総説

走査型電子顕微鏡による羊毛繊維の観察

田 川 高 司

1. はじめに

衣料用繊維としての総合特性を比較する場合、種々の繊維のなかで、羊毛繊維の王座はゆるがないものがある。羊毛繊維の歴史は、麻、綿、絹に遅れたとは言え、すでに西暦紀元頃から衣料用素材として利用されはじめたという¹⁾。すぐれた感触、あたたかさなど、衣料としての良さが認識されるに従って、また、近来は人造繊維を開発する場合の手本として、羊毛のこの良さがどこに秘められているかを解き明かすことは、繊維研究者の課題でもある。

「なぜ……か？」の疑問に対する最も直感的な解答は、目で見えて確かめることである。羊毛繊維についても、これまで多くの研究者が光学顕微鏡や電子顕微鏡を用いて調べて来たが、表面形態のみならず、内部組織の構造の複雑さ、見事さは他の繊維に類をみないものがある。

走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope) は、光学顕微鏡と透過型電子顕微鏡をつなぐ拡大率の領域、すなわち 500～10000 倍の範囲で最も美しい写真をとることができるので、動植物の細胞のようなミクロンオーダーの組織を調べるためには、まさに、うってつけの道具であるといえよう。また、この電子顕微鏡の場合は、透過型のようにレプリカを作る必要がなく、繊維や織物を直接鏡体中に入れて観察でき、非常に実感に富んだ像を得ることができる。本稿では、これまで筆者のもとで走査型電子顕微鏡を用いて観察した羊毛繊維の写真の中からいくつかを選んで紹介するとともに、紙面の許す範囲で、現在までに羊毛繊維の構造研究に対して、透過型や走査型電顕がどのように用いられて来たかについて述べてみたいと思う。

2. 羊毛繊維の形態観察

本稿の写真はいずれも筆者のもとで撮影したもので、観察に際して電顕内での試料料の charge up を防ぐために、試料表面にうすく Au の蒸着を行なった。

写真 1～3 は羊毛が羊の皮膚からどのように生えているかの観察である。皮つきメリノ羊毛を溶剤で精練した後、レーザーで繊維を短く刈り取って観察すると、写真 1 のように 1 個の毛孔から 5～10 本の繊維が発生している様子が観察できる²⁾。毛孔から皮膚の内側に向けては、これらの各繊維はそれぞれ単独に分かれ、形態的には外部の繊維と変わらない状態で毛根部に通じているが、表皮内での繊維貫通部分はかなり長いために、皮膚の断面観察によって簡単に毛根部を探ることは困難であった。写真 2 は同様に観察した毛孔部 (a) の、繊維の 1 本 [A] を繊維の先端の方向に向けて連続的に見たもので、(b) は全長約 10cm の繊維中、毛根部に近い部分、(c) は中央部、(d) は先端部を示す。この先端は恐らく刈毛、その他の損傷を受けた状態であろう。皮膚から全く新しく生えてくる羊毛繊維の先端をみるために、ラムウールの先端 (写真 3) を観察した。ラムウールでは、繊維そのものが成育した羊のそれにくらべて遙かに細い点を注意されたい。

写真 4～9 は原毛から紡績糸や織物になって行く過程

写真 1 メリノ羊毛の毛孔部

Investigation of Wool with Scanning Electron Microscope

TAKASHI TAGAWA

ユニチカ株式会社 中央研究所主任部員

写真2 メリノ羊毛の毛孔部から先端まで

から選んだもので、写真4は原毛の状態を示す。観察に先立って試料表面の附着物をできるだけ濾紙で拭い取って観察したが、繊維の表面は、なお多量のラノリン等で被われ、スケールは、その中に埋もれてみえない程である。写真5は工業的な方法で洗毛され、製造された羊毛トップから取り出した1本の繊維である。表面の付着物はほぼきれいにとり除かれ、1枚1枚のスケールの積み重なるの様子や、スケール表面の細かな凹凸が手にとるように観察できる。写真6, 7, 8はそれぞれ手編毛糸、紡績糸、織物（サージ）を低倍率および、やや拡大して観察し、繊維の集合状態をみたものである。手編毛糸のふっくらした感じ、紡績糸や織物中での繊維どうしの接

