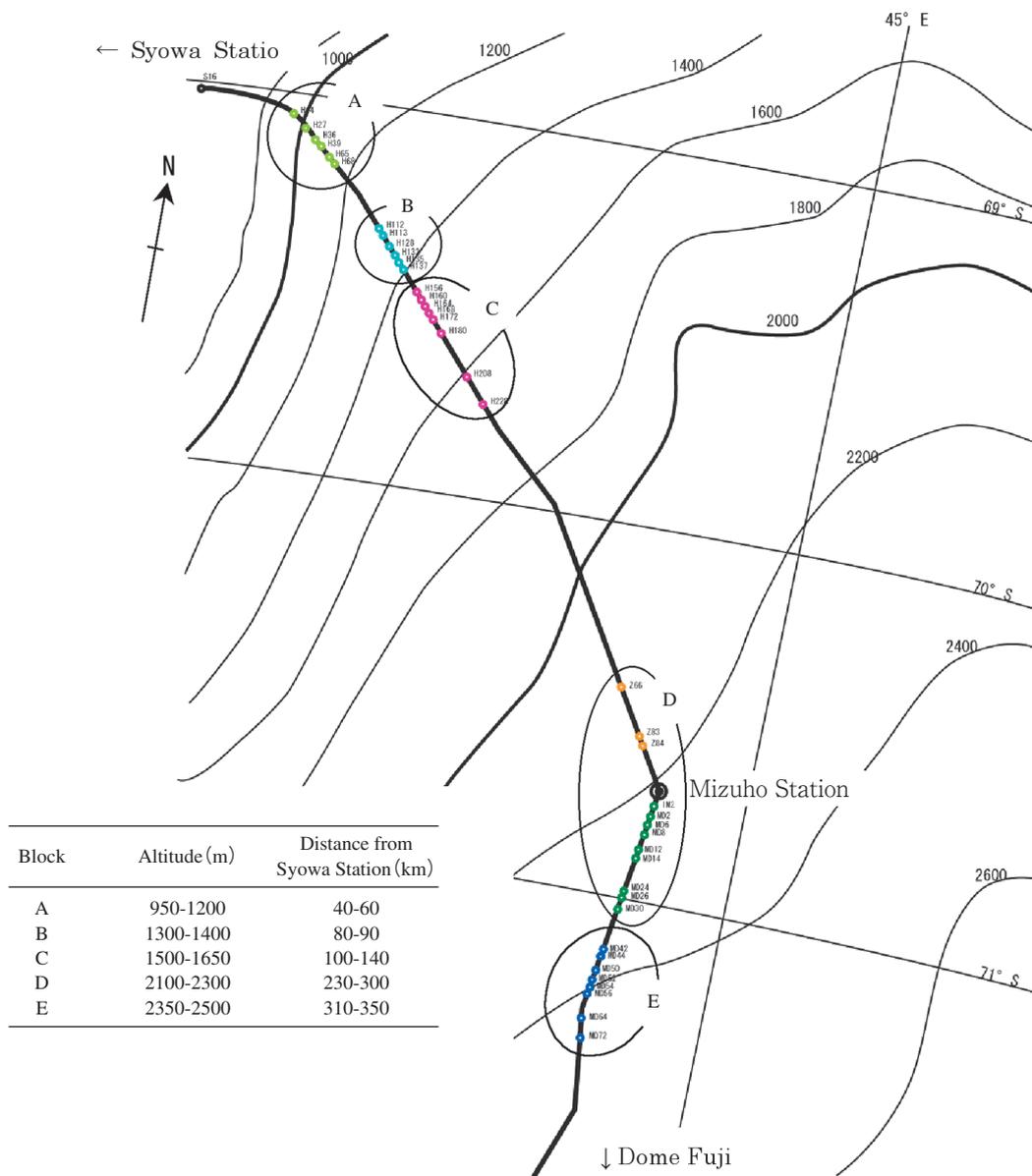


Fig. 2. Route-map from the Syowa Station to Dome Fuji.

