

# モルフォスルコウスキー蝶の発色原理に基づく干渉発色繊維の断面構造設計の検討

田畑 洋・高橋 秀和・熊沢 金也\*

日産自動車(株) 総合研究所材料研究所 〒237-8523 横須賀市夏島町1番地

## Study of Cross-Sectional Design of Interference-Colored Fiber Based on the Color-Producing Mechanism of *Morpho sulkowskyi* Butterflies

Hiroshi TABATA, Hidekazu TAKAHASHI and Kinya KUMAZAWA

Materials Research Laboratory, Nissan Research Center, Nissan Motor Co., Ltd., 1, Natsushima-cho, Yokosuka 237-8523

The mechanism producing the brilliant tropical blue color of male *Morpho sulkowskyi* indigenous to South America is attributed to the micro-optical structures of their wing scales. The dominant factor of this color-producing mechanism is reported to be interference. This paper is the first to report a biomimetically designed cross-sectional structure for the development of interference-colored fibers based on a multilayer thin film consisting of two polymers having different refractive indexes (for example, polyethylenephthalate=PEN, nylon-6=Ny-6). The relation between nano-scale size errors in cross-sections of fiber and optical properties was investigated by optical simulation. As a result, a basic cross-sectional design was obtained that can be used in developing the technology for manufacturing interference-colored fibers.

**Key words:** *Morpho sulkowskyi*, biomimetic design, physical optics, simulation, interference-colored fiber

### 1. はじめに

物理発色素材の創成は耐退色性や高澄色の実現など、工業製品の観点からも注目されつつある。特に、繊維産業分野においては21世紀の新感性繊維のひとつとして、深み感のある高澄色や鮮やかな鮮明色などの、いわゆるスーパーカラー繊維<sup>1)</sup>の創出がうたわれている。一方、生物の体表発色をみると、静的・動的機構に基づいた物理発色現象と考えられる美しい発色が多々見受けられる<sup>2)</sup>。

筆者らはこれまで青色に輝く南米産のモルフォスルコウスキー蝶(♂:タテハチョウ科,モルフォチョウ亜属, Fig. 1参照)の翅の発色機構について解析し、その主要因が翅膜上に整然と形成されているスケール(scale)とよばれる鱗粉のメソオーダー領域の微小断面構造(断面SEM像 Fig. 2(A)およびその構造模式図 Fig. 2(B)参照)にあることを指摘した。そして、最も単純化した光学モデルとして、蛋白質であるクチクラ成分(平均屈折率 $n=1.5$ )から

なるラメラ層(Fig. 2(B)において、ラメラ層が $x$ 軸方向に切れ目なく連続していると仮定)と空気層からなる薄膜積層モデルを提唱し、これに基づく分光スペクトルシミュレーションと実測分光スペクトルとの検証(Fig. 3参照,  $N$ はクチクラ層数)から重要な発色機構として薄膜干渉現象の存在などについて報告した<sup>3-5)</sup>。

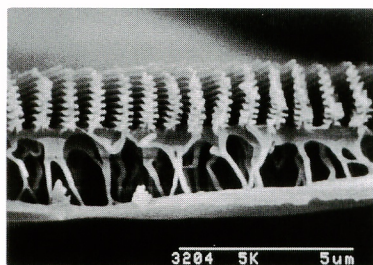
本研究は前述のようにスーパーカラー繊維の実現に向けて物理発色繊維の創出を目標としているが、これまで数十マイクロメートルオーダー径のモノフィラメント断面内に物理発色への微細構造を設計した例はみられない。本報告では上述の薄膜干渉現象の発現に向けた繊維設計において、実用化可能な繊維径を想定し、発色強度の維持やそれらの光学機能維持が可能かを検討した。そのため、繊維断面内を積層方向にブロック分割し、層厚誤差の程度とその発生部位に伴う光反射特性への影響などの検討を通し、実用的な干渉発色繊維成形への基本的な断面構造設計につい

\*E-mail: k-kumazawa@mail.nissan.co.jp



Fig. 1 Wings of male *Morpho sulkowskyi*.

