布地に含まれる水の近赤外吸収スペクトルと定量

石井 大介^a・吉村 季織^b・高柳 正夫^{b*}

^a東京農工大学農学部

^b東京農工大学大学院共生科学技術研究院

^{a,b}東京都府中市幸町 3-5-8 (〒183-8509)

(2006年 9 月21日 受理)

Near-infrared Absorption Spectra and Quantitative Analyses of Moisture in Fabrics

Daisuke ISHII^a, Norio YOSHIMURA^b, and Masao TAKAYANAGI^{b*}

^aFaculty of Agriculture, Tokyo University of Agriculture and Technology,

^bInstitute of Symbiotic Science and Technology, Tokyo University of Agriculture and Technology,

^{a,b}3-5-8, Saiwai-cho, Fuchu, Tokyo 183-8509, Japan

(Received September 21, 2006)

Diffuse-reflection near-infrared absorption spectra of water adsorbed on various fabrics (cotton, linen, rayon, silk, wool, polyester, nylon, and polyacrylonitrile) were obtained by calculating difference spectra of the fabrics before and after drying with a thermostatic hot-air oven. Peak wavenumbers, widths, shapes, and intensities of the bands due to the water were found to depend on the kind of fabric. The dependence is presumably caused by the difference of the amount of water and of the interaction between the water and fiber molecules. Linear regression lines were obtained for the relations between the amount of water measured as the weight and the peak intensity of the water band around 5140 cm^{-1} . Quantitative analysis of water content of fabrics was found to be possible.

Keywords: Near-infrared spectroscopy, Moisture content, Fabric, Quantitative analysis, Intermolecular interaction

1. はじめに

我々は、種々の布地（繊維）の近赤外吸収スペクトルを測定し、バンドの帰属や材質判定手順の開発を行ってきた¹⁾。その結果、布地の近赤外吸収スペクトルには材質によって特徴的なバンドが観測され、適切な手順を踏めば材質の判定が可能であることがわかってきた。また綿・ポリエステルなどの混紡について、含まれる繊維の種類と含有率を近赤外吸収スペクトルの測定結果から求めることができるようになってきた。これらの新しい技術は、布製品の検査・管理や、廃布地をリサイクル・リユースする際の分別に威力を発揮すると期待される。

ところで、布地に吸着されている水によるものと考えられるバンドが近赤外吸収スペクトルに観測されることが、今までの研究で見出されてきた¹⁾。水のバンドの強度は、布地の含水率によって変化する。従って、近赤外吸収スペクトルにより材質や混紡率を判定する際には水のバンドを

除外して解析を行わないと、材質の誤判定や測定混紡率の大きな誤差の原因となる可能性がある。そこで本研究では、まず種々の布地について乾燥機により水分を取り除いて乾燥前後のスペクトルを比較することにより、水によるバンドを帰属した。

布地に吸着された水の吸収バンドの位置や形は、布地と水分子の相互作用の仕方や強さによって変化することが期待される。反対に、観測される水のバンドの位置や形から布地と水分子の相互作用の情報を得ることができると考えられる。そこで本研究では、布地の種類や吸着水の量によって水による吸収バンドの位置や形がどのように変化するかを詳細に調べた。また、乾燥温度を変化させたときに水が除去される速度や最終的に除去されずに残る水の量がどのように変化するかを調べることから、布地と水分子の相互作用を検討した。

最後に、近赤外分光法による布地の含水率測定を試みた。衣類等の布製品を快適に用いるためには、含水率をコ

ントロールすることが必要である。そのためには、非破壊で迅速に含水率を測定する手法が是非とも必要である。布地の含水率は通常、規定の方法で（強制循環恒温乾燥機を用いて $105 \pm 3^\circ\text{C}$ で恒量になるまで）^{2,3)}完全に乾燥した布地の質量（絶乾質量）に対してどれだけ質量が増加しているかを測定することにより求められる。この規定の方法は、面倒な手順が必要な上に完全な非破壊分析とは言えない。近赤外分光法を用いることにより、非破壊的にしかも容易に含水率の測定ができるようになることが期待される。規定の方法で乾燥した布地が吸湿してゆく過程を質量の変化と近赤外吸収スペクトルに観測される水のバンドの強度変化の測定により追跡し、検量線の作成を試みた。

