蛍光偏光法による木綿繊維の微細構造解析

Micro-structural Analysis of Cotton Fibers by Fluorescence Polarization

小野木 禎 彦・上 原 真 樹

1. はじめに

蛍光分子を観測子(プローブ)とし、その蛍光を利用する蛍光プローブ法の歴史は古く、多くの分野で研究が行われてきた。蛍光がどのように、あるいは、どの部位で観測されるかどうかだけでなく、発した蛍光の偏り(偏光度)が解析される場合も多い。一般に、蛍光分子の吸収および発光は非常に指向性の高い線振動子による電子遷移であるため、吸収に高い選択性があり、蛍光も高度に偏っている。この蛍光の偏り、すなわち、偏光性を解析することにより、分子の運動と配向に関する知見がえられる。分子の運動については Weber らが 60 年も前に研究を行い、球状たんぱく分子の活性部位の数や回転運動の速さが考察されている¹⁾。西島らは合成高分子に蛍光分子を結合し分子鎖の運動の解析を試みた²⁾。さらに西島らは高分子固体中に蛍光分子を分散させ、高分子固体の非晶領域の分子鎖の配向について、配向の度合いと配向の分布に関する知見がえられることを明らかにした³⁾。Stein らも、高分子非晶鎖の配向を解析するための分布関数の高次のモーメントの重要性を指摘し、蛍光偏光法の研究を行っている⁴⁾。

高分子固体は一般に光学的に異方性であるために、高分子固体を透過する光の偏光状態を変化させる。我々は高分子固体の光学異方性の効果や、光の偏光状態を高分子固体の異方性の影響を受けずに行える測定方法について報告した⁵⁾。実際の高分子皮膜の配向測定には、励起エネルギーの蛍光分子間の移動などの複雑な問題も存在する。これらを十分に注意して皮膜の配向を解析した結果、高分子非晶鎖の配向は変形により特殊な配向をせず、配向の分布がアフィン変形で説明されるような単純な配向分布関数で表されることが判明した。すなわち、合成高分子非晶鎖の配向を評価する場合には、配向の度合いで十分であるということである。したがって、蛍光偏光測定結果のみによる配向

の定量的な評価の報告は非常に少ないのが現状である。

2. 顕微蛍光測定方法

合成高分子皮膜の変形による非晶分子鎖の配向は特徴に乏しいと述べたが、天然の組織には特徴ある高分子鎖の配向が存在すると期待される。合成高分子の繊維と異なり、長い日時にわたり形成される羊毛や木綿の繊維には非常に緻密な繊維の微細な構造が存在する。木綿繊維には複雑なよじれがあり、このよじれにより強い木綿の糸が紡績されることから、天然繊維のよじれ構造は、合成繊維のステープル糸の捲縮構造の手本となったことはよく知られている。我々は木綿繊維のよじれ構造を詳しく調べるため、木綿繊維の繊維表面のフィブリルの配向を蛍光法を用いて測定を行っている⁶⁾。

天然素材である木綿繊維は我々の生活材料として広く使用されてきた。木綿繊維の独特の繊維構造の故に、現在に於いても木綿繊維は世界各地で大量に生産が行われている。詰め物用材料としての綿は、我々に快適な安眠を提供してくれる布団に使用されている。体重で薄く圧縮されてしまった敷布団を天日に干すと、ふっくらと寝心地のよい布団に変化する。これは木綿繊維の 1cm あたり 60~100 回のよじれが、吸湿した水分を放出する際に大きく変化することによるものである。

木綿繊維は種子毛繊維で、種子の表皮細胞が変化したものである。花が咲き終わると繊維の 1 次細胞壁が生長し、20 日頃から 1 次細胞壁内部に 2 次細胞壁が生長する。この 2 次細胞壁はセルロース分子の集合体である繊維フィブリルが、らせん状に並んで積層し繊維の生長が起こる。繊維中のフィブリルのらせんには右巻と左巻が交互に存在するため、乾燥した繊維には複雑なよじれが発生するといわれている。このため木綿繊維は非常に複雑な形状を示すこ