A



B

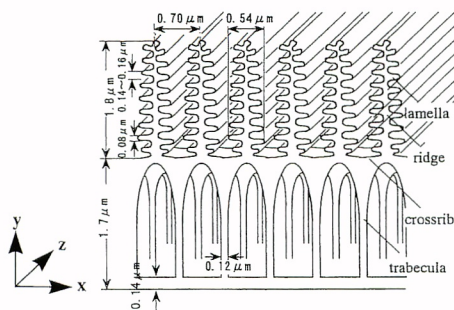


Fig. 2 SEM view (A) and sectional structure model (B) of cover scale of upper surface of male *Morpho sulkowskyi*.

て報告する。

## 2. 繊維断面形態の設計と考察

### 2.1 発色主要部の断面設計

本発色繊維の断面設計では、Fig. 3 に示したように  $0^\circ$  入射- $0^\circ$  受光系における反射主波長を  $\lambda_{\max} = 470 \text{ nm}$  とし、繊維太さの仮目標は実用性の上限を考慮して 10 デニール (denier, 9000 m 長の繊維重量が 10 g を意味し、10 dtex/f と表示) とした。また、成形繊維断面構成は 2 種類の屈折率の異なるポリマーの交互積層構造を基本とし、具体的な使用ポリマーとしては汎用性や材料の MSDS (material

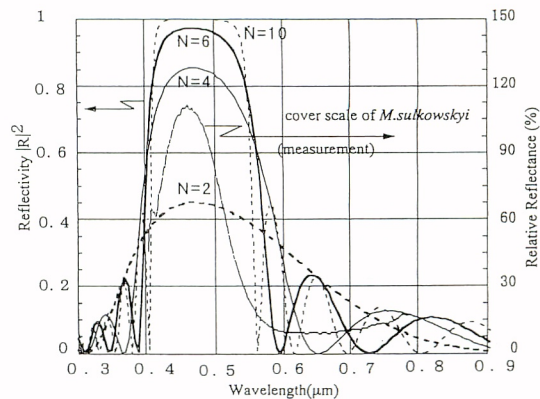


Fig. 3 Calculated example of reflective spectra of the optical structure model and measurement of the cover scales of male *Morpho sulkowskyi* with a microscopic spectrophotometer.

safety data sheet) 等を考慮してナイロン 6 (Ny-6; 平均屈折率  $n_{\text{Ny}} = 1.53$ ) とポリエチレンナフタレート (PEN; 平均屈折率  $n_{\text{PEN}} = 1.63$ ) を想定した。  $\lambda_{\max} = 470 \text{ nm}$  を実現する両ポリマー層の理想的厚みについては、それぞれのポリマーの屈折率を  $n_{\text{Ny}}$ ,  $n_{\text{PEN}}$ , 層厚を  $d_{\text{Ny}}$ ,  $d_{\text{PEN}}$  とした場合、主波長と屈折率、層厚との関係を示す次式において、

$$\lambda_{\max} = 2(n_{\text{Ny}}d_{\text{Ny}} + n_{\text{PEN}}d_{\text{PEN}}) \quad (1)$$

それぞれの光学的厚みが等しいとすることから、1 層当たりの厚みは、 $d_{\text{Ny}} = 76.8 \text{ nm}$ ,  $d_{\text{PEN}} = 72.1 \text{ nm}$  になる。次にこのような理想的層厚をとったときの主波長  $\lambda_{\max} = 470 \text{ nm}$  における反射率 (ここではエネルギー反射率  $|R|^2$  になる) は、実用性ある発色強度として 0.8 以上と仮定し、両ポリマーの積層数  $N$  を算出する。本計算においては、空气中に置かれた  $N$  層の膜からなる系の  $0^\circ$  入射- $0^\circ$  受光系におけるエネルギー反射率  $|R|^2$  を一般的な多層膜構造におけるマクスウェルの電磁波方程式の光波伝搬を扱う特性行列の解法を用いて検討した<sup>6,7)</sup>。