2. 実 験

近赤外吸収スペクトルは、AOTF (Acoust-Optic Tunable Filter) 型近赤外分光光度計（オプト技研株式会社、OptScan）を用い、拡散反射測定法で測定した。約 $8300\text{--}4150\text{ cm}^{-1}$ ($1.20\text{--}2.40\text{ }\mu\text{m}$) の領域について、2401点に分割（波長が等間隔になるように分割）した測定を6掃引積算してスペクトルを得た。

綿、リネン（亜麻布）、レーヨン、絹、ウール（羊毛）、ナイロン、ポリエステル、アクリルの8種の布地を試料として用いた。これらのうち、綿、リネン、レーヨンはセルロース系繊維の布地、絹、ウールはタンパク質系繊維の布地、ナイロン、ポリエステル、アクリルはそれぞれ異なったタイプの合成繊維布地である。

これらの布地を、強制循環式恒温器（いすゞ、DSR-111）を用いて 110°C で1~4時間乾燥させた。乾燥温度は本来、絶乾質量を求める際の規定となっている $105 \pm 3^\circ\text{C}$ に設定すべきものであるが、今回の実験では規定を調査する前にすでに 110°C での測定を数多く行なっていたので、 110°C での乾燥で統一して実験を行なった。温度差がわずかであるので、 110°C 乾燥での測定でも $105 \pm 3^\circ\text{C}$ 乾燥での測定とほぼ同等の結果が得られていると考えられる。

乾燥後、自動上皿天秤（Chyo, JP-300W）を用いて1時間ごとに質量を測り、恒量に達した布地の質量を水分ゼロとした。乾燥前後の質量の変化から乾燥前の布地の含水率（乾燥後の布地質量に対する乾燥により減少した質量のパーセント比率）を求めた。また、スペクトル中の乾燥により消失したバンドを水によるものに帰属した。水の近赤外吸収バンドの位置や幅が布地の材質や含水量にどのように依存するかを調べ、布地繊維と水との相互作用を検討した。一方、強制循環式恒温器の温度を 180°C までのいくつかの異なる温度に設定して乾燥を行なったときに得られるスペクトルを、 110°C で乾燥した時に得られるスペクトルと比較した。

次に、 110°C での乾燥により恒量に達した布地を、実験室内に放置して吸湿させた。適当な時間間隔で質量を測定

して、吸湿量を求めた。同時に、近赤外吸収スペクトルを測定した。質量から求められた含水率に対して近赤外吸収スペクトルに観測される水のバンドの強度（ 5100 cm^{-1} 付近のバンドのピーク強度）をプロットすることにより含水率を求めるための検量線を作成し、その有効性を検討した。また、乾燥後十分長い時間実験室内に放置することにより、布地のスペクトルが乾燥前のスペクトルに戻るかどうかの確認も行った。

3. 結果と考察

3.1 綿布地に吸着された水

Fig. 1に、乾燥前と乾燥後（ 110°C で1時間乾燥後）の綿布地の近赤外吸収スペクトル、およびそれらの差スペクトル（乾燥前－乾燥後）を示した。図の各スペクトルは比較をしやすくするためにベースラインを適当にシフトして表示してあるので、縦軸の絶対値には意味が無い。差スペクトルに観測されているバンド（乾燥により強度が減少するバンド）が、布地に含まれる水によるものである。綿布地の場合には、 $7600\text{--}7000\text{ cm}^{-1}$ （OH伸縮振動の倍音領域）に弱いバンドが2本と、 $5300\text{--}4800\text{ cm}^{-1}$ （OH伸縮振動と変角振動の結合音領域）に強いバンドが1本観測されている。スペクトルは、1時間の乾燥でほぼ定常状態に達し、それ以上の時間乾燥を続けても大きな変化は観測されなかった。また、乾燥後十分な時間大気にさらすことによりスペクトルが乾燥前と同等の状態に戻ることから、試料の布地に乾燥以外の大きな変質が起きていないことが確かめられた。

実験室内に放置されていた綿布地（normal cotton）に吸着されている水と、霧吹きで湿らせた綿布地（wet cotton）上の水の近赤外吸収スペクトルを比較してFig. 2に示した。いずれのスペクトルからも綿のバンドは引き算してある。normal cottonのスペクトルは、比較を容易にするために縦軸を拡大して示した。wet cotton上の水のスペクトルは飽和を起こしている可能性があり、バンド間の相

Fig. 1 Near-infrared absorption spectra of a cotton cloth measured before and after drying with a thermostatic hot-air dryer set at 110°C , and their difference spectrum. Arrows a and b show, respectively, the bands at 7450 and 7135 cm^{-1} .