近の程度が、こういった写真から想像できるであろう。写真9は羊毛とポリエステル繊維、各50%の混紡サージである。なめらかな表面をもっているのがポリエステル繊維で、スケールのある羊毛繊維との混り具合がよくわかる。右下の球形はポリエステルの先端が毛焼の際に融けて生じたものである。

写真10~13はメリノ羊毛繊維に種々の物理的、化学的処理を加えた場合の変化を示す。写真10は羊毛繊維を空气中で160°C 6時間加熱した後の状態である。羊毛をこの温度で加熱すると、既にかかなりの化学変化が起ることが知られており、さらに高温ではスケールの脱落や、オルソおよびパラコルテックスの分離が生ずるとい

写真3 ラムウールの先端部分

写真4 原毛状態のメリノ羊毛

写真5 洗毛されたメリノ羊毛

写真6 (a) 羊毛手編み糸

(b) 羊毛手編み糸拡大写真

写真7 (a) 羊毛紡績糸

(b) 羊毛紡績糸拡大写真

写真 8 (a) 羊毛織物(サージ)

(b) 羊毛織物(サージ)拡大写真

写真 9 混紡織物 (羊毛/ポリエステル50/50)

写真 10 160°C, 6 時間加熱 (空气中) した羊毛繊維

写真11 (a) 燃焼した羊毛繊維 (先端部分が炎に当たっている)

(b) 燃焼した羊毛繊維 (同上写真の一部分の拡大)

われている⁹⁾が、筆者らの条件では、外観上にはそれ程大きな変化は顕われていない。しかし、内部的な蛋白質の崩壊はかなり進んでいると思われ、繊維は全く強度を失ったボロボロの状態になっている。写真 11-a は羊毛繊維の先端に炎をあて、燃焼させた状態を示す。熱によって熔融した繊維の粘稠な液体の表面から、恐らく内部で蛋白質の分解によって生じたと思われるガス体が放出

されたとはいえない。写真 11-b はこの写真の一部を拡大したもので、繊維表面のスケールが溶け、内部からの圧力でふくれ上ってくる様子がわかる。羊毛繊維の難燃性は、このような融液が可燃性ガスの放出を抑えることにあるのかも知れない。写真 12 は強いアルカリによって収縮させ、フェルト化させたメリノ羊毛塊を順次拡大して示したものである。写真 12-a, b ではフェ

ルト化する場合の各繊維の収縮状態、繊維どうしのからまりの様子を捉えることができる。また 12-c ではこのような強い収縮は後にのべるオルソおよびパラホルテクスの薬品に対する accessibility の相違によるものであり、それが繊維の表面構造にまでおよんでいる事からはっきりと認められる。写真 13 は防縮加工によって変化した繊維表面の一例で、13-a では有機塩素系薬品の作用によってスケールが侵され、繊維軸方向に沿った多くの皺がみられる状態になっているし、13-b では塩素水の作用で、スケールが全く脱落してしまっている。このような物理的、化学的处理と、繊維表面の構造変化は、羊毛繊維の加工条件と物性変化との関係から極めて重要であり、後述のように多くの研究者が走査型顕微鏡を用いて研究をはじめている。

写真 14~16 は摩擦による変化を示したもので、14、15 は実際に筆者が着用した毛織物に生じたテカリ状態、また 16 は摩擦試験器で、織物表面を摩耗させて得た状態の観察である。いさ少し詳しく説明すると、写真 14-a は未着用の背広用布地に、織物面に対し約 30° の角度から電子ビームを入射させて撮った写真である。織物表面には毛羽の立っている状態（黒く見える繊維）が認

