

研究論文

ラマン分光法による繊維混用率測定技術の開発

小林孝行*¹、村井美保*¹、村上英司*²

Development of Technologies for Quantitative Analysis of Fiber Mixtures Using Raman Spectrometry

Takayuki KOBAYASHI*¹, Miho MURAI*¹ and Eiji MURAKAMI*²Mikawa Textile Research Center*¹ Technical Support Department*²

ラマン分光法を用いた繊維製品に使用される繊維素材の新たな定性及び定量方法の開発を目的に、ポリエステル 30%、綿 70%の標準試料を調製し、それを用いて試料調製方法及びラマン分光法による計測条件、さらには定量方法を検討した。試料調製方法は高密度に繊維束をパッキングし、樹脂包埋及び研磨による平滑な断面計測が有効であった。また、標準試料の繊維混用率は、ラマンイメージングデータを基に得られる繊維断面積に各繊維の比重及び公定水分率を加味して算出した。測定範囲 300 μm ×300 μm 、測定箇所 9 回の平均値で算出したところ、従来法で測定したポリエステルの混用率 30.1%に対し、30.6%であった。

1. はじめに

従来、繊維製品の繊維素材の定性及び定量は、繊維鑑別及び繊維混用率試験と呼ばれ、主に形態観察及び種々の薬剤による溶解法により行われている。薬剤を用いる方法は、高濃度の硫酸又は塩酸、有機溶剤が用いられ、作業に高いリスクが伴う。また、綿とレーヨンなどセルロース系再生繊維、獣毛とシルクなど定量が困難な組み合わせが存在する。本研究では、これら従来法における問題の解決を図るため、ラマン分光法のマッピング測定を用いた繊維素材の定量方法の開発を目的とした。

これまで、近赤外¹⁾又は赤外分光法²⁾を用いた繊維混用率の測定手法が報告されている。しかし、近赤外分光法を用いた手法では、赤外やラマンスペクトルと異なり、限られた種類の結合由来のバンドしか観測できず、またバンド幅が広いことにより、繊維の同定、定量のための解析に時間を要する。また、赤外分光法では、レーヨンや綿などのセルロース系繊維間又は獣毛とシルクなどのたんぱく質繊維間でのスペクトルが類似しているため、近赤外同様同定、定量のための解析に課題がある。

ラマン分光法は、空間分解能が 1 μm 程度であり、同じ分光分析法の一つである赤外分光法の 10 μm よりも小さい。また、単色光を照射した際に散乱されるラマン散乱光を検出することから、試料表面を分析できるため、試料調製が比較的容易である。また、赤外分光法が、極性結合に強い活性があるのに対し、ラマン分光法では、対称性の高い非極性結合に活性が強く、セルロース系

繊維間やたんぱく質系繊維間でスペクトル差が大きい特徴を有している³⁾。これらラマン分光法の特徴を活用した繊維混用率測定手法の開発を目指した。

今回、ポリエステル及び綿の二者混の標準試料を調製し、本検討に用いた。ラマン分光法による繊維混用率の求め方としては、繊維断面のラマンマッピングデータから、画像解析ソフトを用いて各繊維の面積割合を算出し、各繊維の密度及び公定水分率を加味することとした。

2. 実験方法

2.1 試料

標準試料は、レギュラーポリエステルと精練加工済みの綿を標準状態の質量比約 30 対 70 で混ぜ約 10g としたワタを、株式会社京和機材製作所製のカード機を用いて調製したものをを用いた。また、カード機には十分 2 種の繊維が混合することを目的に、連続で 10 回通したものをを用いた。10 回通す際には、得られたラップの巻き取り方向と垂直方向になるようにしてカード機に挿入した。混合後試料を、溶解法である JIS L 1030-2 に従い正量混用率を確認したところ、ポリエステル 30.1%、綿 69.9%であった。

2.2 ラマン分光法測定用試料の調製

断面測定用の試料は、標準試料を内径 1mm、外径 2mm のシリコンチューブに引き入れたものをオレフィン系熱収縮チューブに挿入し、105°C で 60 分間熱処理し、繊維方向をそろえ密に充填した棒状試料を調製した。

*¹ 三河繊維技術センター 製品開発室 *² 共同研究支援部

計測分析室 (現企画連携部 企画室)

棒状試料をエポキシ樹脂で包埋し、研磨・琢磨することでラマン測定用試料を調製した。図 1 に調製した熱処理前の棒状試料及び樹脂包埋後、研磨・琢磨したラマン測定用試料を示す。

