

研究論文

ラマン分光法による着色した布帛状試料の混用率測定技術の開発

小林孝行^{*1}、村井美保^{*1}、濱口裕昭^{*2}

Development of Technologies for Quantitative Analysis of Dyed Fabrics by Raman Spectrometry

Takayuki KOBAYASHI^{*1}, Miho MURAI^{*1} and Hiroaki HAMAGUCHI^{*2}

Mikawa Textile Research Center^{*1} Technical Support Department^{*2}

ラマン分光法を用いた着色した布帛状試料に対する新たな纖維混用率測定技術の開発を目的に、染色されたポリエステル 50%、綿 50%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測定条件を検討した。ラマン測定用の試料の調製方法は、試料を粉碎したのち錠剤化したものを樹脂包埋し、研磨・琢磨する手法が有効であった。また、標準試料の纖維混用率は、ラマンイメージングデータを得られた各纖維の断面積割合に纖維の比重及び公定水分率を加味して算出した。測定範囲 60μm × 60μm、測定箇所 7 回の平均値で算出したところ 46.8%であった。

1. はじめに

纖維混用率試験において、一般的には、高濃度の酸やアルカリ、有機溶剤が用いられており、試験結果を得るまでに多くの時間を有することや作業に伴うリスクさらには環境への負荷が懸念されている¹⁾。

著者らは、ラマン分光法による作業時間及び作業に伴うリスクの低い手法の開発を検討し、従来法による測定結果の誤差が 1%以内となる手法を開発した²⁾。しかし、開発した方法では、染色されていないポリエステル及び綿のワタを用いており、染色されていたり、布帛状であったりする試料については適用できない。

ラマン分光法は、単色光を試料に照射した際に散乱されるラマン散乱光を検出し試料表面を分析する。試料が着色していると単色光により試料表面が励起されることにより生じる蛍光に測定が妨げられる問題が生じる。また、開発した方法は、纖維を引き揃えた纖維束の断面を露出させ観察することで各纖維の割合を算出するが、試料が布帛状である場合、ワタ状まで戻す必要があるため特別な機器を必要とし、多くの時間も要するため現実的な手法ではない。

本研究では、蛍光によるラマンスペクトルの妨害の少ない励起光を検討することとした。また、布帛状試料に対してもラマン測定を定量的に行える試料の調製方法を検討した。染色された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。励起光は 532nm 及び 785nm を用いた。また、試料調製方法として、標準試料を凍結粉碎による粉末手法を検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

標準試料は、染色されたポリエステルと綿を標準状態の質量比約 50 対 50 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用いた。また、カード機には 2 種の纖維が十分に混合することを目的に、連続で 10 回通した。ポリエステルの染色は、紀和化学工業(株)製分散染料 KIWALON POLYESTER を用いて赤、青、黄の 3 色で染色した。染料濃度は、赤 0.2、1.0、5.0%o.w.f.、青 1.0%o.w.f.、黄 1.0%o.w.f.とした。浴比は 1:20、染色温度及び時間は 130°C、1 時間で、助剤には酢酸を 1.0g/L、コタニ化学工業(株)製レベロール ES-19 を 1.0g/L を用いた。染色後還元洗浄は、浴比を 1:20、温度及び時間は 80°C、15 分、加工剤としてハイドロサルファイトナトリウム及び水酸化ナトリウム、非イオン界面活性剤をそれぞれ 1g/L の濃度で用いて行った。綿は精練加工後、住友化学(株)製の反応染料 Sumifix Supra を用いて赤、青、黄の 3 色のワタを調製した。染料濃度はいずれも 1.0%o.w.f.とした。浴比は 1:30、染色温度及び時間は 60°C、1 時間で、助剤には無水芒硝を 50g/L、炭酸ナトリウムを 20g/L の濃度で用いた。

2.2 ラマン分光法測定用試料の調製

図 1 にラマン測定用試料調製方法のフロー図を示す。布帛状試料に対しては、前報²⁾で用いた試料調製方法は有効でないと考えられたため、粉碎した試料を用いることとした。また、粉碎した試料を定量的に測定するため

*1 三河繊維技術センター 製品開発室 *2 技術支援部 計測分析室

には、各繊維の粒子の粒径が均一であることが有効であると考えた。さらには、粉末化された試料をラマン測定に供するためには、測定面に粒子が密にかつ平滑な状態で露出していることが重要である。そこで、粉碎後の試料はハンドプレス機で錠剤とすることとした。