められ、織物自身に凹凸があり、ふっくらした感じがみられる。14-b の拡大写真には各繊維ともきれいなスケールのあることが認められる。15-a はこの布地で縫製した背広を 3 年程度着用（シーズンのみ）した結果、部分的にこすれて著しいテカリ現象を呈したので、この部分を切り出して同じ方法で観察したものである。観察に先立ち、試料は溶剤で精練して繊維表面の付着物を取り除いた。写真から明らかなように、織物表面に毛羽立ちが認められないこと、織物全体が押えつけられたように平坦になって、ふくらみを失っているばかりか、15-b、15-c に拡大された写真では、摩擦によって繊維表面のスケールがきれいに脱落してしまっている。同じ写真に写し出された下層の繊維表面がそれ程損傷されていないことから、スケールの脱落はほんの最外層の繊維だけと思われる。着古した背広のテカテカした光沢は、摩擦によるこのような繊維表面の変化と対応することになる。摩擦によるスケールの脱落は、Sikorski ら⁴⁾の研究によっても認められている。写真 16 の a、b は羊毛サージを摩擦試験器にかけた結果で、摩擦条件が強いと、繊維は引きちぎられてテカリ状態とは異なる状態になることを示している。

(a) 強いアルカリ処理により収縮した羊毛繊維塊

(b) 強いアルカリ処理により収縮した羊毛繊維塊（拡大写真）

(c) 強いアルカリ処理により収縮した羊毛繊維塊（拡大写真）

写真 12

←(a) 有機塩素系薬剤による処理

(b) 塩素水による処理→

写真 13 防縮加工処理による羊毛繊維の変化の例、

←(a) 未着用（テカリ未発生）の羊毛織物

(b) 未着用（テカリ未発生）の羊毛織物（拡大写真）

写真 14

(a) 着用によりテカリの発生した羊毛織物

(b) 着用によりテカリの発生した羊毛織物（拡大写真）

(c) 着用によりテカリの発生した羊毛織物（拡大写真）

写真 15

←(a) 摩耗試験器で摩擦した羊毛織物

(b) 摩耗試験器で摩擦した羊毛織物（拡大写真）

写真 16

3. 電子顕微鏡による羊毛繊維の構造研究

前節では羊毛繊維の表面形態について、筆者らの観察結果を中心に述べた。本節ではさらに内部の微細構造の研究に、走査型や透過型電子顕微鏡がどのような役割を果たしてきたかについて述べよう。

はじめに述べたように、羊毛の特性に対する疑問に答えるために、多くの人々はまず光学顕微鏡を用いて研究を始めた筈である。これによって得られた成果は、長い

歴史をもつ羊毛研究の過程では恐らく膨大な数になるであろう。従ってここではそれについては触れないが、特に獣毛繊維の組織、構造の光学顕微鏡による研究としてしばしば引用されている Wildman ら⁸⁾の研究のあることを書き添えておく。

透過型電子顕微鏡が羊毛研究に用いられはじめたのは1940年代で、これまたすでに30年近い歴史をもっている。この間の多くの研究論文の中から、Histologyの研究に使用された例を拾いあげると、1940年代の終り頃

に羊毛のスケールの多層構造を論じた Lindbery⁶⁾ や Mercer⁷⁾ の研究があり、ここでは化学試薬や酵素による分解力の差を利用して、クチクルの各層をとり出し、はく離された薄い膜の透過電顕像を観察している。1961 年には Dobb⁸⁾ が、クチクルが羊毛繊維表面にどのようなようになっているかを見事なクロスセクションで観察し、繊維の D.F.E. (Directional Frictional Effect) の問題に言及している。