Fig. 2 Near-infrared absorption spectra of cotton cloths with and without spraying water. Arrows a and b show, respectively, the bands at 7450 and 7135 cm^{-1} .

対強度の議論は難しい。5100 cm^{-1} 付近のバンドが normal cotton でも wet cotton でもほぼ同じ波数に観測されているのに対して、7000 cm^{-1} 付近のスペクトルが両者で大きく異なることが見出された。wet cotton では液体の水とほぼ同じ約7000 cm^{-1} に幅広いバンドが観測されている。一方 normal cotton では、7450と7135 cm^{-1} に比較的幅が狭くて弱いバンドが観測された。normal cotton で観測されたバンドは、低温アルゴンマトリックス単離された水の単量体や二量体のバンド⁴⁾と同様に液体の水のバンドよりも高波数に幅の狭いバンドとして観測されることから、綿分子と比較的弱い相互作用をしていて、wet cotton 上や液体中の水分子のように水素結合の巨大なネットワークを形成してはいないと考えられる。

Fig. 3 に、乾燥温度依存性 (110°Cから180°Cまで10°Cおきに乾燥温度を設定し、それぞれ恒量に達した時の5100 cm^{-1} 付近のスペクトルを横軸拡大して比較したもの)を示した。この図でも、各スペクトルはベースラインを少しずつシフトさせて表示してある。110°Cでの乾燥では十分長い時間乾燥を行っても水分を完全に除去することができず、水のバンドがわずかに残っている。110°Cでの乾燥によっても除去することができない水のバンドは、乾燥温度を上昇させることにより徐々に強度が減少し、140°C以上ではほぼ観測されなくなる。乾燥温度を140°C以上に上げても、変化は観測されない。従って、綿布地に吸着された水分を完全に除去するには、絶乾質量を求めるときに用いられる105°Cでは不十分で、最低でも140°C程度が必要であることがわかった。スペクトル測定と同時に測定した試料布地の質量から、室内に長時間放置されていた綿布地は、絶乾質量 (110°Cでの乾燥で恒量に達したときの質量) に対して4~6%の水分を含むこと (綿布地の公定水分率は、8.5%^{2,3)}), 140°C以上での乾燥により絶乾質量よりさらに1%程度質量が減少することが見出された。比較的低温でも除去することができる水と、140°C以上の高温加熱により初めて除去することができる水がそれぞれ綿

Fig. 3 Expanded near-infrared absorption spectra of cotton cloths reaching constant weights by drying at different temperatures between 110°C and 180°C with 10°C intervals.

の繊維とどのような相互作用をしているのかを明らかにすることは、今後の重要な研究課題だと考えている。

3.2 布地材質依存性

Fig. 4 に、8種の異なる材質の布地について Fig. 1 と同様の測定を行った結果をまとめて示した。いずれの布地についても、7600~7000と、5300~4800 cm^{-1} の領域に水によるバンドが観測された。観測されたバンドのピーク波長や線幅、形状が布地材質により異なることが見出された。

ポリエステルとアクリルのスペクトルの5300~4800 cm^{-1} 領域では、約5200 cm^{-1} を極大とする比較的幅の狭いバンドが観測されている。一方、セルロース系の綿、リネン、レーヨンやタンパク質系の絹、ウールではポリエステルやアクリルの場合に比べて幅が広く、やや低波数の5140~5130 cm^{-1} を極大とするバンドが観測されている。ナイロンではさらに低波数の約5100 cm^{-1} が極大の幅が広いバンドが観測された。

