

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25350068

研究課題名(和文) テラヘルツ分光分析による同族繊維識別に関する応用研究

研究課題名(英文) Identification of Fabric Fibers and Their Blending Ratio by Terahertz Spectroscopy

研究代表者

倉林 徹 (Kurabayashi, Toru)

秋田大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90195537

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000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、衣服等の原料となる繊維種において、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新規な鑑別法を確立することを目的とした。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を中心軸に垂直に一定の長さで切断するプロセスを採用し、得られたテラヘルツスペクトルの1次微分情報を多変量解析することによって、テラヘルツ分光分析による高い定量性を実現した。これによってこれまで困難とされた同族繊維(分子構造や成分がほとんど同じ繊維種)の新規な識別方法としての応用の可能性を見出した。

研究成果の概要(英文)：We demonstrated the method for an identification of fabric fibers and their blending ratio by THz spectroscopy. The key component of this method was the sample preparation by cutting at a length of about 0.2 mm to achieve a sensitive spectroscopy of high-order structure of fibers such as crystallographic structure of cellulose. The next was the spectral analysis by multiple classification analysis after the first derivation of the spectra to achieve a quantitative assay of the blending ratio of the same species. As we demonstrated, this method enables to analyze the blending ratio of fabric fibers with considerable accuracy, even when the constituent materials are not distinguishable by traditional analytical method, since we can measure the degree of crystallographic structure of the species, or the inter-species differences of the materials.

研究分野：電磁波工学

キーワード：テラヘルツ分光分析 繊維種識別

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、カシミア(山羊毛の一種)などの高級獣毛に、識別困難で安価な同族繊維の獣毛を混入するなど、不当表示が社会問題となっている。また、セルロース系の再生繊維においても付加価値の高い再生繊維の不当表示が発生しており、識別困難な同族繊維に対する信頼性の高い識別方法が研究されてきた。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主に用いられ、多くの時間と人手を要している。

我々はこれまで、世界に先駆けて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い、繊維判別に有効と思われるスペクトル情報を見出した。具体的には不当表示で問題となっているカシミア原毛と、カシミアに類似の獣毛(ヤクやメリノ種)の識別に関する研究¹⁾と、原料レベルでのセルロース系天然繊維や再生繊維に関するセルロース結晶構造も識別に関する研究²⁾である。

- 1) T. Kurabayashi et al., Identification of Textile Fiber by Terahertz Spectroscopy, 35th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, Conference paper, 978-1-4244-6656/10/\$26.00 ©2010 IEEE, Mo-P.27, pp.1-2, Rome, Italy, Sept. 5-10 (2010)
- 2) T. Kurabayashi et al., Identification of Cellulosic Fiber by Terahertz Spectroscopy, 37th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, Conference paper (to be published), Thr-Pos-63, pp.1-2, Wollongong, Australia, Sept. 23-28 (2012)

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おいて、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すべく、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近年その偽装表示が問題化しつつある天然繊維、再生繊維および合成繊維である。これら繊維はすべて分子量の大きな有機物で構成されており、テラヘルツ分光分析によって繊維ポリマーを構成する水素結合、分子間結合、および結晶構造に対応した格子振動などのエネルギー状態を検出できることから、新たな繊維種の識別手法が可能となる。

3. 研究の方法

本研究は、衣服等の原料となる再生繊維(レーヨン、キュブラ、モダール、テンセル)、植物由来繊維(綿、ヘンプ、リネン、ラミー)、動物繊維(山羊毛、牛毛、羊毛、キャメル)を分析対象とし、テラヘルツ分光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格子振動のエネルギー状態を検出し、新たな繊維種の識別手法見出すことを目指した。各種繊維種は、77Kにて凍結式粉碎機を用い粉碎し、乾燥プロセスの後ふるいをを用い所定サイズの粒子を抽出した。この試料粉末を秤量し、ポリエチレン微粉末と混合して圧粉することにより所定濃度のテラヘルツ分光分析用ペレットを形成し、スペクトル測定を行った。