粉碎は、カード機を用いてポリエチレン及び綿のワタを混合した試料を Cole-Parmer 社製冷凍粉碎機 6770 Freezer/Mill を用いて液体窒素中で行った。粉碎条件は、検討した結果試料量 0.2g、予冷時間 10 分、処理時間 1 分、冷却時間 3 分、サイクル回数 2 回、粉碎速度 15 往復/秒とした。粉碎後の試料は日本電子(株)製電子顕微鏡 JSM-6010 PLUS/LA にて粉碎の様子を観察した。プレスによる錠剤化は、日本分光(株)製 MP-1 ミニプレス及びミクロ錠剤成形器 MT-1E 5mmφ を用いて行った。得られた錠剤を樹脂包埋用容器にクリップを用いて円周方向を容器底に対し垂直に立て、エポキシ樹脂にて包埋した。樹脂硬化後、研磨・琢磨することで、ラマン測定用試料を調製した。

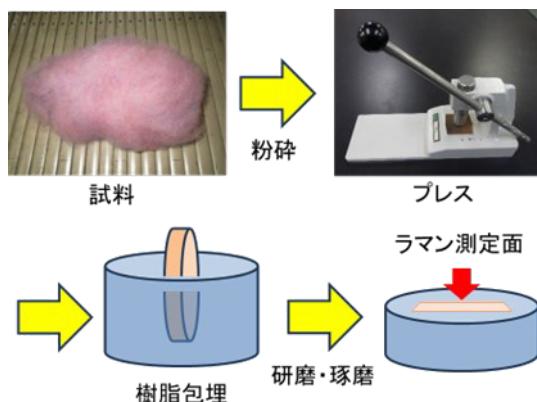


図 1 ラマン測定用試料調製方法のフロー図

2.3 ラマン分光法測定

日本分光(株)製レーザラマン分光光度計 NRS-5500 を用いて測定した。測定条件は、露光時間 0.1 から 2 秒、積算回数 1 回、励起波長 532 又は 785nm、スリット幅 $\phi 50\mu\text{m}$ 、アーチャ $\phi 40\mu\text{m}$ 、対物レンズ 100 倍、レーザ強度 11mW とし、ラマンマッピングは、測定領域は $60 \times 60\mu\text{m}$ とし測定間隔は $2\mu\text{m}$ で高速ラマンイメージングモードにて測定した。

2.4 断面積割合及び繊維混用率の算出

断面積割合及び繊維混用率の算出は、得られたマッピングデータを用いて前報に従って行った²⁾。

3. 実験結果及び考察

3.1 冷凍粉碎試料の形態観察結果

粉碎後の試料の電子顕微鏡観察像を図 2 に示す。繊維が粉碎されて、アスペクト比の小さい粒状物が多く見られた。

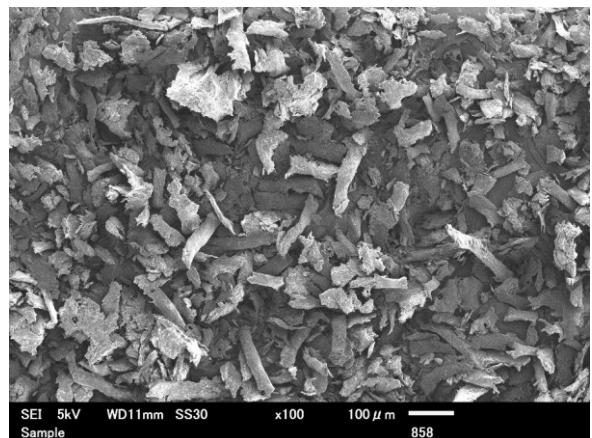


図 2 混合ワタの粉碎後の電子顕微鏡画像

3.2 各染色試料のラマンスペクトル結果

図 3 に未染色のポリエチレン及び綿の励起波長 532nm で測定したラマンスペクトルを示す。また、図 4 に同じ条件でラマン測定した染料濃度 0.2%o.w.f. で赤色に染色されたポリエチレン及び染料濃度 1.0% o.w.f. で赤色に染色された綿のラマンスペクトルを示す。532nm の励起光を用いた場合は、染色された試料については強い蛍光による阻害でポリエチレン又は綿と同定できるスペクトルは得られなかった。今回行った染色条件の範囲ではいずれも同様の結果であった。