セルロース系の綿、リネン、レーヨンの7600~7000 cm^{-1} 領域には、いずれも同じように2本の弱いバンドが観測された。一方、タンパク質系の絹とウールでは、同じ領域のやや低波数に幅広いバンドが観測されている。アクリルのスペクトルはセルロース系のスペクトルと、ナイロンのスペクトルはタンパク質系のスペクトルと似ている。ポリエステルでは、この領域には、明瞭なバンドが観測されていない。

以上のように、吸着された水のバンドの位置や形状は布地材質に依存することが見出された。これは、布地に含まれる水と布地を構成する繊維分子との相互作用の強さを反映していると考えられる。水と繊維分子の相互作用がそれほど強くないと、高波数に比較的幅の狭いバンドを与える。一方、相互作用が強くなると、バンドは低波数シフトして幅が広がる。水と繊維分子の相互作用の強さは、水の

Fig. 4 Near-infrared absorption spectra of eight different cloths measured before and after drying at 110°C, and their difference spectra.

吸着量にも反映される。相互作用が強いと考えられるタンパク質系繊維では吸着量は多く、セルロース系繊維がそれに続き、相互作用が弱いアクリルやポリエステルでは吸着量が少ない。(次節参照)

3.3 含水率の定量

乾燥させた綿が吸湿してゆく過程を近赤外吸収スペクトルの繰り返し測定により追跡した結果を、Fig. 5 に示す。乾燥および乾燥後吸湿させてゆく過程で、バンド形や吸収極大の波長に大きな変化は観測されなかった。従って、含水率に対する水のバンドの強度をプロットすれば、繊維に含まれる水分を定量するための検量線を求めることができる。

スペクトル測定と同時に測定した試料の質量から、各測定時の含水率(RWC : Relative Water Content)を求めた。試料の質量が W のときの RWC は、110°Cでの乾燥で恒量に達したときの質量を W_{110} として、 $RWC = (W - W_{110}) / W_{110}$ を計算して求めた。

水のバンドのピーク強度を用いた。しかし、各布地に観測されたスペクトル (Fig. 4) は、いずれも右上がりになっている。これは、水以外の成分の吸収によるものである。また、水のバンドの隣に別のバンドが存在していて、水のバンドの裾と隣のバンドの裾とが重なりあっているこ

Fig. 5 Near-infrared absorption spectra of a cotton cloth measured before and just after drying at 110°C. Spectra measured repeatedly after drying at appropriate intervals to follow the re-absorption of moisture by the cloth were also shown.

Fig. 6 Relation between the relative water content (RWC) and peak intensities of water band at around 5150 cm^{-1} for cotton, linen, and rayon. Regression line for all measurements is also shown.

とが多い。そのため、観測されたスペクトルで吸光度を直接読んでも水のピーク強度にはならない。そこで、水のバンド付近のベースラインを推定することとした。まず水のバンド両側の裾部分のそれぞれ数点を選び、それらの点に対して最小二乗法により回帰直線を求めた。たとえば、Fig. 5 の綿のスペクトルでは、5000 cm^{-1} 付近の数点と 5300 cm^{-1} 付近の数点を用いて回帰直線を引き、推定ベースラインとした。このようにして得られたベースラインをスペクトルから減ずることによって、ベースライン補正したスペクトルを得ることができる。この補正スペクトル上でピーク強度を読み取った。

綿、リネン、レーヨンについて測定を行い、水のバンドの強度を含水率に対してプロットした結果を Fig. 6 にまとめて示した。三種の布地の測定結果は、比較的良好な一本の回帰直線(検量線)にのることが見出された(測定点数 83 点, 決定係数 $r^2 = 0.929$)。

Fig. 7 Relation between the relative water content (RWC) and peak intensities of water band at around 5150 cm^{-1} for silk and wool. Regression line for each of silk and wool is also shown.

Fig. 8 Relation between the relative water content (RWC) and peak intensities of water band at around 5150 cm^{-1} for polyester, nylon, and polyacrylonitrile. Regression lines are also shown for polyester and polyacrylonitrile, and for nylon.

