

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 21 日現在

機関番号：11401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23650459

研究課題名（和文） テラヘルツ分光分析による新規な繊維鑑別法の創出

研究課題名（英文） Development of novel identification method for textile fibers by Terahertz spectroscopy

研究代表者

倉林 徹 (KURABAYASHI TORU)

秋田大学・工学資源学研究科・教授

研究者番号：90195537

研究成果の概要（和文）：本研究はテラヘルツ分光法を用いた繊維の識別方法を開発し、新規かつ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している。本研究で着目したのは、これら繊維は分子量の大きな有機物で構成されており、高分子材料の骨格振動やねじれ振動に加え、水素結合、分子間相互作用や結晶の格子振動などの低エネルギーの振動を用い繊維の種類を識別する方法である。本研究で用いたテラヘルツ分光器は、GaP 結晶中での近赤外光の差周波発生によるものであり、発生するテラヘルツ波は広帯域性(0.5~6.2THz)と高出力性を合わせ持つ。各種繊維試料は、凍結粉碎により微粉末化した後にポリエチレン粉末と混合しペレットを形成し測定を行うことによって定量的分析を実現した。特に、本年度はセルロース由来の繊維識別に着目した。綿は結晶化したセルロースをその主成分としており、結晶化したセルロースに起因した吸収ピーク(2.1、3.2、4.3 および 5.2 THz)が観察された。これに対し、セルロースを化学的に分解せずに精製するリヨセルプロセスによって形成されるテンセル（商標）では、2.2、3.2、4.5 および 5.5 THz に比較的ブロードな吸収ピークが観測された。また、化学的反応を伴って形成される銅アンモニア法レーヨンであるキュプラ（商標）やブナパルプからつくられるポリノジックであるモダール（商標）では 4-6 THz の広範囲においてなだらかな吸収が観測された。本研究の成果によって、同様の成分からなる繊維種であっても、その分子間結合状態や結晶構造の違いを高感度に検出でき、これが繊維種識別に有効な方法であることが示された。

研究成果の概要（英文）： We developed a novel differentiation technique for most textile fibers using terahertz (THz) transmittance spectroscopy. As demonstrations, several kinds of plant-derived fibers, animal fibers, and artificial fibers were milled at 77K, and were examined by THz spectroscopy in the range from 0.5 to 10 THz. Absorption spectra of a majority of textile fibers are distinguishable by THz spectroscopy, even for fibers in the same category or species. The advantage of this technique is its sensitivity to the structural differences of the fibers, even if they consist largely of the same components. As an example, the THz spectra of cellulosic fibers in the category of plant-derived fibers and regenerated cellulose fibers showed an identifiable character.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,500,000	750,000	3,250,000

研究分野：総合領域

科研費の分科・細目：生活科学・衣生活

キーワード：テラヘルツ分光分析、品質管理、分析科学、

### 1. 研究開始当初の背景

天然繊維の中で獣毛に分類される山羊毛や羊毛などは種類や品質によって大きな価格差を生じる。このため、カシミヤ（山羊毛の一種）などの高級獣毛に、識別が困難な安価な獣毛を混入するなど、不当表示が社会問題となっている。現在は細かく裁断した獣毛繊維を熟練者が顕微鏡下で観察し、繊維の形態と数を数える方法が用いられ、多くの時間と人手を要している。我々はこれまで、テラヘルツ分光法を用いた数種の繊維の分析を試み、繊維を凍結粉砕によって均質化し、所定濃度でポリエチレンを基材とする測定試料を作製し、0.5-6 THz の範囲に繊維判別に有効と思われるスペクトル情報を見出した。この技術を各種繊維に適用し、得られた各種繊維のテラヘルツスペクトルデータを数学的に処理することによって、新規な繊維判別法を実現できるとの着想に至った。

### 2. 研究の目的

本研究はテラヘルツ分光法を用いた衣服等の原料となる繊維の識別方法を開発し、新規かつ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。対象となる繊維種は植物由来および獣毛に代表される天然繊維と、再生繊維および合成繊維である。これら繊維は分子量の大きな有機物で構成されており、有機物中の水素結合、分子間結合や結晶構造の格子振動、巨大分子の骨格振動やねじれ振動など、テラヘルツ波領域のエネルギーの振動を検出することによって、繊維種の識別が可能となる。多変量解析の手法によって得られた各種繊維のテラヘルツスペクトルを数値解析し、繊維種判別手法を確立する。

