「光機能性高分子材料」特集

光干渉発色性フィルムと繊維

松 本 喜代一

1. はじめに

自然界において色素なしで発色する例として、格子状に配列したメラニン微粒子によって光を干渉させる孔雀の羽根やはね表面にあるハシゴ状鱗片の間隔と屈折率とによって光を干渉させるブラジル産の太陽蝶(レテノールモルフォ蝶)のはねがある。それらの色は見る角度によって変幻自在に微妙に変化し、いわゆる玉虫色を呈する。

光の干渉色は照射光が特定方向に特定波長で特定位相差をもって重なり合うときに発現する発色現象である。それゆえに、素材の内部構造、特に反射面の規則正しい格子状または層状構造の間隔と屈折率に関する条件が合致すれば、染料や顔料などの色素を付与しなくても発色させることができると考える。この現象は、一例として繊維や延伸フィルムのような分子配向異方性試料を偏光顕微鏡下の偏光子と検光子との中間位に置いたときに、その試料が発色することしばしば観察される。そして、この発色現象は、試料を通して偏光面を回転させた光が色によって強度を変化させるために、試料が色づいて見えると一般的に説明されている。ここで、このような分子配向異方性高分子フィルム試料に配向斑があるとき、偏光顕微鏡下で発現する色もまた斑となるが、われわれはこの発想を転換して、試料に均一な分子配向異方性を与えて、同様な方法で均一な色を発現させた。

従って、われわれは、自然界において色素なしで発色する例にヒントを得て、まず偏光の干渉面を利用して高分子フィルムを発色させる機構を検討し、その発現した色相を定量的に解析した。次いで、これに基づいて調製した光干渉発色性積層フィルムを繊維状に切断して玉虫

色発色性繊維を試作し、さらに、それを製織して布はくを試作した。ここでは、このようにして調製したフィルム、試作した繊維及び布はくについて紹介する。

2. 光干渉発色性フィルムの発色機構

分子配向異方性フィルムを平行位または直交位にある2枚の偏光フィルムの間に挟み、フィルム面に対して直角方向から白色光を照射すると、その透過光は多彩な色相を発現する。しかし、積層間に挟む分子配向異方性フィルムを偏光フィルムに対して 0° または 90° に置いたときには発色せず、 45° 方向に置いたときに最大の発色強度を示す。このときフィルムの厚さ及び分子配向の均一、不均一に関係なく多彩な色相を発色するが、均一な配向フィルムを用いると、そのレターデーションに伴って単一色に発色する。また、同一の配向度のフィルムを用い、その厚さを変えたときには、複屈折と試料の厚さの積がレターデーション(Γ)であるゆえに、厚さ、すなわちレターデーションの変化に伴って単一色に発色する。われわれは、このようにして発現した積層フィルムを光干渉発色性積層フィルム(玉虫色発色性フィルム)と呼ぶ。

偏光フィルムを透過したときの偏光現象の原理は、概略、次のようである。まず、面が光軸に平行な厚さ(d_0)の平行板に、その振動面が光軸に対して角(θ)をなす振幅 A の直線偏光($A \sin \omega t$)を垂直に入射させる。次に、光軸を含む主断面に垂直に振動する正常光線(y)と、光軸を含む主断面の中で振動する直線偏光である異常光線(x)との振動方向は互いに直交するゆえに、これら光線について検光子の方向を任意に変えれば、直線偏光の振幅は、式(1)で表わされるような楕円の式に応じて変

Photo-Controllable Coloring Films and Fibers

筆者紹介 KIYOICHI MATSUMOTO

Faculty of Textile Science, Kyoto Institute of Technology

京都工芸繊維大学繊維学部 助教授, 工学博士

筆者は、繊維化学、高分子化学、高分子設計、繊維・高分子加工が専門で、著書も多数あり、最近「21世紀へ、繊維がおもしろい」を自費出版されたばかりである。趣味は国内外の旅行、写真撮影、芸術鑑賞と多彩。