予備的な実験として、繊維に与える損傷を抑制した方法として、マイクロトームを用いた繊維のカッティングを試みたところ、凍結粉碎を用いた場合よりもはるかに綿のセルロース結晶度が高いテラヘルツスペクトルが得られることが実験により確認された。この結果を受け、平成26-27年度は計画を一部変更し、繊維種を各種再生繊維と各種植物由来繊維に限定し、繊維に与える損傷を抑制した繊維のカッティングプロセスの最適化を図った。この手法で作製した各種繊維のスペクトルデータを用い、当初の予定である多変量解析を実施した。

4. 研究成果

我々は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・定量化し、新たな繊維種の識別方法を目的とした研究を実施した。研究当初に用いた方法は、各種繊維種を液体窒素温度(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、研究を進めていくうちに、この方法では、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、繊維を中心軸に垂直に一定の長さで切断するプロセスを採用し、テラヘルツ分光分析に適した試料の均質化プロセスを構築した。

凍結粉碎した場合とマイクロームを用いて裁断長さをパラメータとした試料を用いた場合の綿繊維のテラヘルツスペクトル測定結果を図1に示した。いずれの場合も各試料はポリエチレン微粉末と6 wt%で混合しプレス機で固化し、厚さ1 mmのペレットに加工した後、スペクトル測定を行った。

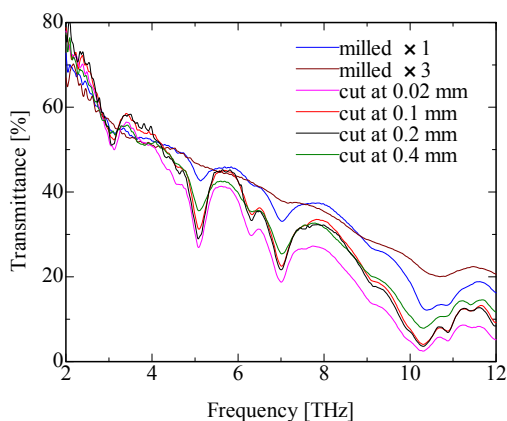


図1 加工工程による綿繊維のテラヘルツスペクトル変化

図1に示したように各スペクトルは周波数が高くなるにつれて右肩下がりとなり、また各スペクトルにレベルのシフトがみられるため、このままのスペクトルデータを解析した場合はこれらの効果が繊維識別の妨害要因になることが予測されることから定量的な分析は困難である。このため各繊維のスペクトルを1次微分することにより加算的誤差を低減し、また2次微分することにより乗算的誤差を低減し、スペクトルの多変量解析を試みた。図2に示すのは、図1の各スペクトルを1次微分し、平滑化を行った結果である。この結果より、加算的誤差が除去され、山と谷のピーク差から綿繊維では0.2 mmにカットした試料が最も適しており、従来の凍結粉

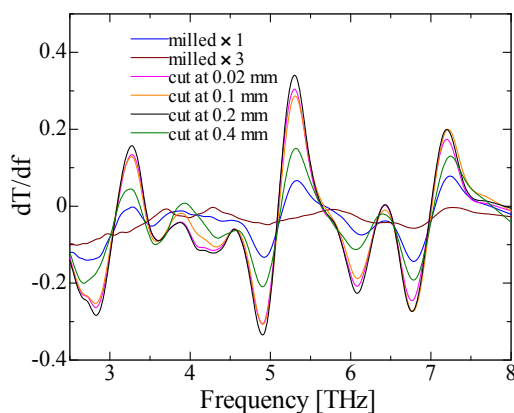


図2 一次微分した綿繊維のスペクトル

砕工程に比べてセルロース結晶に起因した5 THz前後の微分スペクトルの振幅が顕著に増大していることがわかる。

この微分スペクトルを多変量解析し、高感度定量分析の可能性を検討した。図3は綿繊維(Cotton)とセルロース系の再生繊維である。

リヨセル(Lyocel)を0.2mmの長さのカットした試料を用い、6wt%の濃度を保ちつつ10%刻みで混合した試料の一次微分テラヘルツスペクトルを示している。図中のパラメータであるC:LはCottonとLyocelの混合割合を示している。これより、各周波数帯を選択することにより、CottonとLyocelの混合割合を定量的に識別できることが可能であることが推察できる。

