

令和 3 年 5 月 6 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2020

課題番号：17K00785

研究課題名（和文）THz分光分析方法を利用した新規の繊維製品品質評価方法の提案

研究課題名（英文）New textile product quality evaluation method using THz spectroscopic analysis method

研究代表者

児山 祥平（Koyama, Shouhei）

信州大学・学術研究院繊維学系・助教

研究者番号：30777818

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：試料を凍結粉碎して粉体状で計測する従来のTHz分光分析法では繊維試料本来の分子構造情報が計測できなかったが、直径500μm以下の繊維を並列に配置することで高S/N比でのスペクトルが計測可能であった。計測の際にTHz光を偏光することで、繊維試料内の分子配向状態によってスペクトル形状が変化することも示された。以上より、赤外分光分析とTHz分光分析を組み合わせることで、分子構造も加味した繊維鑑別が可能となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

衣類を含め繊維製品は現代の暮らしの中で必要不可欠なものであり、高機能性を有する「スマートテキスタイル」と呼ばれる繊維製品など日々新たな製品が開発・販売されている。繊維製品を販売する際にはメーカーは品質保証のため専門機関での組成検査が義務付けられているが、生産量が増大するにつれて検査機関での労力も増加し迅速な品質評価法が望まれていた。本研究結果により、前処理が簡便で分子構造鑑別が可能となったことから、検査機関での労力低減や短時間でのさらなる高精度での繊維鑑別が達成されることとなる。

研究成果の概要（英文）：In the conventional THz spectroscopic analysis, the sample is freeze-crushing and the powdery sample is measured. Therefore, the original molecular structure information of the fiber sample could not be measured. We have improved this disadvantage. As a result, a high S / N ratio THz spectrum could be measured by installing fibers with a diameter of 500 μm or less in parallel. Furthermore, when the fiber sample was irradiated with polarized THz light, THz spectrum shape changed depending on the molecular orientation state in the fiber sample. From the above, by combining infrared spectroscopic analysis and THz spectroscopic analysis, fiber discrimination that takes into account the molecular structure was possible.

研究分野：計測工学、繊維工学

キーワード：THzスペクトル 繊維状試料 並列配置 偏光 延伸・未延伸 分子構造鑑別

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

中赤外領域とマイクロ波の中間に位置する THz 波長帯は分光分析において「未開拓の波長帯」であった。しかし、1983 年、D.H.Auston らの研究によりフェムト秒パルスレーザーによって THz 帯の光源として使用可能と実証された (D.H.Auston, Appl. Phys. Lett., vol.43, no.8, 1983)。その後、光源や検出器の研究が進められ、2000 年代に入ると THz 分光分析装置として開発が進み、国内でも数社から販売されている。THz 光は他の電波帯よりも透過性が高い特徴を有するため、繊維製品を透過してスペクトル情報を容易に検出可能である。また、THz 分光分析では分子の回転振動や分子間振動を測定できるため従来の分析装置と異なる信号が検出され、さらに試料の屈折率評価や配向度の測定も可能であり、繊維製品の新たな品質評価法として期待される。しかし、現状の THz 分光分析では試料形状がフィルムや粉体であり、繊維構造独自の信号が測定できない。そこで、THz 分光分析で繊維状の試料のままスペクトルを測定可能となれば繊維製品の新たな品質評価法として適用できると予測され、品質評価の側面から今後の繊維産業の活性化にサポートできる。THz 分光分析で繊維状試料を測定した際、フィルム試料と比較するとスペクトルの S/N 比の低下が懸念される。この S/N 比の低下の原因を特定し、原因を回避することができる計測法を示せば繊維状試料でのスペクトル測定が可能となる。そのため、試料の形状や設置方法などあらゆる条件において検証することが不可欠であった。