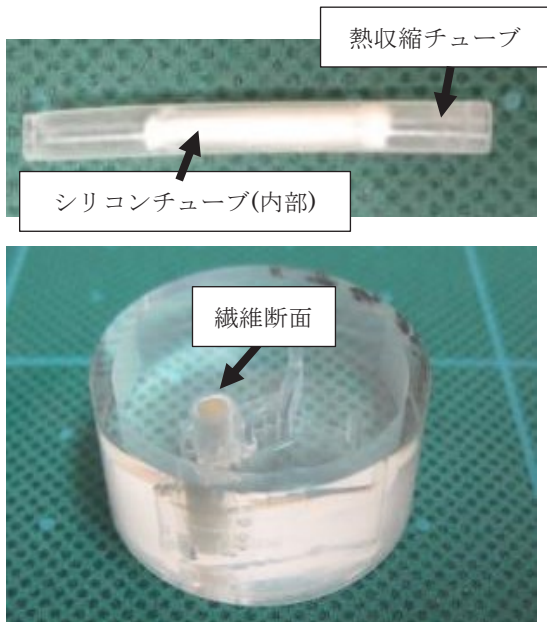


図 1 棒状試料(上)とラマン測定用試料(下)

2.3 ラマン分光法マッピング測定

ラマンマッピング測定は、日本分光株式会社製レーザラマン分光光度計 NRS-5100 を用いた。また、測定条件は、露光時間 0.3 秒、積算回数 3 回、冷機は超 532nm、スリット幅 $\phi 25\mu\text{m}$ 、アパーチャ $\phi 20\mu\text{m}$ 、レーザ強度 4.8mW とし、マッピング測定により、 $3\mu\text{m}$ ステップで縦横 101 点 \times 101 点のデータを取得した。

2.4 断面積割合及び繊維混用率の算出

得られたマッピングデータから、多変量解析により、ポリエステル、綿、エポキシ樹脂の 3 成分を分離した。多変量解析前にマッピングデータには蛍光補正処理を行った。ポリエステルと綿については、それぞれ顕微鏡観察像と比較しながら、二値化画像を得た。二値化画像から画像解析ソフト ImageJ を用いて、ポリエステル及び綿それぞれの断面積割合を算出した。繊維混用率は、得られた断面積割合を基に次の式(1)、(2)から求めた。

$$X_P = 100 A_P d_P W_P / (A_P d_P W_P + A_C d_C W_C) \quad (1)$$

$$X_C = 100 - X_P \quad (2)$$

ここで、 X 及び A 、 d 、 W はそれぞれ正量混用率及び断面積割合、比重、公定水分率を表す。また、添え字の P はポリエステル、C は綿を表す。

3. 実験結果及び考察

3.1 調製試料断面の観察

図 2 にポリエステル繊維を用いて調製した棒状試料を樹脂包埋せずスライサーで切断して得られた試料断面の電子顕微鏡画像を示す。また、図 3 に棒状試料を樹脂包埋後、研磨・琢磨することにより得られたラマン測定用試料のデジタルマイクロスコープ観察画像を示す。図 2 から、シリコンチューブにより拘束された繊維束であってもスライサーの剃刀刃で切断した断面は、数 μm の起伏が見られた。一方で、ラマン測定用試料は、デジタルマイクロスコープを用いて得られた 3D 測定結果を基に図中赤線上の粗さを解析したところ、起伏が約 $\pm 1\mu\text{m}$ の範囲に収まっており、空間分解能が約 $1\mu\text{m}$ のラマン分光法分析に適した試料であることを確認した。