羊毛繊維の実質である皮質細胞 (Cortical cell) の様子は、上に述べた Dobb⁸⁾ の写真にきれいに顕われているが、このものがさらに細いフィブリルをセメント物質でつなぎ合わせたものであることが、Mercer⁹⁾ の電顕写真によって既に 1946 年に知られていたという。皮質細胞はもっと細かくみると、マクロフィブリルにはじまりミクロフィブリル、プロトフィブリルという、より小さい微細組織を経て、物質の構成単位である蛋白質分子の α -ヘリックスにつながる非常に複雑な構造であることは、本誌における近土教授¹⁰⁾ の総説をはじめ、いろいろな書物に述べられている。現在までに電子顕微鏡で確認された最小の単位は、3 本束りの α -ヘリックス分子で構成されたプロトフィブリルが、さらに 9 本 (これらの数は現在のところ確実ではない) 集まったミクロフィブリルであろう。この構造は Cortical cell の超薄切片を観察した Woods¹¹⁾、Kassenbeck¹²⁾ の高倍率電顕写真に見事に捉えられている。

羊毛繊維の構造上重要なもう一つは、繊維断面内におけるオルソ、パラコレックスの配置である。これについては小原¹³⁾ の観察結果をヒントにはじめられた、堀尾、近土両教授¹⁴⁾ のパイラテラル構造に関する研究が、羊毛の特性を知る上に極めて重要な知見をもたらしたことは周知のこと柄である。このパイラテラル構造を電顕観察し、羊毛の Plasticity との関連を求めた報告が Bones¹⁵⁾ によってなされている。

さて、主題の走査型電子顕微鏡による羊毛繊維の研究結果がぼつぼつ本格的に現われはじめたのは、1969 年以降と思われる。それは走査型が、まず英国のケンブリッジ・インストルメンツ社から Stereo Scan という名で市場に出され、ついで日本でも日本電子 (株) により製品化されて、国際電子顕微鏡学会に展示されたのが 1966 年であったから、電子顕微鏡そのものが市場に出て、未だ日が浅いためである。この市販装置を用いて羊毛などの繊維や織物を観察した結果は、Reumuth¹⁶⁾ によって 1967 年に紹介され、電顕を扱っていた繊維研究者に非常な関心と呼んだ。わが国でも加藤¹⁷⁾ や金子¹⁸⁾ によって

写真 17 (a)(b) ゆっくり引張り切断した羊毛繊維の破断面の対

写真 18 電顕鏡体内で振られたメリノ羊毛繊維 (25 T/cm)

走査型の威力がたびたび述べられている。

透過型電子顕微鏡を用いて、羊毛研究で数々の成果をあげていた Sikorski らの研究グループも、いち早く走査型を入れ、Hepworth¹⁹⁾ はいろいろな化学試薬で処理したり、界面重合法を適用して防縮加工を行なった羊毛繊維の表面を観察して報告している。丁度同じ頃に、オーストラリアの Anderson²⁰⁾ によっても塩素化、樹脂加工処理による防縮加工羊毛の表面構造変化に関する研究が報告された。なお、防縮加工羊毛の表面については、光学顕微鏡や透過型電顕を用いた Bradbury²¹⁾ による一連の詳細な研究があったが、彼らも最近、さらに走査型による研究をつけ加えている²²⁾。このような表面の観察については、レプリカを作る場合の手数が省けること、樹脂などの表面の付着物を脱落させずにそのまま観察できる点で、走査型の方が有利と思われる。従って昨年カリホルニアで行なわれた国際羊毛研究会でも、堀尾²³⁾ によるアクリルアミドの羊毛上での光重合の研究、Dusenbury²⁴⁾ の Durable press wool 加工の

写真 19 ゆっくり引張り切断したモヘア繊維の破断部

写真 20 ゆっくり振り切断したモヘア繊維の破断部

樹脂の付着状態, Pavlath ら²⁵⁾の低温プラズマや, Thorsen²⁶⁾のコロナ放電処理等による加工の研究など, 多数の研究において走査型電顕が用いられ, 処理による表面構造変化の状態がチェックされていた。

走査型による羊毛繊維の内部構造の研究は, 未だ緒についたばかりの状態といえる。Anderson ら²⁷⁾は羊毛繊維のクロスセクションに塩酸等の化学試薬の反応や, 酵素による分解をかけると, 内部構造が明瞭に観察できることを報告した。Swift²⁸⁾も同様に羊毛の横断, 縦断セクションから内部構造を採り出そうと試みている。また Haly ら²⁹⁾および Anderson ら³⁰⁾は細い羊毛繊維を繊維軸の方向に Peeling して, そがれた表面に露呈するマクロフィブリルの形態を観察して, 獣毛種間の比較や緊張, スチーム固定や収縮を行なった場合のコルテックス