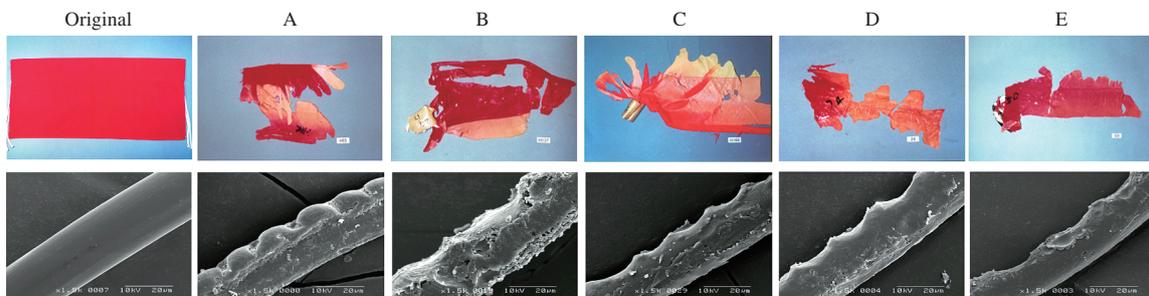


Fig. 3. Examples for the change in shape and SEM photographs of the flags exposed on the route between Syowa Station and Dome Fuji in the Antarctic. (Altitude of Block A:950-1200m, B:1300-1400m, C:1500-1650m, D:2100-2300m, E:2350-2500m.)

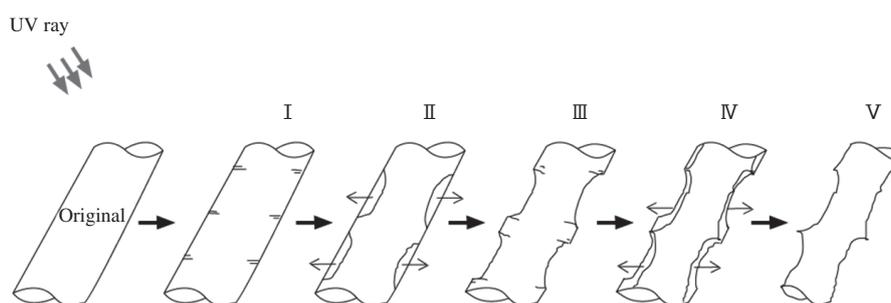


Fig. 4. Model shows the change in shape of fiber exposed in the Antarctic.

なく、激しい劣化がみられ退色も著しい。そこでこれらの試料について、表面観察を行ったところ、Fig. 3のSEM写真にみられるように原布(Original)表面は平滑であるのに対して、いずれの試料も繊維軸と直角方向にクレター状の凹凸が生じ、ほぼ $20\mu\text{m}$ 間隔で一定の規則性をもって深くエッチングされている。また、曝露試料の凹部分の平均深さを求めた結果、約 $2.6\sim 5.3\mu\text{m}$ であり、原布の繊維直径が約 $28\mu\text{m}$ であったことから、約 $10\sim 20\%$ 減少していた。しかし、エッチングによるクラックは決して繊維の深部には及んでおらず、繊維軸とほぼ直角方向に生じたクラック部分の表面から、順次大きなくぼみを生じながら劣化していく様子が観察される。このような劣化の原因として、南極における強烈な紫外線に加え、雪面で乱反射する太陽光により退色し、それと同時に繊維表面のスキン層にダメージを与え、その部分が強風により剥がれ落ちたと推測される。

これらの状態を模式的に示した図がFig. 4である。繊維の劣化は、強い紫外線照射の影響によって、結合の弱い部分の分子鎖が切断されクラックが発生し(I)、強風がクラック部分を引き裂き(II)、順次内部に侵蝕していき(III, IV)、凹凸の形状(V)を作り出したのではないかと考えられる。しかし、決して直撃的に繊維の中心部までに及ばず、同心円を描くように細くなりながら劣化が進行すると考えられる。