本稿では、染料や顔料などの色素を使用しないで発色させたフィルムや繊維の製造についての発想とハイテク技術の応用について紹介していただいた。

図1 透過型玉虫色発色性フィルム内の光学系模式図
(各フィルム中の矢印は分子鎖の配列方向を示す。)

る。

$$\frac{x^2}{A_e^2} + \frac{y^2}{A_o^2} - \frac{2xy}{A_e A_o} \cos 2\pi \frac{(n_e - n_o)d_o}{\lambda} = \sin^2 2\pi \frac{(n_e - n_o)d_o}{\lambda} \quad (1)$$

ここで、 λ は真空中の光の波長、 n_o 、 n_e は厚さ d_o を通過した x または y の光線それぞれの屈折率、 A_o 、 A_e は x または y の光線に関する振幅である。

従って、図1における発色機構は、次のようである。まず、照射光が第1の偏光フィルムを通して直線偏光となり、次に45°に配位した分子配向異方性フィルムを通して楕円偏光に変わる。さらに、この楕円偏光が第2の偏光フィルムを通る際に波長によって光の強さが異なるため、それが着色偏光となって色として認識される。ここで、分子配向異方性フィルムは、光の進行方向や振動方向によって屈折率、すなわち楕円率を変える性質があるので、このフィルムの中を通った直線偏光を楕円偏光に変える働きをする。また、このフィルムの配向度の相違によって、各波長ごとに楕円偏光の方位角と楕円率が異なるため、第2の偏光フィルムを通った光の強さは各波長の構成比が異なり、多彩な色相を呈することになる。

なお、第2の偏光フィルムの代わりに、その位置に鏡のような反射板(例えば、アルミ箔)を用い、偏光フィルムと分子配向異方性フィルムとを重ねて、同様に白色光を照射しても、その反射光は図2に示すように、同じように発色する。すなわち、1枚の偏光フィルムに対して45°方向に分子配向異方性フィルムを重ね、その上に薄いアルミ箔を真空蒸着した面無配向の高分子フィルムを積層して、偏光フィルム側から白色光を照射すると、反対側のアルミ箔が反射鏡の役割をして、反射光は多彩な色相を発現する。この色相は、2枚の偏光フィルムを直交位に置いたときと同様な色相に加えてアルミニウム

図2 反射型玉虫色発色性フィルム内の光学系模式図
(各フィルム中の矢印は分子鎖の配列方向を示す。)

特有の金属光沢を呈する。この場合、このフィルムを先の透過型玉虫色発色性フィルムと区別して、反射型玉虫色発色性フィルムと呼ぶ。

ここで積層の中間層に用いる分子配向異方性高分子フィルムは、無配向未延伸のPVC、PSt、PMMA、PE、PP、PET、N6及びPVAなどのフィルムをそれぞれ所定条件で1.5～4.0倍に一定幅一軸延伸し、熱固定したのち、冷却して調製する。これは、分子鎖セグメントないし結晶主軸が一面一軸配向した異方性フィルムである。

3. 光の色の定量的解析

各種分子配向異方性高分子フィルムの Γ は、ベレク型またはバビネ型コンベンサー付き偏光顕微鏡によって測定する。そして、積層フィルムに発現した色相は、平行位または直交位の偏光フィルムについて可視光吸収ス

図3(a) 平行位の偏光フィルム間で発色したPStフィルムのリターデーション(Γ)に対する可視光吸収スペクトル

図3(b) 直交位の偏光フィルム間で発色したPStフィルムのリターデーション(Γ)に対する可視光吸収スペクトル

表1 国際証明委員会(CIE)の計算法
光源の3刺激値

$$\begin{cases} X_o = k \int_{380}^{780} P\lambda \cdot \bar{x}\lambda \cdot d\lambda \\ Y_o = k \int_{380}^{780} P\lambda \cdot \bar{y}\lambda \cdot d\lambda \\ Z_o = k \int_{380}^{780} P\lambda \cdot \bar{z}\lambda \cdot d\lambda \end{cases} \quad k = \frac{1}{\int_{380}^{780} P\lambda \cdot \bar{y}\lambda \cdot d\lambda}$$