図 5、6 に 785nm の励起光でポリエチレン及び綿を測定した結果をそれぞれ示す。励起波長を 785nm に変えることで蛍光が抑えられ、S/N 比は未染色繊維を 532nm の励起光で測定したときに劣るが、対象物のラマンスペクトルを得られた。この結果から、混用率算出に用いるマッピング測定は、励起波長 785nm で行うこととした。

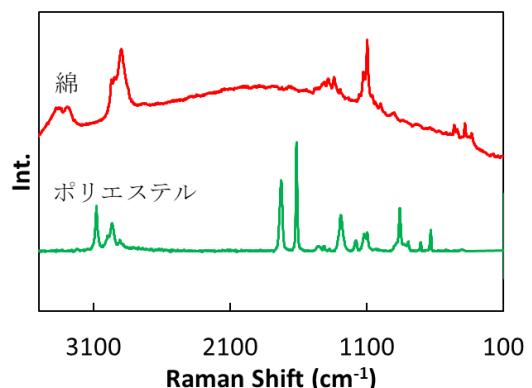


図 3 未染色試料のラマンスペクトル
露光時間 1.5 秒、励起波長 532nm

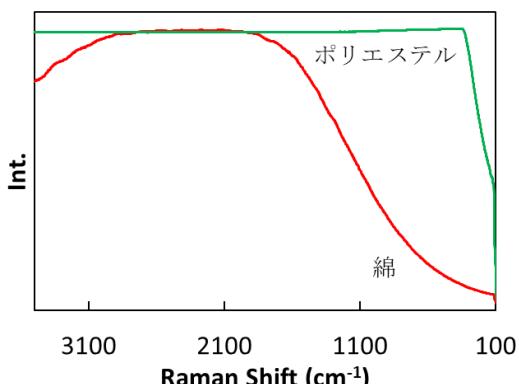


図 4 赤色に染色された試料のラマンスペクトル
露光時間 1.5 秒、励起波長 532nm

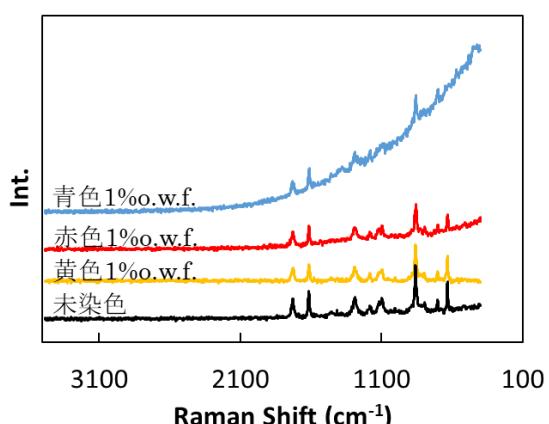


図 5 785nm レーザによるポリエステルの
ラマンスペクトル
露光時間 1.5 秒

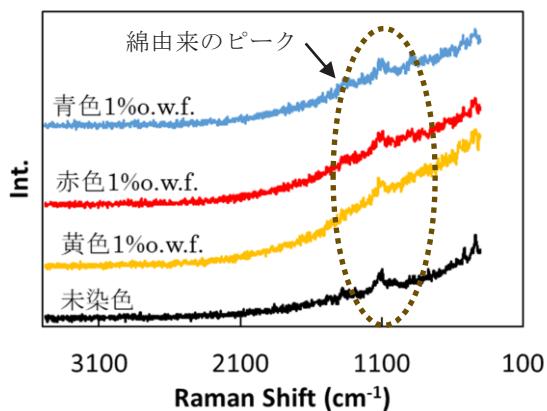


図 6 785nm レーザによる綿のラマンスペクトル
露光時間 1.5 秒

3.3 ラマンマッピング測定及び混用率の算出

図 7、8 に標準試料のレーザラマン明視野落射観察像とラマンマッピング結果をそれぞれ示す。標準試料には、ポリエステルの未染色ワタ及び赤 1.0%o.w.f.、青

1.0%o.w.f.、綿については未染色ワタ及び赤 1.0%o.w.f.、黄 1.0%o.w.f.ワタを同量ずつ混合したものを用いた。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た。ただし、前報²⁾では、繊維断面を観察し、ラマンマッピング測定したため、繊維と繊維の境界線が明確であったのに対し、粉碎試料は形状が不定形であるため繊維間の境界線が不明瞭であり、観察像を用いて繊維を抽出する際の目視による判断において誤差が生じやすいと考えられる。