2. 南極大陸の標高差による表面形態の変化

Fig. 2のルート上に示す標高 1000m から、ドームふじに至る 3800m の間で200日前後曝露されたルート旗について、標高差による繊維の表面形態の変化を検討し、特徴的な形態が観察された標高の曝露試料をFig. 5に示す。標高が低い場所での曝露試料の方が引き裂かれて残存部が少なく、むしろ標高が高い曝露試料の方が原形を留めてい

る。一般に、標高の低い昭和基地付近では、沿岸付近を通過する低気圧による風と標高の高い内陸から吹き下すカバタ風によってかなりの強風が吹く。したがって、このような強風が吹き付けることによってあおられ、ルート旗が摩耗し吹き飛ばされて消失したと考えられる。さらに、繊維表面のSEM観察から、繊維の直径が若干減少している傾向がみられる。さらに、Fig. 5(b), (d), (f), (g)では旗のはためきによって生じた繊維の摩擦熱による溶融と思われる形態が確認できる。このように、標高によって繊維形態の変化には異なる気候条件が影響しているものの、南極での曝露による試料の劣化はFig. 4に示したように、繊維表面の表皮が剥がれることによって進行し、決してその作用は繊維の中心部には及んでいない。このような形態は、後に示す温和な気象状況下での曝露試料と明らかに異なるものである。

また、Fig. 5(h)に示した 3740m 付近の繊維表面ではオリゴマーの発生が確認された。ナイロン6のモノマーである ϵ -カプロラクタムの重合では約 10% のモノマーやオリゴマーが生成することが知られている^{9,10}。ほとんどは紡糸前には除去されるが、残留物及び紡糸時の加熱融解によって新たに生成することもあり、ナイロン6繊維中には若干量のモノマーやオリゴマーが含有されていることが多い。ナイロン6繊維上の結晶化に関しては、すでに藤原らが水及びアルコール蒸気に暴露すると、ナイロン6繊維上にモノマーからヘキサマーまでの環状オリゴマーによる様々な形状の結晶が生成されることを報告している¹¹。また、相対湿度 100% の雰囲気下での紫外線照射による結晶の生成についても確認をおこなっており、これらの結晶は繊維中に含まれる低分子量物質によるものであることを示唆している。このように、ナイロン繊維上の結晶生成には水と紫外線が大きく