試料の3刺激値

$$\begin{cases} X = k \int_{380}^{780} P\lambda \cdot \bar{x}\lambda \cdot \tau\lambda \cdot d\lambda \\ Y = k \int_{380}^{780} P\lambda \cdot \bar{y}\lambda \cdot \tau\lambda \cdot d\lambda \\ Z = k \int_{380}^{780} P\lambda \cdot \bar{z}\lambda \cdot \tau\lambda \cdot d\lambda \end{cases}$$

$$\begin{cases} P\lambda & ; \text{分光エネルギー分布} \\ \bar{x}\lambda, \bar{y}\lambda, \bar{z}\lambda & ; \text{等色関数} \\ \tau\lambda & ; \text{試料の分光透過率} \end{cases}$$

$$\begin{cases} a^* = 500[(X/X_o)^{1/3} - (Y/Y_o)^{1/3}] \\ b^* = 200[(Y/Y_o)^{1/3} - (Z/Z_o)^{1/3}] \\ L^* = 116[(Y/Y_o)^{1/3} - 16] \\ X/X_o, Y/Y_o, Z/Z_o > 0.01 \end{cases}$$

メトリック色相角

$$H_{ab}^\circ = \tan^{-1}(b^*/a^*)$$

ベクトルを測定し、次の3種の方法で数値化して定量的に解析することが出来る。ここでは一例として、分子配向異方性PStフィルムを用いた積層フィルムの各Γごとに測定した可視光吸収スペクトルを図3に示す。

(1) CIE法による色相の解析：まず、発色した積層フィルムの色相を色彩学における測色法で定量化する。色相は得られた各吸収スペクトルから国際照明委員会(CIE)のCIE-XYZ表色系の計算法(表1)によってコンピュータを用いてxy色度図上の座標で表わし、図4に示す。しかしこれだけではあまりにも数値のみが優先して具体的な色と結びつきにくい。そこで、この値を図5のようなCIE-L*a*b*表色系に変換して、メトリック色相角(H_{ab}°)を求めて比較的なじみ深いマンセル表色系に近づけた。しかし、これもまた、色を規則的に並べることを重視しているために不完全であり、ここで用いるにはあまり適当でないと考える。ただし、 H_{ab}° をΓに対してプロットした図6の結果から、配向異方性フィルムの種類に関係なく、色相角は直交位、平行位ともに時計方向に $H_{ab}/\Gamma = 0.660[^\circ/\text{nm}]$ の割合で回転し、同一Γの直交位メトリック色相角と平行位のそれとの差が常にほぼ 180° であった。このことから、光干渉発色性フィルムに発現した色相は、2枚の偏光フィルムが直交位と平行位とで互いに補色関係にあることが確認できる。

(2) ガウス型分布曲線の面積比による色相の解析：上述したように、積層フィルムは、分子配向異方性フィルムのΓの相違によって光の3原色(赤、緑、青)(図7参

図4(a) 平行位の偏光フィルム間で発色した配向フィルムの色相のxy色度図

図4(b) 直交位の偏光フィルム間で発色した配向フィルムの色相のxy色度図

II Polarizing Films

図5(a) 平行位の偏光フィルム間で発色した配向フィルムの色相のCIE法による a^*-b^* 座標プロット(図中の数字はフィルムのレターデーションを表わす)。

I Polarizing Films

図5(b) 直交位の偏光フィルム間で発色した配向フィルムの色相のCIE法による a^*-b^* 座標プロット(図中の数字はフィルムのレターデーションを表わす)。

図6 積層偏光フィルムの発色色相についてのメトリック色相角とフィルムのレターデーションの関係(⊥; 平行位, ⊥; 直交位の偏光フィルム)

照)の混色の程度に起因した多彩な色相を発現する。例として、分子配向異方性PVAフィルムの各 Γ ごとの発色の可視光吸収スペクトルを紫、青及び緑色に対応する418, 480及び560nmの3つのピーク波長の吸収強度分布曲線が式(2)のようなガウス型分布曲線で近似できると仮定して解析する。

$$\theta = (A_j - B_j) \exp[-C_j(\lambda - \lambda_{oj})^2] + B_j \quad (2)$$

ここで、 A_j , B_j , C_j は、それぞれ j 番目の分布曲線のピーク値、基準線、広がりを示し、いずれも定数であり、 $B_j = 0$ とする。 λ は波長[nm], θ は透過率[%], λ_o は基準色の波長[nm]である。従って、ピーク波長の曲線下の面積 S は、次式(3)によって求まる。