式の要点を下記に示す。

$$|R|^2 = \frac{|[m_{11} - m_{22} + j(m_{12} - m_{21})]|}{|[m_{11} + m_{22} + j(m_{12} + m_{21})]|^2} \quad (2)$$

ここで、 $j$  は虚数表示である。また、 $m_{11}$ ,  $jm_{12}$ ,  $jm_{21}$ ,  $m_{22}$  は以下に示す特性行列  $M$  の行列要素であり、 $m_{11}$  は入力光の電場と  $N$  層の射出光の電場の関係を示す対角成分であり、 $m_{22}$  は入力光の磁場と  $N$  層の射出光の磁場の関係を示す対角成分である。 $jm_{12}$  は入力光の磁場と  $N$  層の射出光の電場の関係を示す非対角成分であり、 $jm_{21}$  は入力光の電場と  $N$  層の射出光の磁場の関係を示す非対角成分である。また、 $M_i$  は第  $i$  層における入力光の電場、磁場と射出光のそれらの関係を示し、全体としての  $M$  は次の特性行列の積で表される。

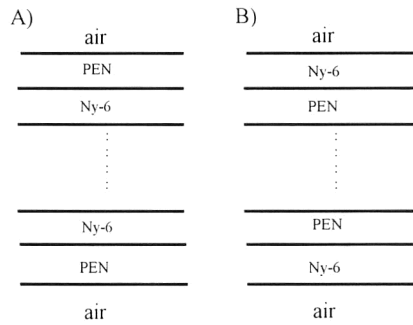


Fig. 4 Constitution of multilayer model based on difference of the outermost layer. (A) Substance of the outermost layer is PEN; (B) Substance of the outermost layer is Ny-6.

$$M = \begin{pmatrix} m_{11} & jm_{12} \\ jm_{21} & m_{22} \end{pmatrix} = \prod_{i=1}^N M_i \quad (3)$$

$$M_i = \begin{pmatrix} \cos g_i & j \sin g_i / n_i \\ j n_i \sin g_i & \cos g_i \end{pmatrix} \quad (4)$$

ここで、 $g_i$  は光が  $i$  層を伝搬することによる光の電磁場の位相の変化量を意味し、次式で表される。

$$g_i = 2\pi n_i d_i / \lambda \quad (5)$$

ここで、 $n_i$  および  $d_i$  は  $i$  層の屈折率と層厚である。以上の理論式に対して必要なパラメーターには設計値を用いて  $|R|^2$  を得る。

Fig. 4(A), (B) に、発色積層部の構成モデルとして、入射光に対し積層部の最外層側に高屈折率の PEN を用いた場合と低屈折率の Ny-6 を用いた場合の構成をそれぞれ示す。

また、上式に基づく両積層構成モデルにおける積層数とエネルギー反射率との関係を Fig. 5(A), (B) に示す。前述した反射主波長 ( $\lambda_{\max} = 470 \text{ nm}$ ) に対して、構成 (A) の場合は最低積層枚数 3 枚以上において、目標とする反射率 0.8 以上を実現するための必要積層数  $N$  は 31 層程度、また、総積層厚み ( $y$  軸方向の厚み) は  $2.31 \mu\text{m}$  となる。一方、構成 (B) の場合は反射防止的機能のある低反射率物質から始まるため、41 層程度以下では設定反射主波長の維持が困難になる。この場合、Fig. 5 からも明らかなように目標反射率を満足する必要積層数  $N$  は 61 層程度となる。また、そのときの総積層厚みは  $4.54 \mu\text{m}$  となることかわかる。

次に PEN/Ny-6 の複合構造体の材料密度をほぼ  $1.2 \text{ (g/cm}^3\text{)}$  と仮定し、前述した設計繊維太さ目標を重量 (g) 単位で整理すると、 $x$ - $y$  繊維断面形態は構成 (A) では  $2.31 \mu\text{m} \times 400.08 \mu\text{m}$  (扁平率 173.19)、構成 (B) では  $4.54 \mu\text{m} \times 203.9 \mu\text{m}$  (扁平率 44.91) といずれも  $x$  軸方向にきわめて長い扁平断面になる。なお、繊維の扁平率は長軸長