YOSHIHIKO ONOGI

武庫川女子大学生活環境学科 教授
学科長 工学博士
〒663-8558 西宮市池開町 6-46
Tel: 0798-45-9847 Fax: 0798-45-9847
E-mail: onogi@mwu.mukogawa-u.ac.jp
〈専門〉高分子構造、高分子物性
〈趣味〉ランニング、テニス、スキー

MASAKI UEHARA

武庫川女子大学大学院生活環境学研究科
博士課程 3 年 家政学修士
〒663-8558 西宮市池開町 6-46
Tel: 0798-45-9847 Fax: 0798-45-9847
E-mail: mwu89950@mwu.mukogawa-u.ac.jp
〈専門〉被服材料学、被服整理学
〈趣味〉上沼恵美子と笑福亭鶴瓶のトークの研究

となる。この複雑によじれた木綿繊維を形成している繊維フィブリルのらせん構造を蛍光法により解析することを試みた⁶⁾。

乾燥した木綿の繊維断面は偏平となっていて、繊維の広い方の幅でもおよそ $20\mu\text{m}$ という細い繊維であるため、蛍光測定は顕微鏡で拡大して行う必要がある。さらに、蛍光分子が染色した木綿繊維の蛍光の偏光成分強度を測定するため、顕微鏡として偏光顕微鏡を使用するのが便利で、蛍光強度を測定できるアダプターを取り付けられればさらに好都合である。我々はこの目的のため、ニコン偏光顕微鏡 (OPTIPHOT-POL) と同測光装置 (P1) を使用している。

繊維を蛍光染料で染めると繊維の表面に均一に染まり、蛍光測定すると当然繊維裏側の蛍光分子からの蛍光も観測される。この場合、繊維表面の配向を解析するとき裏面の効果を考慮しなければならない。しかし、繊維が細く蛍光の偏光解析のため繊維表面に蛍光染料を高濃度で染色させ、蛍光強度を稼ぐ必要がある。高濃度染色にするとほとんどの光が表面で吸収され、裏面に染色している蛍光性分子が励起されなくなる。たとえ裏面で蛍光発光が起こっても、表面の蛍光性分子により吸収され裏面の配向の情報が打ち消されてしまうことになる。ところがすでに、高濃度になれば、励起エネルギーの移動が配向の定量的評価に問題となることを述べた。しかし、配向角度の評価にはエネルギー移動は大きな問題とはならず、配向度が高いときにはエネルギー移動は無視することができる。このことは高濃度の高度1軸延伸フィルムの測定結果からも容易に確かめることができる。通常染料分子を繊維に染色させた場合、染料分子の繊維表面の濃度は十分に高く、蛍光法による表面の

図1 蛍光染色されたナイロンテグスの蛍光偏光強度の角度分布

図2 よじれた蛍光性ナイロンテグスの蛍光偏光強度の角度分布

- 1: よじれ角度 10.0°
- 2: よじれ角度 19.8°
- 3: よじれ角度 30.0°

みの配向解析に十分に高濃度の条件であることが実験結果からもわかった。

3. ナイロンテグスの配向測定

木綿繊維のよじれが測定できることをナイロンのテグス (釣り糸用) を使って確かめた。まず、ナイロンテグスを酸性の蛍光染料で染色し、さらに、検撚機を使ってナイロンによじれを与えた。このよじれを固定して、蛍光測定によりよじれの解析が可能かどうかをまず調べることにした。よじれを与えていないナイロンテグスの繊維軸の方向を 0° に置き、検光子を回転させて蛍光の偏光強度角度分布を測定したのが図1である。検光子の角度 0° の時の蛍光強度が最も大きく、1軸配向したナイロンテグスに染色した蛍光分子が繊維軸方向によく並んでいることがわかる。検撚機でよじれを与えたテグスについて、蛍光偏光強度角度分布を測定した結果を図2に示した。この図の曲線1はよじれ角度が 10.0° となるように、10cmの試料を17回よじりSよじれを与えたが、ほぼ 10° に最大値が測定されている。曲線2は同じSよじれをよじれ角 19.8° になるように10cmの試料に63回のよじれを与えたが、 20° に最大値が測定された。一方、10cmの試料を101回よじり、よじれ角 30.0° のZよじれを与えたテグスでは、曲線3に見られるように -30° に最大値が測定されている。このように繊維表面に染色した蛍光分子から発する蛍光の偏光の角度分布を測定することにより、繊維表面の高分子鎖の配向を解析することができることがわかった。