### 2. 研究の目的

本提案の目的は THz 分光分析により新たな繊維製品の品質評価方法の提案である。そのために、THz 分光分析装置で繊維状試料の測定が可能な条件を解明する。その際、THz スペクトルの S/N 比低下の原因となる試料の各種パラメーターごとに検証する。各パラメーター別に測定可能な条件を解明していくと、繊維状試料の THz スペクトル測定方法が確立され、繊維製品の品質評価法として適用可能である。この測定法の確立により品質評価の面から消費者に安心・安全を提供できるとともに、実際に品質評価で発生する労力の軽減や迅速化につなげていくことが最終目的である。

### 3. 研究の方法

#### (1). 試料のパラメーターごとの THz スペクトル形状に与える影響

THz スペクトルはフィルムや試料粉末をポリエチレン粉末と混合させたプレート状で透過法により計測されることが一般的である。繊維試料は 1 軸状のような形状であるため、これを並列に配置することでフィルムのような 2 次元形状としてみなせると考えた。試料を並列に配置させる際には、繊維軸方向、並列配置間隔、試料直径、並列配置時の表面凹凸のパラメーターを検証する必要がある。そこで、各パラメーターで検証するために、各条件にて繊維試料を配置させて計測された THz スペクトル形状から、その影響を検証した。

「繊維軸方向」では外径 30 mm、内径 20 mm のステンレス製 O リング上に並列に配置した繊維軸方向に対して THz 光の偏光方向を平行方向と 90 度方向で THz スペクトルを計測した。「並列配置間隔」では同一の繊維試料を 60  $\mu\text{m}$ 、370  $\mu\text{m}$ 、820  $\mu\text{m}$  の 3 条件の間隔で設置した。「試料直径」では材質をナイロンで統一し、165  $\mu\text{m}$ 、217  $\mu\text{m}$ 、338  $\mu\text{m}$ 、532  $\mu\text{m}$ 、749  $\mu\text{m}$ 、1163  $\mu\text{m}$ 、1563  $\mu\text{m}$  の 7 条件の繊維直径試料をそれぞれ隙間なく並列に配置して (図.1) 計測した。これらの試料直径により表面凹凸が算出され、「並列配置時の表面凹凸」についても検証された。

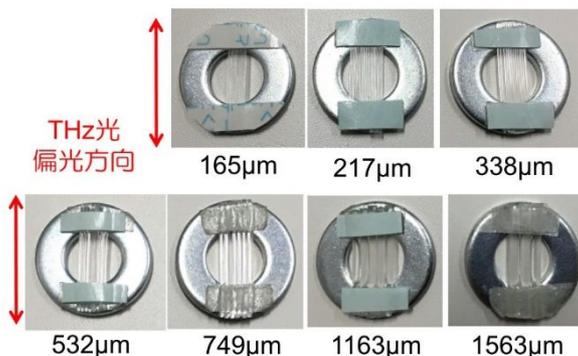


図.1 試料直径検証時の 7 つの試料

#### (2). 粉体状試料と繊維状試料での THz スペクトル形状の比較

試料の前処理方法として、粉末状への凍結粉砕法、繊維切断法、繊維並列配置法の 3 種類で検証した。凍結粉砕法は THz スペクトル計測の一般的な方法であり、試料を液体窒素で冷却しミキサーミルによって粉末状に粉砕され、粉末状の試料は THz スペクトルを透過するポリエチレン粉末と 4 wt% で混合させてプレートを作製し、このプレートを透過法で計測する。繊維切断法は繊維試料を凍結粉砕せずに 200  $\mu\text{m}$  ごとに切断し、これを凍結粉砕法と同様にプレートを作製し計測する方法である。繊維並列配置法は外径 30mm、内径 20mm のステンレス O リングに対して隙間なく並列に設置された試料を計測する方法である。

これら 3 つの前処理方法で、並列配置法に対して試料形状の影響を与えた繊維切断法と試料

形状と熱的影響を与えた凍結粉碎法で計測された THz スペクトル形状を検証して最適な前処理方法を検証した。試料には直径 165  $\mu\text{m}$  の同一のナイロンフィラメントを使用した。