同様の測定とプロットを絹とウールに対して行った結果を、Fig. 7 に示す。それぞれの布地については、近赤外吸収スペクトルの信号強度と RWC に直線関係があることが見出された。しかし、絹とウールの結果を同一の回帰直線にのせることはできなかった。ウールについての測定結果からは、セルロース系の繊維とほぼ同じ傾きの回帰直線を得ることができた（測定点数27点、 $r^2=0.972$ ）。一方絹については、傾きの小さな回帰直線を得た（測定点数20点、 $r^2=0.969$ ）。

Fig. 8 に、合成繊維布地のポリエステル、ナイロン、アクリルについての結果を示した。ナイロンでは、セルロース系やウールよりもやや傾きの大きな回帰直線を得た（測定点数20点、 $r^2=0.961$ ）。一方、ポリエステルとアクリルの布地については、含水率を高くすることができないために測定点を多く取ることができず、測定精度に問題が残った。両者あわせて17の測定点を用いて回帰直線を引いたところ、極めて大きな傾きの直線を得た（測定点数二種の布地合わせて17点、 $r^2=0.925$ ）。ポリエステルとアクリルに対して一本の回帰直線を引くことが妥当であることは確認されていないが、測定点が少ないのでやむを得ずこのよ

うな解析を行った。これらの材質の布地についての回帰直線の傾きが他の材質の布地に比べて極端に大きいことは、確実である。

以上の結果から、近赤外吸収分光法により布地の含水率を測定することが可能であることがわかった。同じ水のスペクトルを測定しているにもかかわらず布地材質により回帰直線の傾きが異なる理由として、(1)布地材質により水のバンドの線幅が異なる、(2)布地との相互作用により水の近赤外線吸収強度が変化する、などが考えられる。従って、布地の含水率を測定するための検量線は、材質ごとに別々に作成する必要がある。このほかにも信号強度に影響を与える要素がいくつか（たとえば、試料布地の織り方や密度、測定光強度など）考えられるので、測定精度をあげるためには検量線作製や測定の条件をさらに検討する必要があると考えられる。

Figs. 6-8 に示した検量線（回帰直線）は、いずれもグラフの原点を通っていない。考えられる最も大きな原因としては、基準となる 110°C で乾燥した布地のスペクトルの水によるバンド強度が0でないことが挙げられる。 RWC が、 110°C で乾燥した時を基準とした相対含水率であるのに対してスペクトルのピーク強度は水のバンドが存在しない場合を基準にして測っているために、両者のゼロ点一致せず検量線も原点を通らない。検量線が原点を通らないことの第二の原因として、水のバンドと重なって観測されている布地の信号の影響を取り除き切れていないこと（不十分なベースライン補正）が考えられる。

前者の原因は、 110°C で恒量になるまで乾燥した布地のスペクトルを基準とし、そのスペクトルとの差スペクトルに観測される水のピーク強度をプロットに用いることにより除くことができると考えられる。しかしこの方法を用いた場合には、(1)差スペクトルを得ることにより SN 比が低くなるので、測定結果が大きな誤差を含むようになること（特に含水率が低くて水の信号強度が小さな場合に問題）や、(2) 110°C で除き切れていない水の影響を無視することになる、などの問題が起きる。同時に、基準となるスペクトルを測定することが必須となり、絶乾させた状態での測定を行なうことなく含水率を測定することが可能であるという近赤外分光法の長所が失われる。

一方、後者の原因は測定誤差の大きな要因となる可能性がある。ケモメトリックスなどによる高度なスペクトル解析を併用してその影響を慎重に検討することが必要だと考えられる。

高精度の検量線を得るためには、今回の測定数では十分とはいえない。測定点が少ないポリエステルやアクリルの布地についてはもちろんのこと、かなりの数の測定結果がすでにあるセルロース系繊維の布地についても、さらに多くの測定点を得て検量線の精度を向上させる必要がある。

参 考 文 献

- 1) 新田光善, 吉村季織, 高柳正夫: 分光研究 **53**, 249 (2004).
- 2) 日本規格協会: JIS L0105, 繊維製品の物理試験方法通則 (東京, 2006).
- 3) 日本規格協会: JIS L1030-2, 繊維製品の混用率試験方法—第2部: 繊維混用率 (東京, 2006).
- 4) J. P. Perchard: Chem. Phys. **273**, 217 (2001).