4. よじれた木綿繊維の測定

前述したように木綿繊維の2次細胞壁は、繊維フィブリルがZラセンとSラセン状の積層構造で、これらのラセンが連続して配列している。すなわち、1本の繊維中にZおよびSラセンの部分が繊維中に、交互に連続して存在し、それぞれが肥厚生長したものである。それぞれのラセン形成が1次細胞壁内側でランダムに起こるため、それぞれのラセン部分の長さは一定でなく不均一となり、木綿繊維のよじれはなお一層複雑なものとなっている。ラセンのセンスがZかSかは、偏光顕微鏡で木綿繊維を上下に置き直交ニコルの状態で、さらに、鋭敏色板を45°に差し込んだ時の、繊維の呈する色から判断されている⁷⁾。すなわち、木綿繊維がZよじれのときは薄い青色で、Sよじれのときは薄い黄色となる。ただし、一つのよじれの長さが短いときには色調でのよじれの判定が難しい場合が多い。

木綿繊維を蛍光性分子で染色しナイロン繊維同様に、自然光で励起して蛍光偏光強度成分の角度分布を測定した。木綿繊維はよじれているが、引っ張ってこのよじれを除くことはできない。そこで、できるだけまっすぐに木綿繊維をスライドガラスに貼り付け、検光子の0°方向に固定しておいた。繊維中よじれの少ない部分の測定結果を図3に示した。図3の1は繊維フィブリルのSラセンの部分で、2はZラセンの部分の測定結果である。蛍光の最大となる角度と最小となる角度を考慮すると、Sラセンの繊維軸に対する傾斜角は24°となり、一方、Zラセンの繊維軸に対する傾斜角は25°という結果となった。木綿繊維のフィブリルラセンの繊維軸に対する傾斜角は22°から45°といわ

図3 蛍光染色された乾燥木綿繊維の蛍光偏光強度の角度分布

- 1: Sよじれ部分
- 2: Zよじれ部分

れているので、本測定結果は少し小さめの値となったが、繊維のよじれの影響であろう。いずれも、クロスニコルで鋭敏色板を用いて色調から判定したよじれと、繊維自身を形成しているフィブリルのラセンの形状とが反対のセンスであることが確かめられた。すなわち、繊維フィブリルがZラセンの配向をしている部分は、生育後繊維が乾燥する際に繊維にはSよじれが発生し、Sラセン部分は逆に必ずZよじれが発生するということである。

蛍光法によるフィブリルの表面配向の測定は、繊維のよじれない部分を選んだ。もしも、よじれた部分の測定を行った場合、繊維のよじれがフィブリルのラセンセンスの解析にどのように影響するかを考察することにしよう。いま、フィブリルがZラセンを形成している繊維を、ZよじれであれSよじれであれ、どのようによじっても図4に示したように、繊維表面のフィブリルの配向はすべてZラセンの右上がりの配向となる。一方、Sラセンをよじった場合には同じ図に見られるように、繊維表面のフィブリルの配向はすべて左上がりとなる。すなわち、繊維フィブリルのラセンのセンスのみを蛍光法により解析する場合には、繊維自身のよじれを考えずに測定結果から、繊維表面のフィブリルのラセンセンスが解析できるということをおのことは意味している。

蛍光染料で染色したよじれた木綿繊維まっすぐに延ばし、偏光顕微鏡で検光子の0°方向に固定して、自然光励起による蛍光偏光成分強度の角度分布を測定した。この時、繊維に沿って50μm毎に測定し、強度の最大となる角度を求めた。この最大となる角度は測定結果の最大値であった角度でなく、測定結果をグラフに描き蛍光強度が最大となるであろう角度を、内挿法により決定した角度で○で示した。一方●は最小値から最大になるであろう角度を計算して求

