

令和 2 年 7 月 4 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K00777

研究課題名(和文) テラヘルツ分光分析による繊維識別法における試料加工法とスペクトル解析に関する研究

研究課題名(英文) An effective application of THz spectroscopy for identifying fabric using multivariate spectroscopic analysis

研究代表者

倉林 徹 (Kurabayashi, Toru)

秋田大学・理工学研究科・教授

研究者番号：90195537

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究はテラヘルツ分光法を用い、これまで識別が困難であった同族繊維の識別方法確立を目指し、特定周波数帯域における微分スペクトル強度を多変量解析(主成分分析)することにより、各種繊維に内在する分子間結合に対応したテラヘルツ吸収スペクトルを特定し、分光分析に必要な繊維の粉末化プロセスによる分子間結合の欠陥発生状況を各試料の微分スペクトルを用いることで定量的に評価した。本研究によって繊維中の欠陥密度定量化が可能となり、様々な加工工程における繊維の劣化に関する新たな分析手法として、幅広い分野における有効性が期待されるものとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究はテラヘルツ分光法を用い、これまで識別が困難であった同族繊維に関する識別方法を開発し、近年の偽装表示問題に対応可能な信頼性の高い品質表示の鑑別法を確立することを目的とするものである。繊維試料を分光分析する際に、繊維を粉碎し均質化するプロセスが繊維構造を破壊することが実験により明らかとなり、繊維の断面形状を維持して切断した試料を用いることにより、繊維に内在する高次構造を破壊することなく分析できることを確認した。この手法を用いテラヘルツ分光分析によって各種繊維ポリマーを形成する分子間結合や、結晶構造に対応した格子振動を検出でき新たな繊維種の識別方法の創出が可能となった。

研究成果の概要(英文)：We have been examined about the homogeneous process of the fibers with no defects generation relevant to the destruction of inter-molecular linkages and higher-order structure of cellulosic fibers, silk fibers, etc. The discriminative absorption peaks observed in THz region enabled to determine the mixing rate of blended fibers. In addition, the amplitude of the differential spectra at a specific frequency showed a defect rate of inter-molecular linkages in the fibers.

研究分野：電磁波工学

キーワード：テラヘルツ分光分析 多変量解析 分子間結合 欠陥量評価 均質化プロセス

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

繊維製品あるいは織編物などに使用されている繊維は主に天然繊維、再生繊維、および合成繊維に分類される。例えば、天然繊維の中で動物繊維に分類されるカシミア(山羊毛の一種)やウール(羊毛)などは、ほぼ同一成分のケラチン(タンパク質の一種)で構成されるため、化学分析による識別が困難であり、付加価値の高い繊維の不当表示の主な原因となっている。このため、検査機関では例えば JIS L 1030-1(繊維鑑別)では、燃焼試験、繊維中の塩素や窒素の確認試験、顕微鏡試験、着色試験、赤外吸収スペクトル測定試験等を組み合わせて繊維種鑑別を行ってきた。しかし、同族繊維の鑑別分析の場合にはこれらの試験の多くは有効な手段とはなり難い。我々はこれまで、世界に先駆けてテラヘルツ分光分析を用いた繊維種の分析を試み、繊維を凍結粉碎によって均質化し、ポリエチレンを基材とする 5-7 wt% の試料を作製し 0.5-6 THz の範囲でスペクトル測定を行い、繊維判別に有効なスペクトル情報を見出した。しかし、識別感度が不十分であることから、繊維を切断するプロセスを用いて 0.1-0.2 mm の長さで切断したセルロース系繊維を試料とし、2-12 THz の範囲まで周波数領域を拡大することにより、繊維のスペクトル情報の精度を向上できることを、以下の文献に示すように実験により確認した。

1) Identification of fabric fibers and their blending ratio by terahertz spectroscopy, T. Kurabayashi, T. Inoue, H. Iguchi, S. Yodokawa, T. Ando, S. Kosaka, *Proc. 40<sup>th</sup> Int. Conf. Infrared, Millimeter and Terahertz Waves*, MS-3134082, (2015).