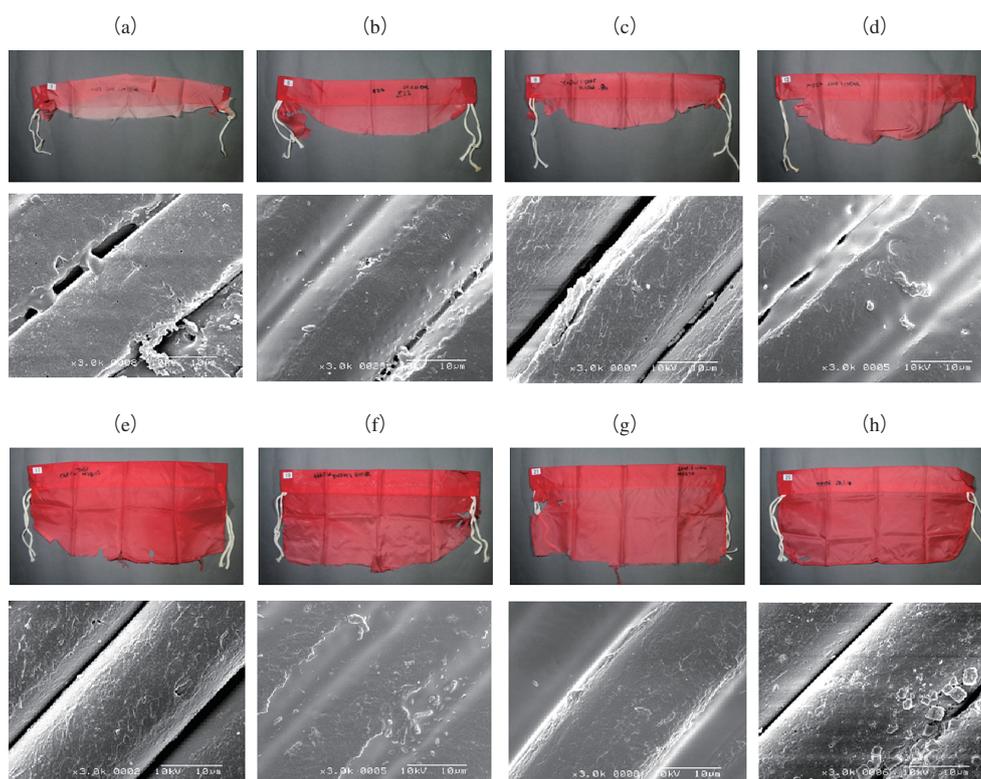


Fig. 5. Examples for the change in shape and SEM photographs with different altitude for the flags exposed on the route between Syowa Station and Dome Fuji in the Antarctic. Altitude ; (a) 1095m, (b) 2026m, (c) 2583m, (d) 2964m, (e) 3408m, (f) 3553m, (g) 3665m, (h) 3740m.

く影響していることから、強い紫外線が照射する南極では結晶が容易に生成すると考えられる。また、ナイロンの他にもセルロース系繊維表面での微結晶粒の生成¹²⁾に関する報告もあり、ナイロンと同様に分子間水素結合によって形成される親水性繊維で結晶の生成が確認されていることから、水の影響を受けやすい繊維内部の親水基の有無が結晶生成に関係していることが示唆される。

田村らは、紫外線照射によるナイロンの分子鎖切断及び架橋について、非晶領域における高凝集密度領域で分子切断反応が優位に進行し、低凝集密度領域では架橋反応が優位に進行することを報告している¹³⁾。また、大塚らによるとそれらの反応と微細構造の変化が繊維の吸湿挙動にも大きな影響を及ぼすと推測し、その結果から紫外線照射は架橋反応が優位な低凝集密度領域での吸着サイト数を増加させると結論づけている¹⁴⁾。このように、紫外線照射は分子切断と共に分子間の架橋による3次元化とが同時進行するとされていることから、さらに水の存在によって架橋反応の進行が進み、繊維上にオリゴマー結晶が生成されると考

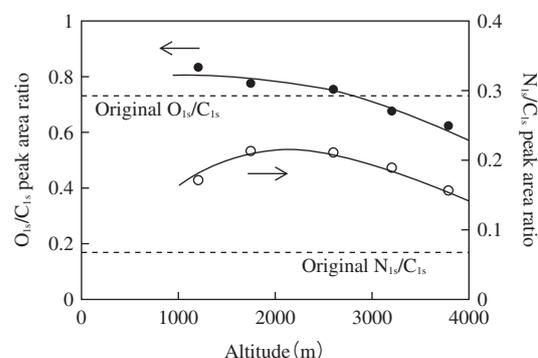


Fig. 6. The O_{1s}/C_{1s} and N_{1s}/C_{1s} afforded by ESCA measurements with respect to altitude for the flags exposed in the Antarctic. (----- : Original, ● : O_{1s}/C_{1s} , ○ : N_{1s}/C_{1s})

えられる。

次に、表面元素分析装置(ESCA)を用いて測定した試料表面の炭素(C_{1s})、酸素(O_{1s})および窒素(N_{1s})の各ピークスペクトルより求めた O_{1s}/C_{1s} 及び N_{1s}/C_{1s} ピークの面積比を標高差に対してプロットし、その結果をFig. 6に示した。この図より、標高が高くなるほど酸素及び窒素量は減少す