図7 光の3原色と中間色の関係

$$S = A_j \int \exp[-C_j(\lambda - \lambda_{oj})^2] d\lambda \quad (3)$$

そこで、観測した可視光吸収スペクトル範囲内で、吸収強度分布曲線を基準色に対応する波長にピークを持つガウス型分布曲線に分離して、それぞれの曲線下の面積比を求め、これを分子配向異方性フィルムのレターデーションと関連づけて、プロットする。図8についてのこれらの関係をプロットすると、図9のようになり、 Γ の増加に伴って紫色と青色に対応するピーク面積比が直線的に減少し、緑色のそれが直線的に増加している。従って、レターデーションをこのようにして表わせることは

図8(a) 平行位の偏光フィルム間で発色したPVAフィルムの Γ に対する可視光吸収スペクトル

図8(b) 直交位の偏光フィルム間で発色したPVAフィルムの Γ に対する可視光吸収スペクトル

図9 直交位の偏光フィルム間で発色したPVAフィルムの Γ に対する各ピーク波長の吸収強度分布曲線下の面積比

図10(a)(上図) 平行位

図10(b)(下図) 直交位

2枚の偏光フィルム間で発色した配向フィルムの色相構成成分曲線

興味深い。

(3) 構成成分曲線による色相の解析: 各色相の可視光吸収スペクトルから光を3原色及びその中間3色のうちの両極端の波長の紫と赤との中間色マゼンタを除く, 紫, 青, 緑, 黄及び赤色に対応する418, 480, 560, 600及び640nmの5つの波長を選ぶ。測定した可視光吸収スペクトルから, 積層内の分子配向異方性フィルムの Γ に対する光干渉発色性フィルムの透過率の値を各規定波長ごとに, 次式(4), (5)を用いて計算し, プロットすると, 図10のような構成成分曲線によく一致することがわかる。

$$I_{\parallel} = K \cdot \cos^2(\pi \Gamma / \lambda) \quad (4)$$

$$I_{\perp} = K' \cdot \sin^2(\pi \Gamma / \lambda) \quad (5)$$

ここで, $I_{\parallel}$, $I_{\perp}$ は平行位または直交位にいた積層偏光フィルムの透過率, K , K' は配向フィルムと偏光フィルムとの透過率に関する係数, λ は規定波長[nm], Γ は配向フィルムのレターデーション[nm]である。

積層フィルム中の2枚の偏光フィルムを平行位と直交位においた場合の前述の図10中の上段に記述した実際に発現した色相は, 各 Γ において各規定波長の色相の混合率で決まり, その比がこの曲線群から容易に求まる。このように, 色相は配向異方性フィルムの Γ で一義的関係で決まるけれども, 基準色相の混色の程度などをより詳細に検討しようとするならば, 所定の高分子フィルムに関して, 代表的な5種類の規定波長について Γ の測定値を式(4)または(5)に代入すれば, これら5色の構成から積層フィルムの色相の透過率を定量化することができ

る。

それゆえ、所定の色相を発現するための光干渉発色性フィルムの構造設計は、積層する分子配向異方性フィルムの種類、配向様式及びその Γ 、すなわち複屈折と厚さを調整すれば比較的容易に行うことができる。

(4) 明度と彩度の解析：色は色相、明度、彩度の3つの心理的属性によって構成されているので、光干渉によって発現する色について、色相のみに留まらず、さらに明度、彩度とも関連づけると、より一層興味ある変化が生じる。これらは、またCIE法によって解析する(脚注)。

光の干渉は、波長(λ)が光路差の自然数倍となるときに起こるゆえに、 Γ が増大すれば Γ 分の λ に入る干渉し得る波長を持つ光の数が増加する。光干渉発色性フィルムの干渉光は、加法混色の法則に従うので、明度は主として積層したフィルムの光の透過率に直接依存し、偏光