部分の変化を調べている。この文献³⁰⁾には筆者が入手し得なかった走査型電顕での羊毛研究の前駆的文献が 2, 3 紹介されている。繊維を電顕の鏡体中で引張ったり, 振ったりしながら観察する試みは, Hepworth ら³¹⁾および Mckee ら³²⁾によってなされているが, 筆者ら³³⁻³⁵⁾も独自の装置を試作して羊毛繊維の変形過程を観察した。写真 17 a, b はメリノ羊毛を 3%/min 程度の速度でゆっくり引張った場合の切断点の 1 対で, 前述のオルソ, パラコルテックスがバイラテラル構造の境界面で, はく離して切断することがわかる。写真 18 は同じメリノ羊毛に約 25 回/cm の振りをかけた状態で, 振りによるスケールの変形や損傷の状態がみえる。一方, 写真 19 および 20 はモヘア繊維を同様に引張り, 振りによっ切断した場合の切断点である。オルソ, パラコルテックスがバイラテラルでなく, 鞘型になっているモヘア繊維の場合にも, 両コルテックスの境界面で, はく離することが明瞭に写し出されている。

4. お わ り に

羊毛繊維の種々の状態を走査型電子顕微鏡で観察した結果について述べ, 透過型および走査型電子顕微鏡による羊毛繊維の構造研究を中心にいくつかの文献を紹介した。筆者は羊毛研究については全くの門外漢なので, にわかな調査では重要な文献を多数見落していることと思う。お詫びとともに御教示をお願いする次第である。透過型, 走査型電子顕微鏡はそれらの性能の向上とともに, 今後ますます羊毛研究にとって有力な手段となるであろう。

終りに, 羊毛観察に懇切な御指導を賜った京都大学堀尾正雄名誉教授, 山形大学近土隆教授に厚くお礼を申し述べると共に, 本稿を校閲して戴いた当研究所古下昭雄博士, 走査型電子顕微鏡写真の撮影, 文献調査に協力いただいた森淳一研究員に深く謝意を表する次第である。

文 献

- 1) 角山; 日本染織発達史, p. 15, 三一書房 (1965)
- 2) 奥; 大有機化学 21 巻, p. 533, 朝倉書店 (1960)
- 3) 近土; 繊維と工業, 2, 770 (1969)
- 4) J. Sikorski, A. Hepworth, Proceedings 2nd Ann Scanning Electron Microscope Symposium. p. 251 (1969)
- 5) A. B. Wildman, The Microscopy of Animal Textile Fibers, Wool Industries Research Association, Leeds, p. 54 (1954)
- 6) J. Lindberg, E. H. Mercer, B. Philip, N. Gralen; *Text. Res. J.* 19, 673 (1949)
- 7) E. H. Mercer, J. Lindberg, B. Philip; *ibid.*, 19 678 (1949)