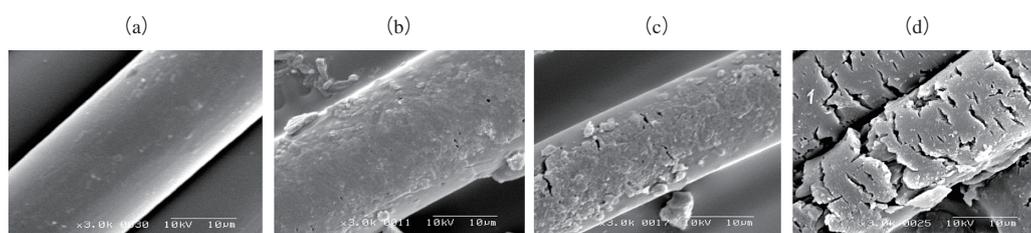


Fig. 7. SEM photographs of the Nylon 6 Fibers after exposure in Nishinomiya.

(a) Original, (b) Exposed for 112d, (c) 154d, (d) 217d

る傾向が確認できた。これは紫外線照射によって、ナイロンのアミド基が切断されるだけでなく、カルボニル基も減少していることが示唆される。また、原布(グラフ中の各破線)と比べた場合、曝露後に窒素量が著しく増加している。この事実については更なる検討の余地があるが、南極における大気中の窒素酸化物が影響しているものと考えられる。

3. 西宮市での曝露による繊維形態の変化

南極のように強風が吹き荒れることのない温暖な低地での曝露による繊維形態の変化はどのように進行するのか、南極での曝露試料と同様の試料用い西宮市で曝露をおこなった結果について、各曝露日数における繊維表面のSEM写真をFig. 7に示す。

Fig. 7 (b)-(d)にみられるように、紫外線の影響によるものと考えられる繊維のスキン層の脱落が確認できた。また、曝露期間が長くなるにしたがって繊維径も細くなり、3か月を経過すると表面に小さなスポット的な穴が観察され、約6カ月後には繊維表面に規則的なクラックが発生した。しかし、南極では $20\mu\text{m}$ であったクラックの間隔は西宮市では $5\sim 10\mu\text{m}$ と狭く、その形状も異なっている。また、劣化の状態も直進的であり、紫外線の影響が中心部まで及んでいる。これらの結果から、南極のような強風が吹き荒れる地域では、紫外線によって繊維表面にダメージが与えられた部分が強風により剥がされていくのに対して、気候の穏やかな地域では強風による剥離が生じることはなく、紫外線による繊維表面の劣化が継続することによって、クラックもより内部まで進行すると考えられる。なお、西宮市における曝露試験では、南極で観察された結晶物の生成はみられなかった。このことは、南極という特殊な環境における水分量の多さを知るところであるため、気象条件や、水分の影響などを考慮して、別途、実験

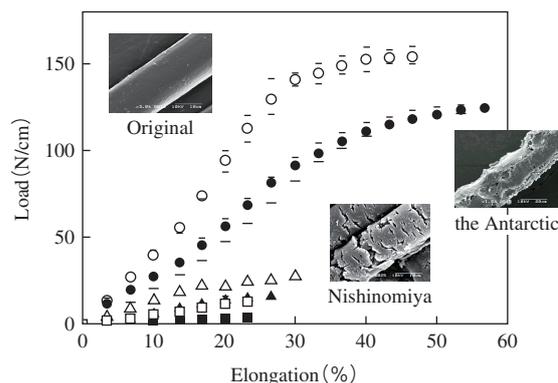


Fig. 8. The load-strain curves of the flags exposed in the Antarctic and Nishinomiya. Original (○:warp, ●:weft), Exposed in the Antarctic (△:warp, ▲:weft), Exposed for 217d in Nishinomiya (□:warp, ■:weft).

Table 2. Change of the degree of crystallization of the flags exposed in the Antarctic and Nishinomiya.