フィルムが直交位・平行位するとき、ともに単調に増大する。一方、彩度は明度と異なり、フィルムの透過光量に関係しており、透過率が約50%で極大を持つような複雑な変化を示す。明度、彩度ともに使用する偏光フィルムの透過率と偏光度の影響が大きく、分子配向異方性フィルムの Γ の影響も受ける(図11, 12参照)。

4. 光干渉発色性フィルムの玉虫色の発現

通常の光学系において厚さ(d_0)のフィルム面に光が入射した時のフィルムの分子配向に直接関係する複屈折(Δn)は、

$$\Delta n = \Gamma / d_0 \quad (6)$$

であるゆえ、

$$\Gamma = d_0 \cdot \Delta n \quad (7)$$

となる。

いま、フィルムに斜方向から光を入射した時のフィル

左

図11(a) 単一の偏光フィルムの透過率に対する直交位での明度

右

図11(b) 単一の偏光フィルムの透過率に対する平行位での明度

左

図12(a) 単一の偏光フィルムの透過率に対する直交位での彩度

右

図12(b) 単一の偏光フィルムの透過率に対する平行位での彩度

CIE-L*a*b*の表色系

L*a*b*を直交座標系にもつ近似的均質色空間

$$L^* = 116(Y/Y_0)^{1/3} - 16$$

$$a^* = 500[(X/X_0)^{1/3} - (Y/Y_0)^{1/3}]$$

$$b^* = 200[(Y/Y_0)^{1/3} - (Z/Z_0)^{1/3}]$$

ただし、 $X/X_0, Y/Y_0, Z/Z_0 > 0.01$

X, Y, Z ; 試料の色刺激の3刺激値

X_0, Y_0, Z_0 ; 照明光源の3刺激値($Y_0=1$)

色の計量心理量

CIE 1976 L*a*b*色空間を用いたとき、

色属性の明度、彩度、色相に対する計量心理量は、

$$\text{①メトリック明度} \quad L^* = 116(Y/Y_0)^{1/3} - 16$$

$$\text{②メトリッククロマ} \quad C_{ab}^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$$

$$\text{③メトリック色相角} \quad H_{ab}^* = \tan^{-1}(b^*/a^*)$$

図13 傾斜したフィルム内の光路図。

光路；P, Q から L へ，
 d_0 ；フィルムの厚さ，
 d ；フィルム内の光路

ム内の光路長(d)は、 ϕ を光の入射角または視角度、 γ をフィルム内の屈折角、 $\bar{n}$ をその平均屈折率とすると、屈折のスネルの法則式(8)から式(9)で表わされ(図13参照)、この時の Γ は Γ' で、式(10)となる。

$$\sin \phi / \sin \gamma = \bar{n} \quad (8)$$

$$d = d_0 / \sqrt{1 - (\sin^2 \phi / \bar{n}^2)} \quad (9)$$

$$\Gamma' = [d_0 / \sqrt{1 - (\sin^2 \phi / \bar{n}^2)}] \cdot \Delta n \quad (10)$$

積層フィルムの色相は、上述したように、 Γ によって一義的に決まるゆえに透過光が斜方向から入射されるような入射角の変化または視角度の変化に伴って Γ が Γ' となり、その色相はそれに応じて変幻自在に変化し、いわゆる玉虫色を呈する。

この光干渉発色性フィルムは基本的に染料や顔料などの色素を用いなく、光の干渉現象を利用している。従って、上述したように、この色相は、理論的に計算可能な分子配向度に基づいて、積層する分子配向異方性フィルムの種類と張り合わせ方法、厚さ、光の入射角、視角度によって自由に設計することができる。ただし、黒色は分子配向異方性フィルムを使用せずに2枚の偏光フィルムを直交させれば調製できるが、白色だけは光の干渉では発現しないので、フィルムに白色粉末を混入するか、結晶性フィルムの場合には結晶化させて白濁させることになる。この光干渉発色性フィルムの応用展開は、玉虫色発現からくる新規な色彩を伴うステンドグラス調ディスプレイ用材料として大いに期待できる。