### 2. 研究の目的

本研究はテラヘルツ分光法を用い、衣服等の原料となる繊維種に対して、これまで識別が困難であった同族繊維に関する識別方法を開発し、近年の偽装表示問題に対応可能な信頼性の高い品質表示の鑑別法を確立することを目的とする。これまでの研究では繊維試料をテラヘルツ分光分析する際に、繊維を粉碎し均質化する必要があったが、この均質化プロセスが繊維構造を破壊することが実験により明らかとなった。この結果を受け、繊維の断面形状を維持して切断した試料を用いることにより、繊維に内在する高次構造を破壊することなく分析できることを確認した。この手法を用いればテラヘルツ分光分析によって各種繊維ポリマーを形成する分子間結合や、結晶構造に対応した格子振動を検出でき新たな繊維種の識別方法の創出が可能となる。

### 3. 研究の方法

我々はこれまでセルロース系の再生繊維および植物繊維(綿)を主な分析対象とし、テラヘルツ分光分析法を用いて繊維に内在する水素結合、分子間結合、および結晶構造に対応した振動のエネルギー状態を検出し、新たな繊維種の識別方法を探索してきた。これまでの手法は、各種繊維種を 77K にて凍結粉碎し、粉末化した試料を秤量し、ポリエチレン微粉末と混合して圧粉することにより 5-7 wt% の分析用ペレットを形成し、各種繊維種のスペクトルデータをデータベース化し、未知の試料のスペクトルをデータベースと比較することで新規な識別法を見出すというものであった。しかし、この方法では試料として綿を用いた場合に、凍結粉碎プロセスの程度(時間、粉碎周波数、回数など)により、繊維中に含有されるセルロース微結晶の状態が変化し、安定したスペクトルが得られないという問題があることが明らかとなった。このため、凍結粉碎に代わるプロセスとしてマイクロトームを用い、繊維試料を繊維の断面形状を維持した状態で切断するプロセスを採用し、綿の場合は 0.1-0.2 mm の長さで切断したものを試料として用いると、結晶セルロースのスペクトルが最も明確に得られることが最近になって確認された(上記参考文献 1) および 2) に記載)。本研究ではまず始めに、この繊維の切断工程を採用し、天然繊維、再生繊維、および合成繊維の各種繊維種にスペクトルデータを取得し、これらを解析して得られたデータ群をデータベースとして蓄積する。

被検査繊維の識別方法は、被検査繊維のスペクトルから得られた解析データと前記データベースのデータ群との一致性を指標として解析を行う。被検査繊維が 2 種類以上の繊維種が混合される場合は、データ群との統計的解析により被検査繊維の混紡率(混合率)を識別する。スペクトルデータの解析手段としては、多変量解析を用いる。これらの解析手法は可視・赤外分光分析では比較的広く用いられているが、テラヘルツ分光分析では用いられた例は少ない。ただし、テラヘルツ分光分析ではポリエチレンペレット中に 5-7 wt% で含有された繊維試料による電磁波の散乱が生じ、この散乱の度合は周波数が高い程増加するため、スペクトルが周波数の増加につれて右肩下がりになる傾向があった。このため、テラヘルツ分光分析ではこの散乱による特性を補正し多変量解析を行う必要があり、1 次微分スペクトルや 2 次微分スペクトルを解析することによりこの問題に対処する。

### 4. 研究成果

本研究はテラヘルツ分光法を用い、これまで識別が困難であった同族繊維に関する識別方法を目指し、セルロース系繊維と絹繊維中の結晶構造に特有の吸収スペクトルの存在を見出し、特定周波数帯域における微分スペクトル強度を多変量解析(主成分分析)することにより、以下の事項を新たに見出した。

各種繊維に内在する分子間結合に対応したテラヘルツ吸収スペクトルが 2~10 THz に現れるこ

とを実験により確認し、分光分析に必要な繊維の粉末化プロセスによる分子間結合の欠陥発生の状況を各試料の微分スペクトルを用いることで定量的に評価した。これにより、繊維の凍結粉碎による粉末化プロセスにおける欠陥発生の度合いが定量化され、凍結粉碎に代わり繊維をマイクロトームで裁断する方法を用いることで、ほぼ無欠陥状態でスペクトルの定量分析が実現できることを見出した。この方法を用い、分光分析における誤差関数を最小にする透過率である約40%になるよう試料濃度を調整し、透過スペクトルの多変量解析（主成分分析）により定量評価し、コットンと再生セルロース繊維の混合試料について、その混合率が数%以内の精度で測定可能であることが示された。図1に示すのはマイクロトームで0.2 mmにカットしたコットンとリヨセルを混合し作製した試料のテラヘルツ微分スペクトル測定結果である。混合割合に応じて振幅強度がほぼ線形に変化していることが確認できる。4.5-5.5 THz付近の微分スペクトルを多変量解析した結果が図2である。これより、本研究で確立した分析手法によって決定係