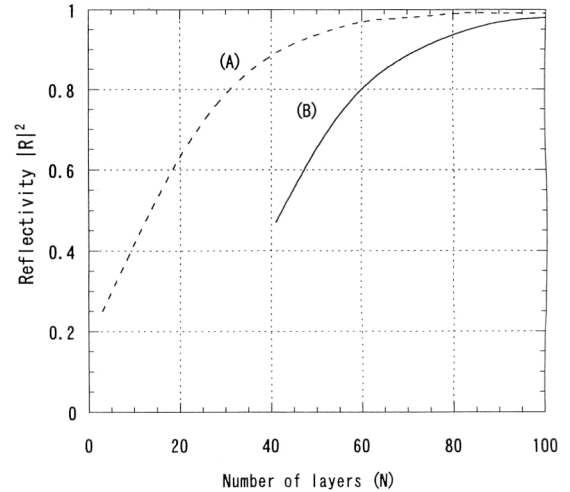


Fig. 5 Effect of reflectivity on the number of layers of multiple layer model. (A) Outermost layer is PEN; (B) Outermost layer is Ny-6.

さ/短軸長さで表される。このような形状は成形時の形態安定性や各層厚の均一性保持、さらには織編性等を考慮すると、安定的な機械性が得られがたく実用的とはいいがたい。

## 2.2 実用的断面設計

これまで製糸された異形断面繊維の扁平率をみると、本設計のような薄膜多層積層構造の例はないが、異形成形性などからおおむね 10 以下が多い。また、積層構造が直接的に外部環境に曝される構造の場合、製糸素材としてのナイロンの吸湿性による積層厚安定性への影響だけでなく、例えば自動車用シート布地のように数十 kg の荷重下で摩擦・磨耗を受ける環境下ではせん断応力による層間剝離や表層層厚の変化等による発色機能の低下、あるいは消色現象が懸念される。そのため、積層構造を構成するいずれかのポリマー、あるいは第 3 の透明性ポリマーによる発色積層部の保護 (クラッド層) 設計が必要となる。前節の構成 (Fig. 4) に、クラッド層を設けた場合のクラッド層厚とエネルギー反射率との関係を Fig. 6 に示す。積層数  $N$  を 31 層とし、構成 (A) に Ny-6 からなるクラッド層を設けた場合 (A31Ny/C と表示) では、クラッド層厚を厚くしていくことにより反射率変動を低減することはできるが、目標反射率 0.8 以上の安定的確保は困難となる。一方、積層数  $N$  を 61 層とし、同じ構成 (A) で Ny-6 からなるクラッド層を設けた場合 (A61Ny/C と表示) では、クラッド層厚が  $2 \mu\text{m}$  以上になると振動も小さくなる。

これに対し、積層数  $N$  が 61 層で、構成 (B) に高屈折率の PEN からなるクラッド層を設けた場合 (B61PEN/C) では、前述の A61Ny/C と比べ、入射光の位相変化量の

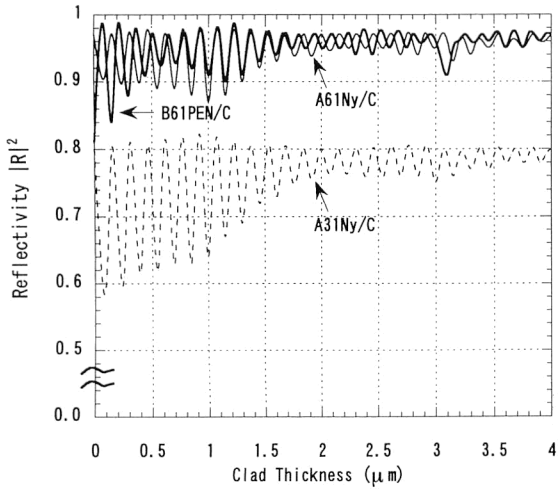


Fig. 6 Effect of reflectivity on the thickness of clad layer based on multilayer models. (A31Ny/C) 31 alternating layers of PEN and Ny-6, with Ny-6 clad layer; (B61PEN/C) 61 alternating layers of Ny-6 and PEN, with PEN clad layer; (A61Ny/C) 61 alternating layers of PEN and Ny-6, with Ny-6 clad layer.