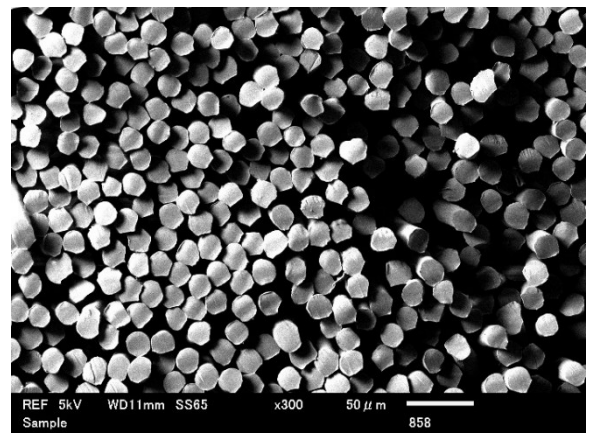


図 2 棒状試料のスライサー切断面の観察画像

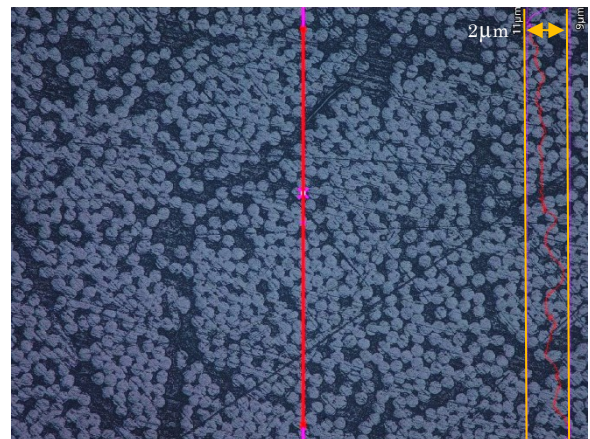


図 3 ラマン測定用試料の断面観察画像

3.2 ラマン分光法マッピング測定

図 4 に標準試料の顕微鏡観察像とラマンマッピング結果を示す。顕微鏡観察像では、識別することができないポリエステルと綿が、マッピング像では識別できることが分かった。また、ポリエステルは均一な円形の断面が

観察され、綿はルーメンも観察されており、ポリエステルと綿は、本測定条件で良好に分離されていると判断できる結果であった。

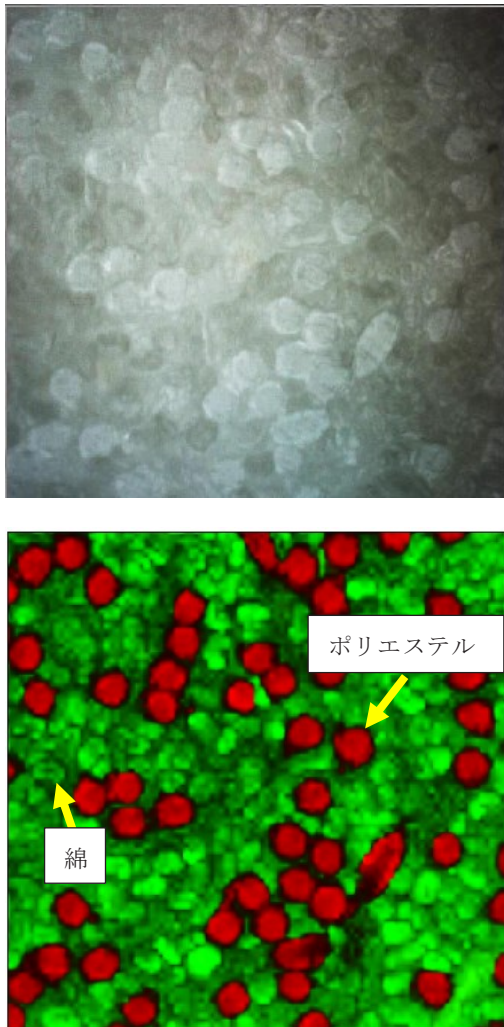


図4 標準試料の顕微鏡観察像(上)とラマンマッピング結果(下)

図5に、マッピングデータからポリエステル及び綿を抽出し二値化した画像を示す。二値化においては、測定範囲の顕微鏡観察像とラマンマッピング画像を比較することでしきい値を決定した。図5の画像から得られたポリエステル及び綿それぞれの断面積割合を用いて、式(1)、(2)により正量混用率を算出した。その結果、ポリエステル及び綿それぞれ18.8%及び81.2%であり、従来法で得られた値と11.3%の差が見られた。本検討方法の300 μm 四方の範囲では、繊維の直径を約15 μm と仮定すると、最も密に充填された場合でも500本であるため、従来法の試料量に比べ、測定繊維本数が不足していることが大きい誤差の原因と考えられる。