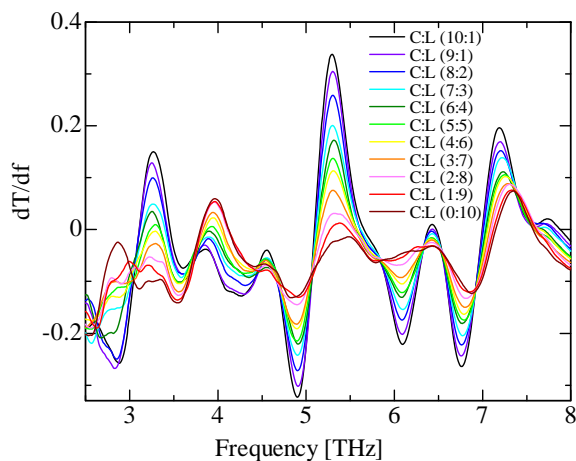


図1 コットンとリヨセル混合物のテラヘルツ微分スペクトル

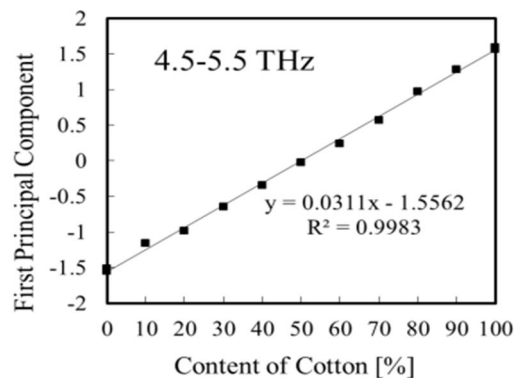


図2 図1の微分スペクトル(4.5-5.5 THz)の多変量解析による定量分析

図3および図4は、同様の手法を同じ再生セルロースであるリヨセルとモダールの混合物、およびキュブラとモダールの混合物に適用した場合の多変量解析結果を表している。両者ともに高い線形性が実現されることから、高精度の定量性が確保されていることがわかる。

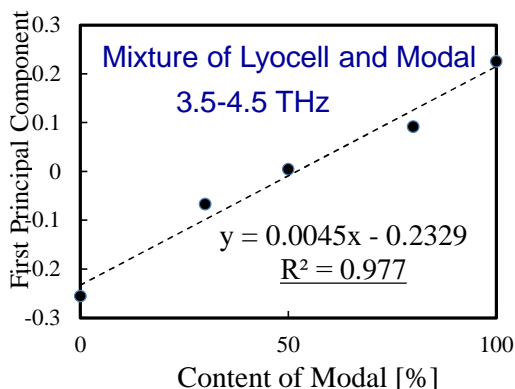


図3 リヨセルとモダール混合物の微分スペクトルの多変量解析

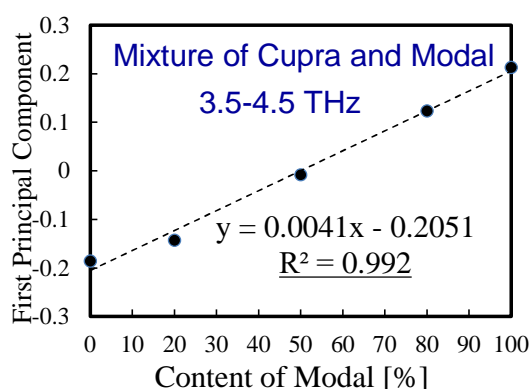


図4 キュブラとモダール混合物の微分スペクトルの多変量解析

上記方法を応用し、セルロース系繊維中およびシルク繊維中に意図的に生じさせた結晶欠陥密度を高精度に定量測定できることを明らかにした。マイクロトームによるカットした試料はほぼ無欠陥とみなせることを本研究によって確認したので、凍結粉碎時間をパラメータとしたコットンを用いた試料を作製し、その微分スペクトルを測定した。図5に示すように、凍結粉碎の時間増加に伴って、4.5-5.5 THzのpeak-to-peakの振幅強度が減衰していることがわかる。この帯域に生じる吸収は5.1 THzに中心周波数を持つテラヘルツ吸収に由来しており、セルロース繊維中のセルロースI型結晶の吸収により生じることが本研究によって明らかにされている。図5に示すように、セルロースI型結晶は凍結粉碎時間の増加によってその機械的損傷割合が増加するため、peak-to-peakの振幅強度が減衰しているものと結論した。この4.5-5.5 THzのpeak-to-peakの振幅強度の凍結粉碎時間依存性をグラフ化したものが図6である。マイクロトームによる