### (3) 繊維内部の分子構造の違いによる THz スペクトル

繊維の材質を PET としてマイクロコンパンドで直径約 60  $\mu\text{m}$  の未延伸繊維が作製された。また、同材質にて直径約 330  $\mu\text{m}$  の未延伸繊維を作製し、これを 5.5 倍に延伸した直径約 60  $\mu\text{m}$  の延伸繊維も作製された。繊維ごとにステンレス O リングに対して隙間なく並列に設置された。各試料に対して偏光された THz 光が照射され、THz 分光光度計で吸収スペクトルが計測された。図 2 のように THz の偏光方向と試料の繊維軸方向が平行となる角度を 0 度として 180 度まで 30 度ずつ回転させた 7 条件で透過スペクトルが計測された。

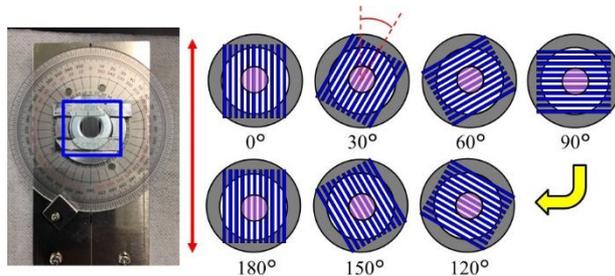


図.2 THz 偏光方向に対する繊維軸方向の検証

## 4. 研究成果

(1) 「繊維軸方向」では、THz 光の偏光方向に対して繊維軸方向を平行に設置した際の THz スペクトルは、THz 光の透過率も高く複数個所で計測してもほぼ同様な THz スペクトルが計測された。一方、繊維軸方向を平行に設置した際の THz スペクトルは、平行方向よりも THz 光の透過率が減少した。そのため、THz スペクトルの S/N 比が低くなるため、THz 光の偏光方向に対して繊維軸方向を平行に設置する方が良いと示された。

「並列配置間隔」では 3 条件において計測された THz スペクトル形状に大きな差は見られなかった。配置間隔が狭いほど THz 光が試料を透過する量が増えることから、THz スペクトルの S/N 比を考慮すると繊維は隙間なく配置する方が良いと示された。

「試料直径」では、繊維直径が細い 165  $\mu\text{m}$ 、217  $\mu\text{m}$ 、338  $\mu\text{m}$  の 3 条件で S/N 比が高い THz スペクトルが計測された。一方、直径 532  $\mu\text{m}$  以上の 4 条件では周期的なピークが THz スペクトルで検出された(図.3)。このピーク周期は繊維直径が太くなるほど短くなる現象もみられた。このような周期的なピークは赤外分光分析でも見られ、これは試料形状による干渉縞が原因である。繊維試料を並列に配置することで、繊維直径が太くなるほどその表面に凹凸が大きい 2 次元形状試料となり、これが回折格子形状となるために干渉縞が発生した。

よって、各パラメーターを検証した結果、高 S/N な THz スペクトルを計測するためには「直径が細い(338  $\mu\text{m}$  以下)繊維を隙間なく並列に配置して、THz 光の偏光方向と平行方向に配置する」ことが良いことが示された。