違いによる反射率の振動周期に違いが現れるもののほぼ類似の傾向を示し、クラッド層厚  $2\mu\text{m}$  以上で振動も同様に小さくなる。ここでは耐摩擦・磨耗を考慮し、設計クラッド層厚を片側  $4\mu\text{m}$  とした。これまでの検討結果から、前述の目標反射主波長を得るための B61PEN/C 構成における総合的な繊維断面形態の模式を Fig. 7 に示す。繊維断面の短軸長  $12.54\mu\text{m}$  (内積層部総厚  $4.54\mu\text{m}$ )、長軸長  $88.61\mu\text{m}$  (内積層部長  $80.61\mu\text{m}$ )、扁平率 7.07 程度となり、実用性のある断面形態設計と考えられる。

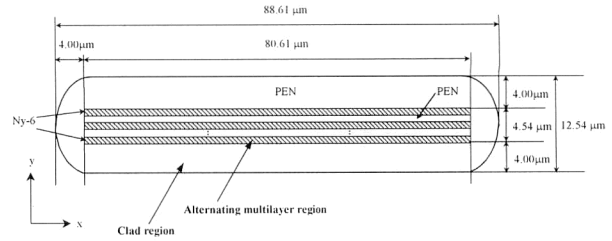


Fig. 7 Cross-sectional structure model of the light interference-colored filament. Calculated factors are average density of filament =  $1.2\text{ g/cm}^3$ ,  $n_{\text{PEN}} = 1.63$ ,  $n_{\text{Ny-6}} = 1.53$  and thickness of filament =  $10\text{ dtex/f}$ .

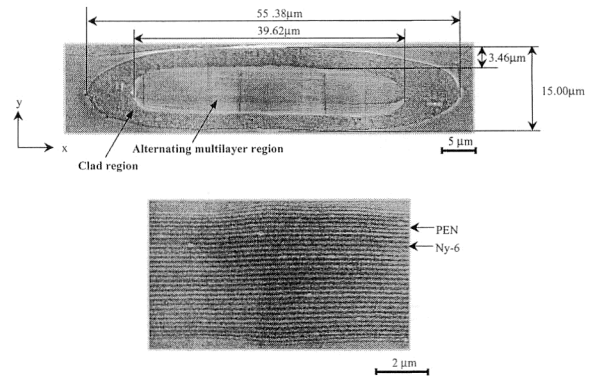


Fig. 8 SEM view of fine cross-sectional structure of light interference-colored typical filament.

### 2.3 干渉反射率に及ぼす積層部層厚精度の影響

現在、一般的に使用されている熔融複合紡糸設備を適用する場合、2章2節設計のメソオーダーの理想的多層薄膜積層形態の具現化には困難が予想される。

本節では干渉反射率に及ぼす積層部の層厚ばらつきの影響

Table 1 Calculated reflectivity at the peak wavelength ( $470\pm 10\text{ nm}$ ) for positions having layer thickness variation in case of B61PEN/C.

Constitution of multilayer model	Reflectivity $ R ^2$	
	$2\sigma^a$	
1st-5th P <sup>b</sup>	0.95	0.92
1st-5th P, 26th-30th P	0.92	0.82
6th-10th P	0.94	0.88
6th-10th P, 20th-25th P	0.90	0.67
11th-15th P	0.92	0.84
11th-15th P, 16th-20th P	0.86	0.77

Constitution of multilayer model: Hatched blocks have layer thickness variation ( $2\sigma$ ). Residual blocks consist of layers having designed thickness. <sup>a</sup> $\sigma$  means the standard deviation of the Gaussian distribution. <sup>b</sup>P means a pair of PEN and Ny-6 layers.