0.2 mm カット試料で得られるスペクトルをmilling time 0 min.と仮定し、0 min.のpeak-to-peakの値で規格化した結果、図6の縦軸はセルロース繊維中のセルロースI型結晶の結晶度合いを表しているものと考えられる。

同様の傾向はシルク繊維における7.4 THzの吸収ピーブでも確認されている。本研究によって繊維中の欠陥密度定量化が可能となり、様々な加工工程における繊維の劣化に関する新たな分析手法として、幅広い分野における有効性が期待されるものとなった。

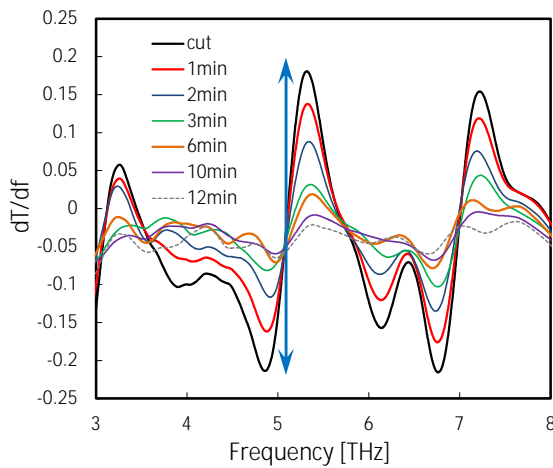


図5 セルロース繊維の微分スペクトルの凍結粉砕時間依存性

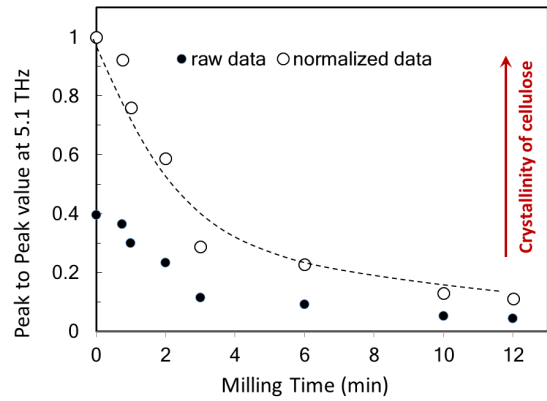


図6 peak-to-peak 振幅強度の粉砕時間依存性

絹繊維を各種繭（9種：家蚕種4種、野蚕種5種）から採取し、2～16 THz帯の吸収スペクトルを主成分分析することによって、家蚕種と野蚕種で識別できることを確認した。家蚕種と野蚕種におけるテラヘルツスペクトルの違いが、絹を構成するフィブロイン結晶の構造的違いに依存する可能性を見出した。

④ 各種繭によって糸繰り可能な品種と不可能な品種があることがわかり、糸繰り可能な家蚕種については、これまでの分析のように繊維を粉砕や切断することなく、一列に配列した糸の状態のままテラヘルツ偏光分光分析を行うことによって、絹特有のスペクトルが非破壊で観測できることが分かった。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 主濱 勇人、倉林 徹、淀川 信一、高坂 諭、越高 潤哉	4. 巻 67
2. 論文標題 テラヘルツ波帯スペクトルの多変量解析による糖の識別	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 BUNSEKI KAGAKU	6. 最初と最後の頁 565-569
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 秋山 涼介、倉林 徹、淀川 信一	4. 巻 J101-C
2. 論文標題 光学的手法による固体プラズマ材料の物性測定に関する研究	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 電子情報通信学会論文誌 C	6. 最初と最後の頁 498-505
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 増山 俊輔、淀川 信一、越高 潤哉、兎山 祥平、倉林 徹	4. 巻 27
2. 論文標題 テラヘルツ分光分析による絹繊維種識別に関する研究	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 日本シルク学会誌	6. 最初と最後の頁 71-78
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Toru Kurabayashi, Hayato Shuhama, Shinichi Yodokawa, Satoru Kosaka	4. 巻 80
2. 論文標題 Identification of cellulosic fibers and determination of their blend ratio	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Infrared Physics & Technology	6. 最初と最後の頁 153-157
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.infrared.2016.11.017	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 -