Exposed place		Crystallinity (%)
Original		29.6
Antarctic	Altitude : 1748m	52.6
	2600m	55.7
	3789m	59.8
Nishinomiya	Exposed for 217d	45.3

を継続中である。

4. 南極及び西宮市での曝露試料の比較

南極と西宮市で曝露したルート旗の引っ張り強伸度の変化をFig. 8に示す。原布と比較して強度及び伸び率共に低下しているが、西宮市よりも南極で曝露した試料の方がわずかに高い結果が得られた。このことから、南極の曝露試料の繊維は、紫外線の影響を受けているものの、繊維内部までは劣化が進行していないことが示唆され、前述の繊維形態の観察から明らかとなった南極と西宮市での曝露による劣化形状の違いを裏付ける結果が得られた。

また、曝露による繊維の結晶構造の変化について、結晶化度を求めた結果をTable 2に示す。原

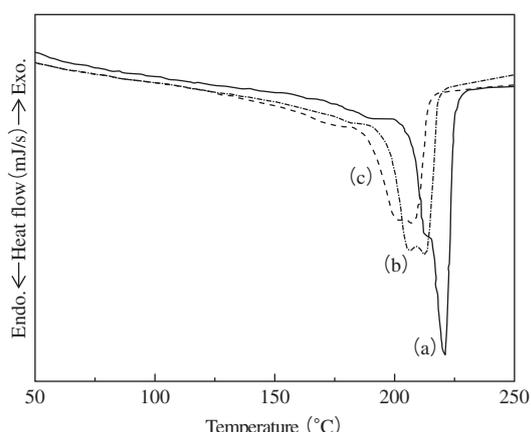


Fig. 9. DSC curves of the original and the exposed flags measured to the second heating from 30 to 250°C.

- (a) Original, (b) Exposed for 217d in Nishinomiya,
(c) Exposed at 3789m of altitude in the Antarctic.

布と比較して、曝露した試料は結晶化度が高くなる傾向を示した。一般に、繊維などの高分子物質は、紫外線照射によって酸化反応や分子量の低下、結晶化度の増加による構造変化が生じることが確認されている。本実験においても同様に、紫外線照射により分子鎖が切断され、分子鎖の易動性が増し、再結晶化することによって結晶化度が増加したと考えられる。さらに、西宮市で曝露した試料は45.3%であるのに対して、南極では50～60%と結晶化度は高くなっている。このことから、南極域ではより再結晶化が進行しやすいのではないかと考えられる。藤原らはこの再結晶化について、示差走査熱量計(DSC)による熱量分析で比較的低温から始まる融解挙動が、曝露によって新たに生成した結晶によるものであると示唆している¹⁵⁾。

そこで南極及び西宮市での曝露試料についてDSC測定をおこなった結果、Fig. 9に示すように、南極及び西宮市で曝露した試料の融解は原布よりも低温から始まり、融解ピークも低温側にシフトした。また、ナイロン6繊維中には、重合の際に生成したモノマーやオリゴマーが、紡糸前の熱水抽出などで完全に除去されず若干量残留していることは先にも述べたが、Fig. 9 (a)の原布に見られる190°C付近のピークは、そのような低分子量成分の融解によるものであると思われる。このピークも(b)(c)に示した南極及び西宮市の曝露試料では低温側へシフトし、さらに南極の曝露試料ではピーク面積が増加傾向にあり、藤原らの

報告による再結晶化が生じていることが示唆される。

また、原布では融解ピークと見られる鋭い220°C付近のピークと、200°C付近の2つのピークがみられる。一般にナイロン6の融解ピークは225°C付近であるとされているが、その融解挙動は異なる結晶型がしばしば共存するために複雑であり、ナイロン6では主に α 型結晶と γ 型結晶の2種類が存在し¹⁶⁾、 α 型結晶の方が γ 型よりも熱的に安定であるとされている¹⁷⁾。したがって、220°C付近のピークは γ 型結晶、200°C付近のピークは α 型結晶であるとする、曝露によって両ピークは低温度側にシフトするだけでなく、熱的影響を受けやすい γ 型結晶による融解ピークの変化が大きく、さらに、その変化は南極で曝露した試料の方がより顕著であることが明らかとなった。