響例として、Fig. 6のクラッド層PENの構成(B61PEN/C)において、積層方向(y軸方向)にのみ6分割(1分割=交互積層数10層)し、繊維断面外側から内側に向けて、理想的層厚に対する誤差発生分割部位による反射率への影響傾向を調べた。発色主波長は前述同様、470 nmとしている。また、層厚誤差はガウス分布を仮定し、各誤差発生積層形態における計算はそれぞれ200回の平均値とした。その結果をTable 1に示す。積層数 $N$ が61層でしかも理想的層厚形態の場合、エネルギー反射率はほぼ0.95であるが、断面中央部付近の層厚誤差が大きくなるにしたがい、設定目標反射率0.8以下になる傾向がみられる。本計算例では層厚誤差発生部位以外の部分は理想的層厚を実現できたと仮定したものであるが、実際の成形では積層部全体に寸法誤差が発生することが予想されるため、製糸諸条件はきわめて慎重に扱う必要があることを示唆している。

### 3. おわりに

バイオミメティクスの視点から、モルフォスルコウスキ一蝶(♂)翅の発色機構の解明とその光学モデルを基礎に、2種類の屈折率の異なる高分子ポリマーの使用を想定し、非染色による干渉発色繊維断面構造の実用的設計を試みた。ここで設計した交互積層構造を有する干渉発色繊維の具現化法としては、熔融ポリマー押出機2機を使用する二元コンジュゲートによる熔融複合紡糸法がある。成形法の詳細は別報にて報告するが、その概要は次のようになる。2液の会合部分に30小孔をもった2枚のプレートを1小孔ピッチずらした対孔流路設計の口金を工夫し<sup>8)</sup>、この口金部の熔融温度、ポリマーの吐出量、空气中に吐出される

糸のエリア雰囲気温度等の制御および吐出糸の巻取り速度、さらに得られた未延伸糸を目的発色層厚範囲に入るように熱延伸条件を制御するものである。Fig. 8に、これらの諸条件を制御することにより得られた10デニール繊維の断面SEM写真を示す。繊維断面のクラッド層がPEN、内側積層部の灰色層がPEN、より黒色の層がNy-6から構成されており、また、長軸長(x軸方向)がほぼ55.38  $\mu\text{m}$ 、短軸長(y軸方向)がほぼ15.00  $\mu\text{m}$ 、したがって、扁平率は3.7程度となっている。設計寸法と多少異なる面はあるが、設計概念と高い類似性が得られたと考えられる。これまで熔融ポリマーの使用によりメソオーダーの多層積層構造の紡糸は不可能と考えられてきたが、今後、事前設計に基づいた多様な物理的・光学機能繊維の可能性が示唆できたのではないかと考える。

### 文 献

- 1) 田畑 洋, 浅野真理, 清水 進: “生物にみる構造的発色—光が織りなす夢の繊維—”, 高分子, **47** (1998) 738-741.
- 2) 上島孝久: “虹色素胞—動物における構造的発色—”, 細胞, **23**(1991) 13-18.
- 3) 田畑 洋, 田中信吾, 滝本淳一, 秋本眞喜雄, 並木秀男, 吉田昭広: “生物の色彩光学—蝶翅鱗粉の構造的発色と光学特性—”, 光学, **22** (1993) 618-624.
- 4) K. Kumazawa, S. Tanaka, K. Negita and H. Tabata: “Fluorescence from wing of *Morpho sulkowskyi* butterfly,” Jpn. J. Appl. Phys., **33** (1994) 2119-2122.
- 5) H. Tabata, K. Kumazawa, M. Funakawa, J. Takimoto and M. Akimoto: “Microstructures and optical properties of scales of butterfly wings,” Opt. Rev., **3** (1996) 139-145.
- 6) M. Born and E. Wolf: *Principles of Optics* (Pergamon Press, New York, 1975) pp. 52-70.
- 7) 藤原史郎編: 光学薄膜(共立出版, 昭和60年) pp. 35-71.
- 8) 田畑 洋ら: “複合高分子繊維紡糸用口金”, 特許出願番号 H9-299360, 特許公開番号 H11-1817.