5. 玉虫色発色性繊維の調製

前述のようにして調製した光干渉発色性フィルム(透過型、反射型)を金糸や銀糸の製法に準じて、0.2~5mm幅に細長く切断して、光干渉発色性繊維(フィラメント糸、偏平糸)を調製した。この繊維は、設計どおりの色

相を呈している上に、視角度及び糸然りによって繊維内の光路長が変化するので、繊維1本のみで玉虫色に変化した。また、繊維を合糸して撚糸機にかけて撚糸にすると、この撚糸は照射光の干渉によってそのまま玉虫色を呈し、バラエティに富む色相を発現した。こうして出来た繊維を用いて各種組織の織物や編物などを試作したところ、それぞれに特徴的な色相の変化があり、多彩な色相のバラエティが見られた(写真参照)。

写真 玉虫色発色繊維で織った高級西陣帯

この光干渉発色性繊維素材は広範囲の用途展開が期待できる。特に、この糸を用いて製作可能な興味ある製品は、呉服、帯、小物類、洋服、舞台衣装、そしてカーテンなどである。これらの製品は、今までになかった新しい感性のある繊維製品として歓迎されて巷に出てくる日も間近い。

6. おわりに

「自然界に学ぶ」ことの重要性が再認識されている今日、われわれは自然界において色素なしで発色する例にヒントを得て、偏光による光の干渉を利用してポリマーを発色させる機構を検討し、構造設計によって新規な玉虫色発色性フィルムを調製することが出来た。そしてさらに、既に、このフィルムから玉虫色発色性繊維及び織物・編物など布類の試作にも成功した。今後、これらフ

ィルムや繊維が感性のある新規な装飾用、衣料用やインテリア用素材あるいは美術工芸用素材などとして広く活用されれば、より豊かな生活に役立つであろうと信じる。

将来、高分子フィルム及び繊維の研究分野は、高度な機能化を求めて、ますます多様化し、専門を深めてゆくとともに、技術転換や変革が広範囲に、かつ、頻繁に行われて、高分子科学の境界領域を拡大してゆくであろう。この光干渉発色性フィルムの調製法の発想が、高分子科学分野における新製品開発の一つの考え方として役立つならば幸いである。

付記：本研究は平成2年度日本繊維機械学会賞(技術賞)を受賞。

参考文献

- 1) 松本喜代一ほか；繊維学会論文集，42，T-55 (1989)，42，T-160 (1989)
- 2) 松本喜代一；「21世紀をめざす繊維」22 (1989) (自費出版)
- 3) 松本喜代一；「コンパティック」誌，17-6，20 (1989)
- 4) 日本化学会・近畿化学協会編；「美しい地球・化学の森」92 (1989) (三田出版)
- 5) 松本喜代一；「表面」誌，27，893 (1989)
- 6) 松本喜代一；「近畿化学工業界誌」，No. 439，2 (1989-11)
- 7) 松本喜代一；「染織 α 」誌，No. 108，73 (1990-3)
- 8) 松本喜代一；「染色工業」誌，38，276 (1990)
- 9) 松本喜代一；繊維学誌，31，510 (1990)
- 10) T. Hongu & G. O. Phillips; "New Fibers" 78 (1990), (Ellis Horwood Ltd., N. Y.)
- 11) 松本喜代一；「21世紀へ，繊維がおもしろい」37 (1991) (自費出版)
- 12) 松本喜代一；「ポリファイル」誌，(1991-7) 印刷中
- 13) 松本喜代一；「化学」誌，(1991-7) 印刷中
- 14) 戸田盛和編；「光と色」(1980) (日本経済新聞社)，ほか
- 15) 照明学会編；「照明ハンドブック」(1978) (オーム社)
- 16) 多田政忠；「物理学概説」(上) (1974) (学術図書出版社)
- 17) 久保田広，浮田祐吉，会田軍太夫；「光学技術ハンドブック」(1960)
- 18) O. J. Sweeting 編；"The Science and Technology of Polymer Film" 1, 299 (1968), (Interscience pubs., N. Y.)

(平成3年4月19日受理)