要 約

我々が着用する衣服は、自然環境から生命を守る重大な保護的役割を担うものであり、南極域のみならず、国内外の屋外で作業に従事する人々を守るためにも、衣服装備への配慮が望まれる。本研究では、極域における厳しい環境下での繊維素材劣化による変化について、南極地域観測越冬隊員の協力のもと、昭和基地からドームふじに至るルート上に曝露されたルート標識の旗布(ナイロン6)の表面形態及び物性の変化を中心に検討した。また、同時に、西宮市(兵庫県)においても曝露をおこない、異なる環境下での比較検討を試みた。

南極における繊維の劣化は、強い紫外線照射の影響によって、結合の弱い部分の分子鎖が切断されクラックが発生し、強風がクラック部分を引き裂き、順次同心円を描くように内部に浸食してゆき、凹凸の形状を作り出したのではないかと考えられる。しかし、決して直撃的に繊維の中心部までに及ばず、表面より一層ずつ皮をはぐように細くなりながら劣化が進行すると考えられ、西宮市で曝露された試料とは様相の異なることが明らかとなった。また、南極での曝露によって繊維表面にはオリゴマーの発生がみられ、西宮市よりも強烈な紫外線照射に加え、雪面からの多重反射、水などの影響が重なることによって再結晶化が生じ

ていることが示唆されることから, さらに詳細について検討中である.

謝 辞

本研究の一部は, 国立極地研究所一般共同研究「南極大陸における曝露繊維の表面特性変化の解明」(平成 16 ~ 18 年度)及び, 「南極における曝露繊維の表面特性変化機構の解明」(平成 19 ~ 21 年度)として実施されました.

本研究を実施するにあたり, 南極における曝露試料の提供及び試験布の設置・回収作業にご尽力いただきました南極観測隊員ならびに国立極地研究所の皆様, また, 共同研究の担当教員としてご協力いただきました, 国立極地研究所の菊池雅行助教に心より感謝申し上げます.

文 献

- 1) Yasuda T. and Yamashina K., *Bull. Mukogawa Women's Univ.*, **18**, S71-133 (1970)
- 2) Blais P., Carlsson D.J., and Willes D.M., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **10**, 1077-1092 (1972)
- 3) Fujiwara Y., Kobayashi S., and Yasuda T., *SEN-I GAKKAISHI*, **30**, T434-438 (1974)
- 4) Fujiwara Y. and Kobayashi S., *Koubunshi Ronbunshu*, **33**, 711-716 (1976)
- 5) Yasuda T. and Okuno T., *Bull. Mukogawa Women's Univ.*, **29**, 1-13 (1981)
- 6) Pabiot J. and Verdu J., *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 32-38 (1981)
- 7) Ikeda E., *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **8**, 109-118 (1995)
- 8) Ajioka M., *SEN-I GAKKAISHI*, **52**, P232-236 (1996)
- 9) Spoor H. and Zahn H., *Z. Anal. Chem.*, **168**, 190-200 (1959)
- 10) Smith S., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **30**, 459-478 (1958)
- 11) Fujiwara Y. and Zeronian S.H., *J. Appl. Poly. Sci.*, **23**, 3601-3619 (1979)
- 12) 小原奈津子, 中山栄子, 豊田春和, 昭和女子大学大学院生活気候研究科紀要, **2**, 15-18 (1992)
- 13) 田村奈巳, 酒井哲也, 酒井豊子, 日本家政学会誌, **47**, 679-684 (1996)
- 14) 大塚美香, 酒井哲也, 共立女子大学総合文化研究所年報, **9**, 37-54 (2003)
- 15) Fujiwara Y. and Zeronian S.H., *J. Appl. Poly. Sci.*, **27**, 2773-2782 (1982)
- 16) Weeding T.L. Veeman W.S., Angad Gaur H. Huysmans W.G.B., *Macromolecules*, **21**, 2028-2032 (1988)
- 17) Van der Hart D.L., Asano A., and Gilman J.W., *Macromolecules*, **34**, 3819-3822 (2001)