1. 著者名 Arata Yasuda, Toru Kurabayashi, Ken Suto, Jun-ichi Nishizawa	4. 巻 17
2. 論文標題 Properties of Lead Telluride Mid-Infrared Imaging Devices of Focal Plane Arrays	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Nanoscience and Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 1-4
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1166/jnn.2017.13975	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14件(うち招待講演 3件/うち国際学会 4件)

1. 発表者名 増山 俊輔、倉林 徹、淀川 信一、越高 潤哉
2. 発表標題 テラヘルツ分光分析による絹繊維種識別に関する研究
3. 学会等名 日本シルク学会 研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 清水 陽人、倉林 徹、淀川 信一、越高 潤哉、高坂 諭
2. 発表標題 電磁波を用いた生体関連物質の検出向上に関する研究
3. 学会等名 応用物理学会東北支部 第73回学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Toru Kurabayashi, Shunsuke Masuyama, Shinichi Yodokawa
2. 発表標題 An Effective Application of THz Spectroscopy for Identifying Fabric Fibers and Their Quality Evaluation
3. 学会等名 2018 43rd International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 主濱 勇人、倉林 徹、淀川 信一、高坂 諭
2. 発表標題 テラヘルツ波帯スペクトルの多変量解析による物質識別に関する研究
3. 学会等名 日本分析化学会 第66回、葛飾
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 主濱 勇人、倉林 徹、淀川 信一、高坂 諭
2. 発表標題 テラヘルツ波帯スペクトルの多変量解析による物質識別
3. 学会等名 応用物理学会東北支部大会、秋田
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 増山 俊輔、倉林 徹、淀川 信一、高坂 諭
2. 発表標題 テラヘルツ分光分析による繊維種識別に関する研究
3. 学会等名 日本シルク学会、筑波
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 郷津 世奈、塚本 啓介、石澤 広明、児山 祥平、Rentselk MYDAGMAA、倉林 徹、主濱 勇人、増山 俊輔
2. 発表標題 ラマン分光法によるカシミア繊維表面の化学変化に関する研究
3. 学会等名 繊維学会秋季大会、宮崎
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 児山 祥平、石澤 広明、倉林 徹、主濱 勇人、増山 俊輔
2. 発表標題 繊維の試料形状によるTHzスペクトルへの影響
3. 学会等名 繊維学会秋季大会、宮崎
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 塚本 啓介、郷津 世奈、児山 祥平、石澤 広明、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 繊維学会秋季大会、宮崎
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Toru. Kurabayashi, Koya. Suzuki, Yoshinori. Aoki, Shinichi. Yodokawa
2. 発表標題 THz Reflection Spectroscopy on Biological Solutions using Impedance-matched Dielectric Layer at the Interface
3. 学会等名 The 8th International Symposium on Surface Science, Tsukuba, Japan (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Toru Kurabayashi
2. 発表標題 An Effective Application of Terahertz Spectroscopy for Identifying Fabric Fibers
3. 学会等名 2017 EMN Meeting on Terahertz, Hawaii, USA (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年



1. 発表者名 主濱勇人, 倉林徹, 淀川信一, 高坂諭
2. 発表標題 テラヘルツ波帯スペクトルの多変量解析による物質識別に関する研究
3. 学会等名 日本分析化学会第65年会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 倉林 徹
2. 発表標題 テラヘルツ帯電磁波を用いた応用研究について
3. 学会等名 平成28年度 信州大学THz研究会 (招待講演)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Toru Kurabayashi, Hayato Shuhama, Shunsuke Masuyama, Shinichi Yodokawa
2. 発表標題 Terahertz Spectroscopy for Textile Fibers
3. 学会等名 BIT's 5th Annual Conference of AnalytiX-2017 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>秋田大学研究者総覧  <a href="http://akitainfo.akita-u.ac.jp/html/10000091_ja.html">akitainfo.akita-u.ac.jp/html/10000091_ja.html</a>          倉林研究室-秋田大学 電気電子工学コース  <a href="http://www.ee.akita-u.ac.jp/~kairo">www.ee.akita-u.ac.jp/~kairo</a></p>
--

## 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
研究 分 担 者	淀川 信一  (Yodokawa Shinichi)  (90282160)	秋田大学・理工学研究科・講師       (11401)	