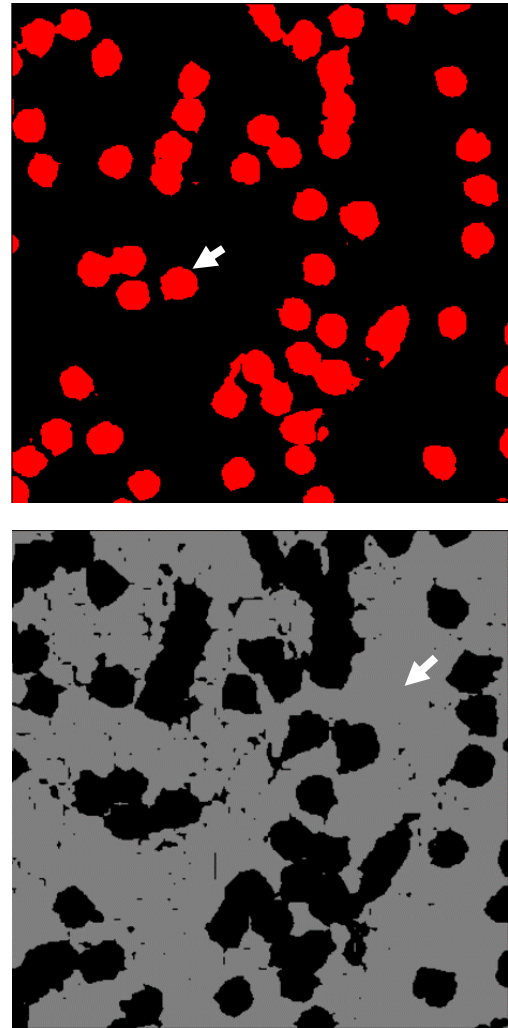


図5 ポリエステル(上)及び綿(下)の抽出画像(白色矢印が繊維抽出部)

3.3 サンプルサイズの決定

標本誤差を95%の信頼区間で1.5%以内に収めることを目標に、本検討方法の最適なサンプルサイズを決定することとし、比率の標本誤差を見積もる次の式(3)⁴⁾を用いて計算した。

$$\varepsilon = t \sqrt{\frac{N-n}{N-1} \times \frac{P(1-P)}{n}} \quad (3)$$

ここで、 N は母集団の規模、 n は標本の規模、 P は当該繊維の割合、 t は誤差の幅を表す係数、 ε は比率の標本誤差の値である。今回の計算では、母集団の規模を十分な繊維数として100,000本とし、当該繊維の割合を0.3、誤差の幅を表す係数を95%信頼区間の際の1.96を用いた。その結果、標本の規模 n が3600本の時、比率の標本誤差 ε は1.47%となった。3600本の繊維を測定するために、300 μm ×300 μm の範囲の測定を9か所

行った。測定は、棒状試料1つの内部9か所で行った。

表1に試験結果をまとめる。9か所を測定した結果、個々の値はばらつきが見られ、9回測定の標準偏差は8.3であった。ポリエステルと綿の正量混用率の平均値は30.6%となり、従来法の値である30.1%と0.5%の差であり、目標とした標本誤差1.5%以内であった。このことから、本手法は、染色加工がされていないポリエステル、綿2種混の試料に対して、実用レベルであると考えられる。

表1 棒状試料9か所の繊維混用率測定結果

	繊維混用率(%)	
	ポリエステル	綿
1	39.1	60.9
2	39.5	60.5
3	37.0	63.0
4	34.0	66.0
5	35.8	64.2
6	18.3	81.7
7	26.5	73.5
8	26.4	73.6
9	18.8	81.2
平均	30.6	69.4
標準偏差	8.3	8.3

4. 結び

本研究ではラマン分光法を用いて、酸、アルカリ、有機溶剤などの試薬を使用しない迅速な繊維混用率試験方法の開発を目指し、試料調製の最適化、計算手法の確立、サンプルサイズの検討を行った。得られた結論は、以下のとおりである。

- (1) シリコンチューブ中に繊維試料を引き込んだ棒状試料をエポキシ樹脂に包埋し、研磨・琢磨を行うことで、平坦かつ密に配した繊維断面を測定することができた。
- (2) 十分均一試においては、300 μ m四方の範囲で、9か所以上の測定をすることで、95%の信頼区間で誤差1.5%以内に収められることが分かった。
- (3) ラマンマッピング測定及びその後の多変量解析を用いた本手法は、染色加工がされていないポリエステル、綿2種混の試料に対して、実用レベルであることを示した。

文献

- 1) 高柳正夫, 白文明, 吉村季: 照明学会誌, **97**(12), 760(2013)
- 2) 三木誉史, 徳竹翔太, 石澤広明: 照明学会誌, **94**(8A), 436(2010)
- 3) Li-Ling Cho: *Forensic Science Journal*, **6**(1), 55(2007)
- 4) 統計データ利活用センター: 標本誤差の計算, <https://www.stat.go.jp/dstart/point/seminar/02/2-1-3.html>, (2024/4/24)