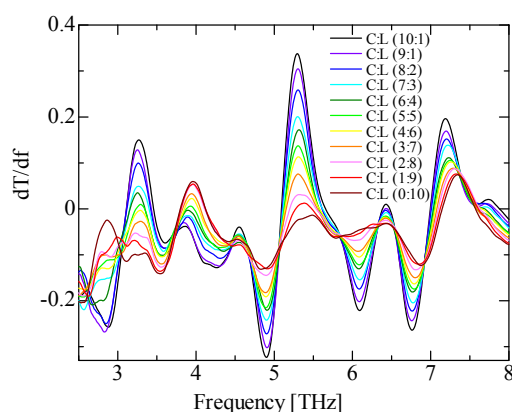
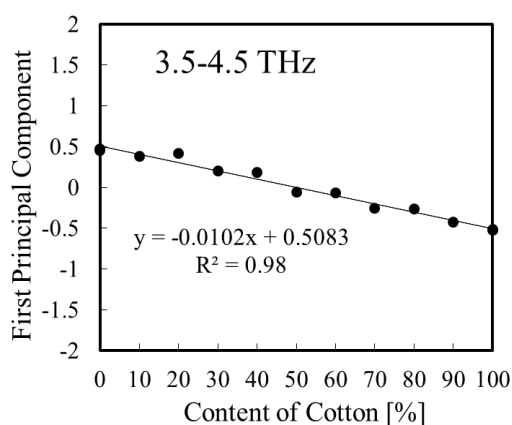


図3 CottonとLyocelの混合試料の一次微分テラヘルツスペクトル(0.2 mm カットしたものを試料として用いた場合)

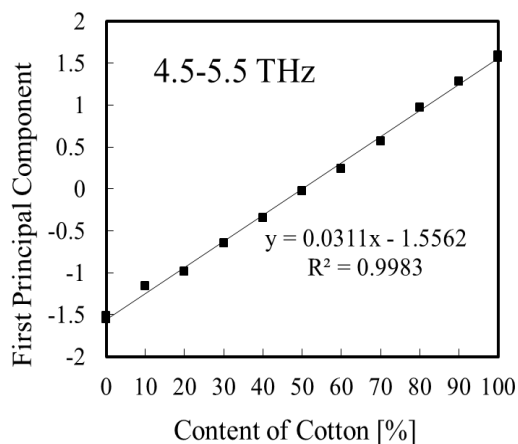
図3で得られた結果を多変量解析の一種である主成分分析を施すことによって、周波数帯の選択によってCotton含有率に対する正および負の傾きを持つ線形特性が得られた。この結果を図4(a)~(b)に示す。

CottonにはセルロースI型と呼ばれる天然セルロース結晶に起因した5 THz付近の微分スペクトルが顕著にみられることから、この領域を含む主成分分析の結果では、Cotton含有率に対する正の傾きを持つ線形性が得られた(図4(b))。また再生セルロース特有のセルロースII型結晶を反映した、4 THz付近の主成分分析の結果ではCotton含有率に対する負の傾きを持つ線形性が得られることがわかった(図4(a))。いずれの結果もCotton含有率に対する線形性は高水準に保たれており、信頼性の基準となる統計的決定係数(R^2)は、ほぼ0.980~0.998(理論的 maximum は1.0)となっており、テラヘルツ分光分析による高い定量性が初めて確認されたことから、これまで困難とされた同族繊維(分子構造や成分がほとんど同じ繊維種)の新規な識別方法としての応用の可能性を見出した。

同方法を識別が困難とされる再生繊維どうしの混合（例えばキュブラとモダール）などに適用した予備実験でも、周波数範囲を選択した多変量解析を行い、混紡率に相関を持つスペクトルパラメータを見出した。さらにこの方法は、動物繊維の混合など（例えばカシミアとヤク）にも適用可能であり、混合試料のテラヘルツスペクトルを取得し、周波数範囲を選択した多変量解析を行うことによって、これまで困難とされた繊維種の識別に広く応用できるものと思われる。



(a)



(b)

図4 図3に示した結果を周波数成分毎に主成分分析した結果

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 6件)

T. Tanno, J. Asari, S. Yodokawa, T. Kurabayashi, Terahertz spectroscopic study on order-disorder phase transition of nanodecane, *Chemical Physics*, 査読有, 461 (2015), pp.

25-28.