図 9 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。二値化の決定及び正量混用率の算出を前報²⁾に従って行った結果、ポリエステル及び綿の正量混用率は、それぞれ 53.8% 及び 46.2% であり、仕込みの 50:50 に対し、3.8% の誤差であった。

表 1 に同様に 7 か所のラマン測定データから計算した正量混用率の値を示す。平均の値と仕込みとの誤差は 3.2% であった。品質表示規定³⁾における許容誤差は、100% 表示以外では ±4% 又は ±5% であるため、この範囲に収まる結果であり、実用レベルであると考えられる。

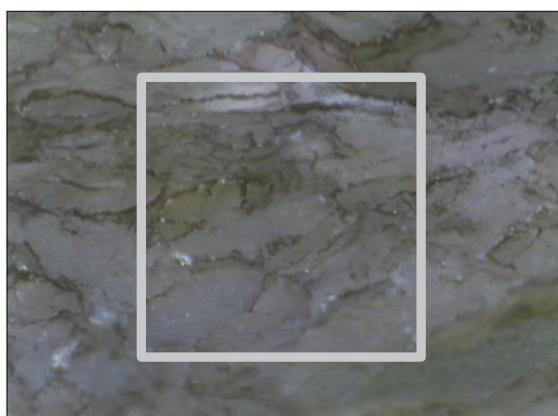


図 7 ラマンマッピング測定箇所の観察像
枠線内がマッピング測定範囲

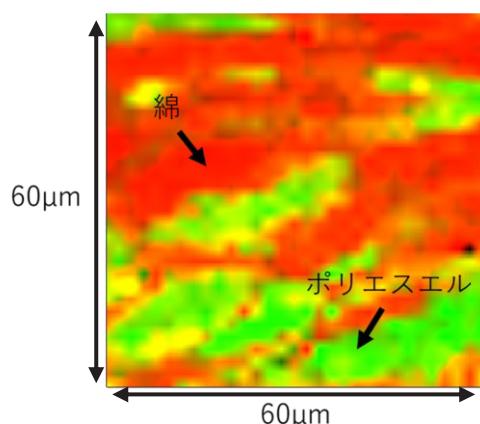


図 8 ラマンマッピング結果

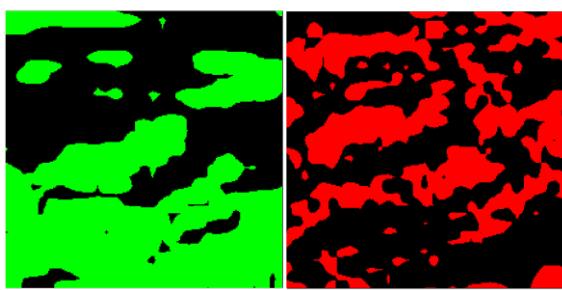


図9 ポリエチル(左)及び綿(右)の抽出画像

表1 繊維混用率測定結果

	正量混用率(%)	
	ポリエチル	綿
1	35.6	64.4
2	48.8	51.2
3	53.6	46.4
4	48.9	51.1
5	49.5	50.5
6	37.7	62.3
7	53.8	46.2
平均	46.8	53.2
標準偏差	7.3	

4. 結び

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、試料調製方法及びラマン測定方法を検討した。前報²⁾では未染色のポリエチル綿混のワタ状試料に対する手法を検討したが、本研究では、着色試料及び反毛品などの不定形試料への適用方法を検討した。得られた結論は、以下のとおりである。

- (1) 試料調製方法として、冷凍粉碎機による粉碎及びハンドプレスによる錠剤化が平坦かつ密に配した繊維面を露出するのに有効であった。
- (2) ラマン測定において、785nmの励起波長を用いることが、1%o.w.f.の染色濃度で染色された試料からの蛍光を抑制するのに有効であった。
- (3) 60μm 四方のマッピング範囲の測定を 7 か所行った結果、仕込みの正量混用率と平均値の差は 3.2%となり、染色されたポリエチル綿 2 種混試料に対し実用レベルであった。

文献

- 1) 三木誉史、徳竹翔太、石澤広明: 照明学会誌, **94**(8A), 436(2010)
- 2) 小林孝行、村井美保、村上英司: あいち産業科学技術総合センター研究報告, **13**, 110(2024)
- 3) 消費者庁: 繊維製品品質表示規程, https://www.caa.go.jp/policies/policy/representation/household_goods/law/law_04.html#B05 (2025/4/16)