### 3. 研究の方法

各種天然繊維、再生繊維および合成繊維を凍結粉砕し、濃度をパラメータとする測定試

料のテラヘルツ分光分析を行い、繊維のテラヘルツスペクトルデータベースを構築する。各種繊維のテラヘルツスペクトルを主成分回帰法やクラスター分析等の多変量解析を用い、数学的プロセスによって繊維種を判別する手法を確立する。この手法を未知の繊維種識別に適用するなど、繊維検査協会などと協力し本研究成果の有効性を検証する。

#### (1) 繊維試料の凍結粉砕

測定試料として用いる繊維種は、  
再生繊維：レーヨン、キュプラ、モダール、テンセルなど  
植物由来繊維：綿、ヘンプ、リネン、ラミー、サイザルなど  
動物繊維：カシミヤ（山羊毛）、ヤク（牛毛）、メリノ（羊毛）、キャメル系、シルクなど  
これらの各試料に対し、既存の凍結粉砕機を用い、光学顕微鏡観察や走査型電子顕微鏡観察によって、各種試料がテラヘルツ波長以下のサイズ(30 $\mu$ m以下)に粉砕される条件を見出す。

#### (2) 各種試料のテラヘルツ分光分析

凍結粉砕によって得た各種繊維試料を真空中 40-60 $^{\circ}$ Cにて充分乾燥した後、試料粉末を秤量し、ポリエチレン微粉末と混合して圧粉し、所定濃度のテラヘルツ分光分析用ペレット(厚み 1mm)を形成する。ペレットの基材となるポリエチレンはテラヘルツ分光分析(0.5-7THz)において充分な透過性を有する。経験的にペレット中の試料濃度はポリエチレンに対し 5-10wt%が適しているが、本研究では 1-20wt%程度の範囲の各種濃度テラヘルツスペクトルを各種繊維試料について測定する。

#### (3) スペクトル情報の多変量解析

各種繊維の濃度依存性に関するテラヘルツスペクトル数値データを、多変量解析の手法を用い、未知の繊維成分をテラヘルツ分光分析しデータ解析することによって、繊維種が

どのグループに近いかを判別する手法を見出し、新規の繊維種判別手法を創出する。

#### 4. 研究成果

テラヘルツ分光分析法を用いて各種繊維のスペクトル分析を実施し、各種繊維に特有のスペクトルがテラヘルツ領域に発現することを確認した。分析にあたって、繊維試料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所定濃度の繊維種の測定試料を作製し、0.5-6 THzの範囲でテラヘルツ分光分析を行うことで、繊維判別に有効と思われるスペクトル情報を見出した。

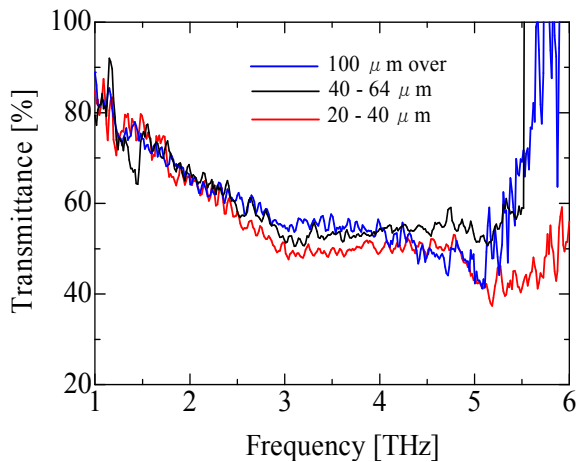


図1 綿のテラヘルツスペクトルにおける粉砕した試料の粒径依存性 (Cotton 6wt%)

分析対象となった試料は、不当表示で問題となっている、カシミア原毛とその類似の獣毛（ヤクやメリノ種）の識別に関する研究と、セルロース系天然繊維とセルロース系再生繊維にセルロース結晶構造識別に関する研究である。

本研究によって、これまでの分光法で見過ぎてきた高分子の水素結合、分子間結合や内在する結晶構造の格子振動、分子内骨格振動などの低エネルギー振動を検出し、繊維を構成するポリマー高分子の結合状態の検出や、加工工程によって生じる繊維中に内在する微結晶の構造変化の検出を可能になったものと考えられる。例えば、獣毛の主成分はケラチンタンパク質で構成される紡錘型細胞（コルテックス）であり、直径数μm、長さ100μm程度の細胞群が規則的に配列している。テラヘルツ分光分析では、コルテックス構造間の相互結合に起因した、比較的マクロな構造の