図4 フィブリルの配向とよじれた繊維の表面配向

図5 木綿繊維 50 μ m 毎に測定した蛍光偏光強度が最大となるフィブリルの傾斜角

めたものである。この結果を図5に示したが、フィブリルの配向がSラセンに相当するのが、0°から90°の測定点で、Zラセンに相当するのが90°から180°の測定点である。図5左から繊維のフィブリルはほぼ0.5mmがZラセンで、0.25mm間隔にSラセン、Zラセン、Sラセンと続き、0.15mmのZラセンがあり、非常に短いSラセンとZラセンが続いている。この結果からもわかるように、木綿繊維のフィブリルのラセンセンスの反転が頻繁に起こっており、かつ、その周期も一定していないことがわかる。

5. 木綿繊維フィブリルの表面傾斜角

木綿繊維は乾燥により繊維のよじれが発生する。未開裂のコットンボールから繊維を乾燥させずに蛍光偏光解析を行うと、木綿繊維中のフィブリルの生長過程をより詳細に追跡することができる。乾燥した木綿繊維でもよじれの少ない、しかも、微少部分の蛍光偏光解析を行うこともできる。この目的のため、顕微鏡には鏡筒に絞りを入れることを試みた。ニコン顕微鏡ではおよそ直径50 μ m部分を選択的に測光することが可能であることがわかった。この場合、繊維のよじれによる影響の少ないフィブリルの繊維軸に対する傾斜角を測定することができる。

我々は世界各地で栽培された木綿繊維について、フィブリル配向により生ずる繊維の旋光性をZよじれ部分とS

よじれ部分について詳しく測定している。その結果、北半球で栽培された繊維のZよじれ部分の繊維の旋光角は、Sよじれ部分に比べ明かに大きいことがわかった。一方、逆に南半球で栽培された繊維のSよじれ部分の繊維の旋光角は、Zよじれ部分に比べ大きい結果となっている⁹⁾。世界各地で栽培された同じ木綿繊維についても、蛍光偏光法により木綿繊維のフィブリル配向角のZよじれ部分とSよじれ部分の測定結果を比較した。北半球で栽培された繊維のZよじれ部分はフィブリル配向角がマイナスのSラセンであり、栽培地の緯度の増加と共に増加することがわかった。一方、南半球で栽培された木綿繊維のSよじれ部分とZよじれ部分の配向角にはほとんど差が見られない結果となった⁹⁾。これは南半球の栽培地の緯度の評価に問題があったことによるものと考えられ、南半球でも北半球と同じフィブリルのラセン形成に栽培地の緯度が関係するものと考えられる。すなわち、木綿繊維中の2次細胞壁のフィブリルのラセン核形成には、生育環境の影響がわずかながら存在するということが蛍光偏光法により明らかとなった。

参考文献

- 1) G. Weber, "Polarization of the Fluorescence of Solution" in "Fluorescence and Phosphorescence Analysis" Interscience N. Y. P. 217 (1967).
- 2) Y. Nishijima and G. Oster "Newer Method of Polymer Characterization," ch. V, John Wiley, New York, P. 207 (1964).
- Y. Nishijima, *J. Polym. Sci.*, **C31**, 353 (1970).
- 3) Y. Nishijima, Y. Onogi, and T. Asai *J. Polym. Sci.* **C15** 237 (1966).
- 4) C. R. Desper and R. S. Stein, *J. Appl. Phys.*, **37**, 3990 (1966).
- 5) Y. Onogi and Y. Nishijima, *Rep. Progr. Polym. Phys. Jpn.* **14**, 533 (1971).
- 6) Y. Onogi, M. Kamata, and T. Nakao, *Textile Res. J.*, **66**, 406 (1996).
- 7) O. R. Orr, A. W. Burgis, L. B. Deluca, and J. N. Grent *Textile Res. J.* **31**, 302 (1961).
- 8) 上原真樹他、繊維学会誌投稿中。
- 9) 上原真樹他、繊維学会誌投稿予定。