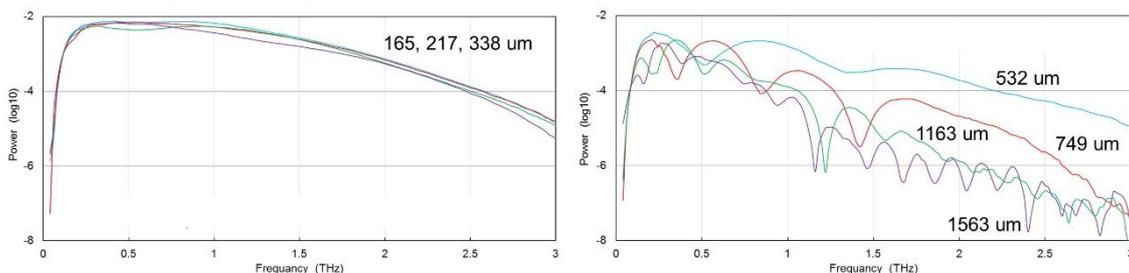


図.3 各試料直径での THz スペクトル

(2) ナイロンフィラメントに対して凍結粉碎法や繊維切断法で作製されたプレート状試料で計測された THz スペクトルでは、S/N 比が低く理論的には起こりえない透過率 100% を超える結果も示された。一方で、繊維並列配置法の前処理方法では THz スペクトルの S/N 比が改善され、5 THz 付近に吸収ピークが検出された。この吸収ピークは試料の設置間隔を大きくするほど減少した(図.4)。間隔が大きくなると THz 光が試料を透過する量が減少するため、Lambert-Beer の法則に従った現象であることが確認された。また、試料を設置した繊維軸方向と平行になるように THz 光を偏光させたところ、吸収ピークがより明確になり更なる S/N 比

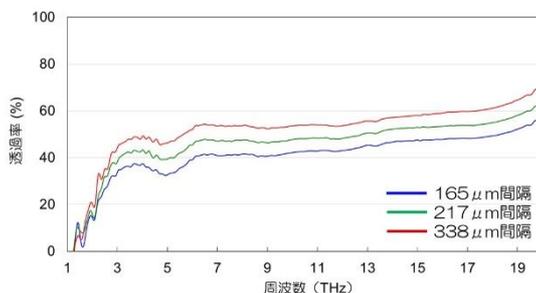


図.4 繊維並列配置法での THz スペクトル

の改善に成功した。よって、繊維並列配置法での前処理に加えて THz 光を偏光させることでより高 S/N 比での THz スペクトルが計測可能であると示された。

(3) . 未延伸繊維では THz 光照射角度の 7 条件において THz スペクトル形状がほぼ同一であり、スペクトルのベースラインだけが異なる結果となった ( 図.5-(A) ) . 0 度から 90 度にかけてベースラインが上昇し、90 度以降は 180 度にかけてベースラインが低下した。ベースラインが上下する原因としては、繊維軸方向と THz 偏光方向との位置関係が挙げられる。90 度の状態では繊維軸方向と偏光方向が直交するため試料を透過する THz 光量が減少し、0 度や 180 度では位置関係が平行であるため THz 光が多く透過したことによるものである。

一方、延伸繊維では角度を回転させることで 4 ~ 9 THz の波長領域のスペクトル形状が変化することが確認された ( 図.5-(B) ) . 0 度や 180 度では 4 THz、5 THz、6.5 THz にピークが検出され、90 度に近づくとつれて 6、7THz のピークが大きくなった。90 度から 180 度に回転させた場合でも同様の現象が確認された。また、これらの吸収ピークは未延伸繊維では検出されず、延伸繊維のみの特徴的な吸収ピークであることも示された。

各繊維試料を広角 X 線回折装置で計測したところ、未延伸繊維では分子配向による回折信号が見られずアモルファスハローのみを示した。延伸繊維では繊維軸方向への配向による回折信号が確認された。よって、THz スペクトル形状の変化は分子の配向方向に対して偏光された THz 光が照射される角度ごとに変化することが確認された。そのため、THz 分光分析により同一材料の繊維でも内部の分子構造状態により計測される THz スペクトル形状が異なることが確認され、赤外分光計測では確認できない鑑別ができる可能性を示すことができた。

上記の(1) ~ (3)の結果により、繊維試料を凍結粉碎することなく繊維形状のまま高 S/N 比の THz スペクトルを計測できる測定方法を示すことができた。これにより、繊維を凍結による熱的影響や粉碎による物理的な影響を受けることなく計測できるようになり、繊維内部の分子構造をダイレクトに計測できる条件が整備された。その結果、THz 分光分析法を使用することで、これまで他の分光計測では確認できなかった繊維内部の分子構造状態の変化を明確に示すことができた。特に X 線回折装置で内部構造が異なることが示されている試料に対して明確な違いを示すことができ、材料や形状に関係なく分子構造の視点から判別できる手法が確立された点は非常に有意であり、繊維製品のより高度な鑑別法が提案できる。