- 8) M. G. Dobb, F. R. Johnston, J. A. Nott, L. Oster, J. Sikorski, W. S. Simpson ; *J. Text. Inst.* 52 T 153 (1961)
- 9) E. H. Mercer, A. L. G. Rees, *Australian ; J. Exp. Biol. Med. Sci.*, 24, 175 (1946)
- 10) 近土 ; 繊維と工業, 2, 116 (1969)
- 11) H. J. Woods ; *J. Polymer Sci.*, Part C, No. 20 p. 37 (1967)
- 12) P. Kassenbeck ; *ibid.*, Part C, No. 20, p. 49 (1967)
- 13) K. Ohara ; *Melliand Textber.*, 19, 407 (1938)
- 14) M. Horio, T. Kondo ; *Text. Res. J.*, 23, 373 (1953)
- 15) R. M. Bones, J. Sikorski ; *J. Text. Inst.* 58, T 521 (1967)
- 16) H. Reumth ; *Melliand Textber.*, 48, 489 (1967)
- 17) 加藤 ; プラスチックス, 18[11]52 (1967), *ibid.*, 21 [2] 11 (1970), 繊維と工業, 1, 271 (1968), *ibid.*, 2, 577 (1969)
- 18) 金子 ; 表面, 7, 137 (1969)
- 19) A. Hepworth, J. Sikorski, D. J. Tucker, C. S. Whewell ; *J. Text. Inst.*, 60, 513 (1969)
- 20) C. A. Anderson, H. J. Katz, M. Lipson, C. F. Wood ; *Text. Res. J.*, 40, 29 (1970)
- 21) J. H. Bradbury, G. E. Rogers, B. K. Filshie, *ibid.*, 33, 452, 617 (1963)
- 22) J. D. Leeder, J. H. Bradbury ; *ibid.*, 41, 215 (1971)
- 23) M. Horio, Y. Nishijima, T. Fujimoto, K. Oza-wa, K. Kujirai, R. Nakamura, T. Kondo, 4th International Wool Textile Research Conf. Abst. paper p. 97 (1970)
- 24) J. H. Dusenbury, L. B. Famer ; *ibid.*, p. 115 (1970)
- 25) A. E. Pavlath, R. F. Slater ; *ibid.*, p. 83 (1970)
- 26) W. J. Thorsen, *ibid.*, p. 116 (1970)
- 27) C. A. Anderson, M. Lipson ; *Text. Res. J.*, 40 88 (1970)
- 28) J. A. Swift, 4th International Wool Textile Research Conf. Abst. paper p. 66 (1970)
- 29) A. R. Haly, J. W. Snaith, C. A. Anderson ; *Text. Res. J.*, 40, 1128 (1970)
- 30) C. A. Anderson, J. Delmenico ; 国際電子顕微鏡学会予稿集, Vol. 1, p. 265 (1970 グルノーブル)
- 31) A. Hepworth, T. Buckley, J. Sikorski ; *J. Sci., Instrum.*, Ser 2, 2, 444 (1969)
- 32) A. N. McKee, C. L. Beattie ; *Text. Res. J.* 40 1006 (1970)
- 33) 田川, 森 ; 繊維学会昭和 45 年年次大会要旨集, p. 136 (1970)
- 34) 田川, 森 ; 日本電顕学会 27 回学術講演会予稿集, p. 134 (1971)
- 35) T. Kondo, T. Tagawa, M. Horio, 4th International Wool Textile Research Conf. Abst. paper p. 50 (1970)

(昭和 46 年 6 月 18 日受理)

BOD

Biochemical Oxygen Demand (生物化学的酸素要求量) の略で水中に存在する発酵性有機物が微生物の作用で分解を受ける時に消費される酸素量を ppm で表わしたものである。水の汚れを知る尺度として、他に COD (化学的酸素要求量) という言葉がある。これは有機物を分解するのに要する KMnO_4 量を酸素量に換算したものである。

工場排水の BOD 測定は次のように行なう。検水を適宜希釈する。このための希釈水は微生物の生育を助ける酸素と塩類を含み、pH を中性に保つ緩衝能をもつことが必要である。また微生物源として排水の放流を受ける河川の下流水を少量加えておく。希釈検水は通常 20°C で 5 日間保ち、その前後の溶存酸素量をウインクラー変法その他の化学的方法あるいは溶存酸素計の使用によって測定し、その差を BOD とする。工業排水の BOD は 10,000 ppm 以上のことが多い。BOD が高いということは発酵性の有機物が多いことを意味し、そのような排水が多量に放流された河川は微生物が繁殖して溶存酸素が減り、魚類その他の水棲動物を死滅させるなど、種々の公害をひきおこす。亜硫酸パルプ排液で酵母を培養すると BOD は非常に低下 (BOD 除去率 70~80%) するが COD はほとんど改善されない。