結合モードを検出し、獣毛種別による違いが検出されたものと考えられる。

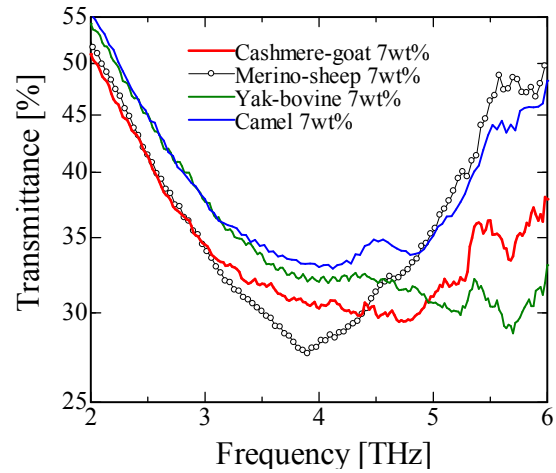


図2 各種獣毛のテラヘルツスペクトル

またセルロース由来の植物性繊維や再生繊維においては、繊維種固有のセルロース結晶の振動モードが検出されたものと考えられる。これによって、従来分析が困難とされた、同種の繊維種であっても、テラヘルツ分光分析を用いれば、繊維種識別が可能であることが示された。

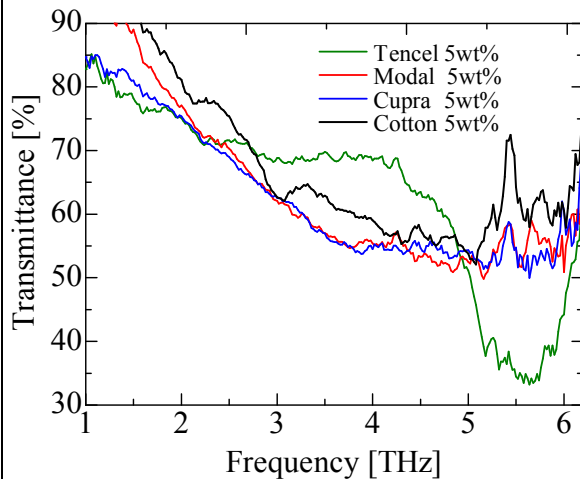


図3 各種再生セルロース繊維のテラヘルツスペクトルとcottonのスペクトルの比較

本研究によって、定性的ではあるが新規な繊維判別法の可能性が示された。今後は、各種繊維のテラヘルツスペクトルを主成分回帰法やクラスター分析等の多変量解析を用い、数学的プロセスによって繊維種を識別する手法の確立を目指す。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

(1) T. Kurabayashi, K. Suzuki, S. Yodokawa, S. Kosaka, K. Ando, "Identification of Cellulosic Fiber by Terahertz Spectroscopy", 37<sup>th</sup> International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, Conference paper, Thr-Pos-63, pp.1-2 (2012) (査読有)

(2) T. Kurabayashi, S. Yodokawa, S. Kosaka, "Terahertz Imaging through paint layes", 37<sup>th</sup> International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, Conference paper, Fri-A-5-5, pp.1-2 (2012) (査読有)

(3) 淀川信一, 小武内哲雄, 倉林徹, 固体プラズマ材料を利用した表面波線路の 526 GHz サブミリ波帯非可逆伝搬特性, 電気学会論文誌 A, IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials, Vol. 132, No. 9, pp.716-721, 2012 (査読有)

[学会発表] (計2件)

(1) T. Kurabayashi, "Identification of Cellulosic Fiber by Terahertz Spectroscopy", 37<sup>th</sup> International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, Conference, Wollongong, Australia, 2012年9月27日

(2) T. Kurabayashi, "Terahertz Imaging through paint layes", 37<sup>th</sup> International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, Conference, Wollongong, Australia, 2012年9月28日

[その他]

ホームページ等

<http://www.ee.akita-u.ac.jp/DEEE/>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

倉林 徹 (KURABAYASHI TORU)

秋田大学・工学資源学研究所・教授

研究者番号 : 90195537