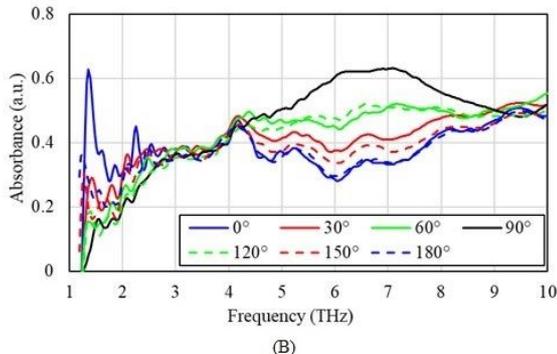
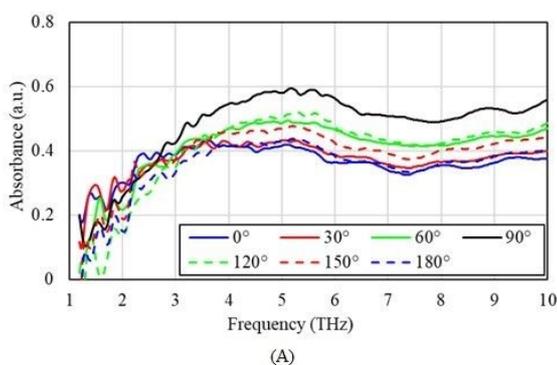


図.5 THz 偏光方向と繊維軸方向角度による THz スペクトル (A) : 未延伸繊維, (B) : 先進繊維)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Koyama Shouhei, Kurabayashi Toru, Tamura Riko, Okada Itsuki	4. 巻 Latest Articles
2. 論文標題 THz spectra of drawn and undrawn fibers measured on fiber shape samples	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of The Textile Institute	6. 最初と最後の頁 1~7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/00405000.2020.1828552	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件／うち国際学会 3件）

1. 発表者名 田村理子, 大野陽太郎, 児山祥平, 石澤広明, 倉林徹, 増山俊輔
2. 発表標題 偏光子を使用したTHz分光分析による延伸系・未延伸系の吸収スペクトル計測
3. 学会等名 日本繊維機械学会第72回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shouhei Koyama, Riko Tamura, Toru Kurabayashi
2. 発表標題 Verification of fiber diameter and pretreatment method for high signal-to-noise ratio THz spectrum measurement
3. 学会等名 International Conference on Intelligent Textiles and Mass Customisation ITMC-2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shouhei Koyama, Sena Gouzu, Keisuke Tsukamoto, Myadagmaa Rentsenlkhundev, Hiroaki Ishizawa
2. 発表標題 Evaluation of Molecular Structure in each processing step of cashmere fibers based on IR spectroscopy
3. 学会等名 SICE Annual Conference 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 児山祥平, 田村理子, 大野陽太郎, 池田悠二, 石澤広明, 増山俊輔, 倉林徹
2. 発表標題 試料の前処理方法によるTHz分光スペクトル形状の検証
3. 学会等名 平成30年度繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 池田悠二, 石澤広明, 児山祥平, 田村理子, 大野陽太郎, 倉林徹, 増山俊輔
2. 発表標題 テラヘルツ分光分析を用いた獣毛漂白試料の測定
3. 学会等名 平成30年度繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Keisuke Tsukamoto, Sena Gozu, Hiroaki Ishizawa, Shouhei Koyama
2. 発表標題 THz spectroscopy measurement of Nylon yarn
3. 学会等名 The 14th Asian Textile Conference (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 塚本啓介, 郷津世奈, 石澤広明, 児山祥平, 倉林徹, 主濱勇人, 増山俊輔
2. 発表標題 THz 分光による繊維試料測定に向けた研究
3. 学会等名 平成29年度繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------