T. Kurabayashi, A study of surface reaction for molecular-layer controlled epitaxy of GaAs, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, 査読有, 13 (2015), pp. 357-360.

T. Tanno, S. Arnold, J. Asari, S. Yodokawa, T. Kurabayashi, Analytical method for studying terahertz vibrations in a stearic acid single crystal, *Infrared Physics & Technology*, 査読有, 67 (2014), pp. 427-431.

米田皓大, 淀川信一, 倉林 徹, 固体プラズマ薄板を挿入した導波管のサブミリ波偏向特性, *電子情報通信学会誌 C*, 査読有, J97-C, (2014), pp.511-518.

倉林 徹, 生体関連物質のテラヘルツ波分光分析法の開発, *化学工業 Vol.64, No.11*, 査読無, (2013), pp. 856-862.

高橋俊也, 淀川信一, 高坂 諭, 倉林 徹, 固体プラズマを用いた漏れ波アンテナのミリ波ビーム走査特性, *秋田大学工学資源学部研究報告(紀要)*, 査読有, 34号, (2013), pp. 21-28.

〔学会発表〕(計 7件)

T. Kurabayashi, T. Inoue, H. Iguchi, S. Yodokawa, T. Ando, S. Kosaka, Identification of fabric fibers and their blending ratio by terahertz spectroscopy, *Proc. 40th Int. Conf. Infrared, Millimeter and Terahertz Waves*, (Hong Kong, China), MS-3134082, (2015), p. 1-2.

T. Kurabayashi, K. Konishi, S. Yodokawa, S. Kosaka, Reflection spectroscopy of solutions of biological materials in millimeter wave frequency, *Proc. 40th Int. Conf. Infrared, Millimeter and Terahertz Waves*, (Hong Kong, China), WS-3133966, (2015), p. 1-2.

C. Yang, S. Suzuki, T. Kurabayashi, S. Yodokawa, S. Kosaka, Terahertz spectroscopic analysis using a metallic hole array, *Proc. 40th Int. Conf. Infrared, Millimeter and Terahertz Waves*, (Hong Kong, China), WS-3133814, (2015), p. 1-2.

A. Yasuda, T. Kurabayashi et al., Properties of PbTe mid-infrared imaging devices of focal plane arrays, *Abstract of Energy Materials Nanotechnology Meeting 2015*, (Cancun, Mexico), p. 1-2.

井口 遥, 安藤 健, 倉林 徹, テラヘルツ波による繊維鑑別, *日本繊維製品消費科学会* (2015), (長野)

S. Arnold, J. Asari, S. Yodokawa, T. Kurabayashi, T. Tanno, Polarized Terahertz Spectroscopy of B Form Stearic Acid”, *1st Asian Conference on Oleo Science*, (Sapporo, Japan), (2014), p.200.

T. Kurabayashi, S. Yodokawa, S. Kosaka, Terahertz Imaging for Nondestructive Inspection of Materials Including Conductive Microparticles, *The 38th International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves (IRMMW-THz2013)* (Mainz, Germany), We-P2-26, (2014), p.1-2.

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 2件)

名称：繊維鑑別方法
発明者：倉林 徹，安藤 健，井口 遥
権利者：秋田大学，ニッセンケン品質評価センター
種類：特許
番号：PCT/JP2015/058440
出願年月日：2015年3月
国内外の別：国際出願

名称：繊維鑑別方法
発明者：倉林 徹，安藤 健，井口 遥
権利者：秋田大学，ニッセンケン品質評価センター
種類：特許
番号：特願 2014-67321
出願年月日：2014年3月
国内外の別：国内出願

取得状況(計 1件)

名称：繊維鑑別方法および繊維鑑別装置
発明者：倉林 徹，齋藤文也，渡辺伸枝
権利者：倉林徹，渡辺伸枝
種類：特許
番号：特許 2010-071101
取得年月日：平成 26年 12月 16日
国内外の別：国内出願

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.ee.aki ta-u.ac.jp/~kairo/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

倉林 徹 (Kurabayashi Toru)

秋田大学大学院工学資源学研究科・教授
研究者番号：90195537

(2)研究分担者

淀川 信一 (Yodokawa Shinichi)

秋田大学大学院工学資源学研究科・助教
研究者番号：90282160