4P057

セルロース系繊維の結晶構造による赤外スペクトルの変化
ーATR-IR 法による繊維材質の判別

(東農工大院・農 [1]，(一財) ニッセンケン [2]，東農工大院・連農 [3])
○山形 暢 [1]，菅野 麻奈美 [2]，吉村 季織 [3]，高柳 正夫 [3]

Difference of infrared absorption spectra of fibers composed of cellulose with different crystal structures: Discrimination of the fiber materials by ATR-IR spectroscopy

(TUAT・GSA[1], Nissenken Quality Evaluation Center[2], TUAT・UGSAS[3])
○Toru Yamagata[1], Manami Kanno[2], Norio Yoshimura[3], Masao Takayanagi[3]

【序】衣料繊維として多用されているセルロースには，複数の結晶構造が存在する．綿や麻などの天然セルロース繊維はI型の結晶構造を持ち，レーヨンなどの再生セルロース繊維はII型の結晶構造を持つ. I型の結晶構造は還元末端が全て同一方向を向いた平行鎖構造と呼ばれる構造を取る．一方，II 型は還元末端が交互に位置するような，逆平行鎖構造と呼ばれる構造を取る．いずれの構造でも化学的性質はほぼ同一であるため，薬品などに対する挙動で結晶型を判断することは困難である．そのため実際に判別を行うには顕微鏡などを使用して繊維の形状や表面状態の様子から判断しなければならない．ところで結晶構造が異なるとセルロース分子鎖間の水素結合や分子鎖の様子などは異なった状態にあると考えられる．したがって，観測される赤外吸収スペクトルも結晶構造に依存することが期待される．そこで本研究では，互いに異なる結晶系である天然セルロース繊維と再生セルロース繊維の赤外吸収スペクトルの差異を考察した．また，スペクトルに主成分分析を行い統計学的な観点からも考察を行った.

【実験】繊維種が判明しているセルロース系繊維の赤外スペクトルを FTIR（Jasco VIR-9550）と ATR ユニット (Jasco ATR PRO150-S, ZnSe プリズム) で測定した. 測定波数領域は 4000 - 500 cm^{-1} とした. 測定部位特有の影響を小さくするため各サンプルとも部位を変えて 3 回測定を行い，各測定の平均をとったものを測定スペクトルとした．測定したスペクトルはピークトップなどを比較した後，以下に挙げる前処理を実行した．(1) 標準化（SNV 処理)，(2) MSC 処理，(3) Savitzky-Golay 法による微分処理, (4) 吸収バンドに基づく波数領域選択, (5) PRESS (PRedicted Error Sum of Squares) に基づく波数領域選択. 前処理を行ったスペクトルに主成分分析を行い，スコアプロットを作成した．更に等確率楕円と線形判別関数，誤判別確率を算出した.

【結果・考察】図 1 に天然セルロース繊維と再生セルロース繊維の指紋領域のスペクトルを，図 2 に 3700-2800 cm^{-1} 付近のスペクトルをそれぞれ比較して示す．いずれの領域でもスペクトルの明らかな差異が観察できる．天然繊維のスペクトルには CH_2 変角振動に起因する 1430 cm^{-1} 付近のピーク，C-OH，C-O-C 結合に起因する 1110 cm^{-1}，1060 cm^{-1} 付近のピークが明確に観察できる．一方，再生繊維のスペクトルにはほとんどピークが見られない．炭素，水素はセルロースの主要骨格であることから，結晶化度やミクロフィブリル形成の有無による分子鎖の歪みの影響が出ている可能性が考えられる．指紋領域ではさらに，CH_3 変角振動と-O-H 変角振動に起因する吸

収が現れる 1400-1250 cm^{-1} にかけても両者のスペクトルの形状に差異が観察できる．図 2 の領域では OH 伸縮振動に起因する 3330 cm^{-1} の鋭いピークが，天然繊維では観察できるが再生繊維では見られない．また，3600-3100 cm^{-1} にかけて，再生繊維のスペクトルは天然繊維より広いピーク幅をとっている．特に，高波数側で大きな吸光度を取る傾向にあることから，水素結合していない OH 基の増加が推測される．OH 結合に関わる 3600-3000 cm^{-1} と 1400-1250 cm^{-1} 付近のピーク変動から，天然繊維と再生繊維では分子間水素結合の様子が変化していると考えられる．

図 3 に天然繊維と再生繊維の 1200-850 cm^{-1} での主成分スコアプロットと信頼水準 99.7 %の等確率楕円，天然繊維と再生繊維の線形判別関数を示す．線形判別関数から導かれた誤判別確率は 0.5 %であった．また，第二主成分までの累積寄与率は 99.9 %であった．スコアプロットでは天然繊維のプロットが第二象限に，再生繊維が第三象限に位置した．これらの結果から，繊維種によるスペクトルの形状変化は数学的にも判別可能であると考えられる．天然繊維のうち数点が第三象限にプロットされている．これはマーセライズ加工によりセルロース表面の一部が I 型から II 型へ変化したためであると考えられる．マーセライズ加工によるスペクトル変化とスコアプロットの変化は判別分析を行う上では障害となる．しかし，結晶型の変化を追うことができるという点では興味深い結果となった．今回使用した指紋領域での主成分分析の他に OH 伸縮振動が現れる 3500-3000 cm^{-1} 付近を使用した主成分分析も行ったが，分離性能はあまり高くなかった．これは OH 伸縮振動がわずかな外環境の変化に敏感に反応している影響が考えられる．

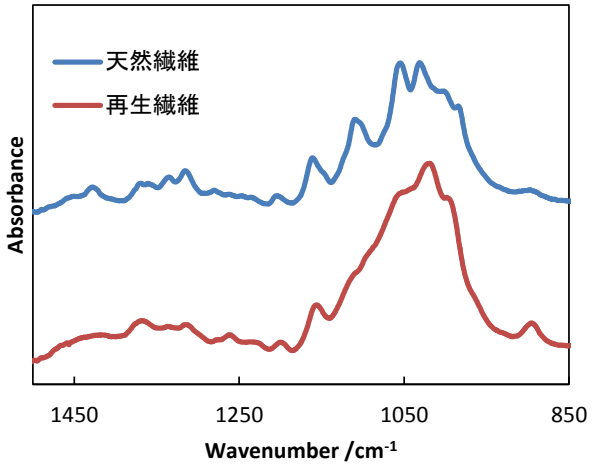

図 1　指紋領域のスペクトルの比較

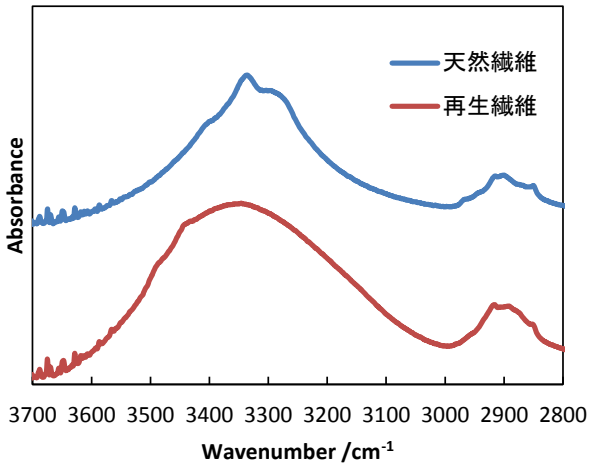

図 2　3700-2800 cm^{-1} のスペクトルの比較

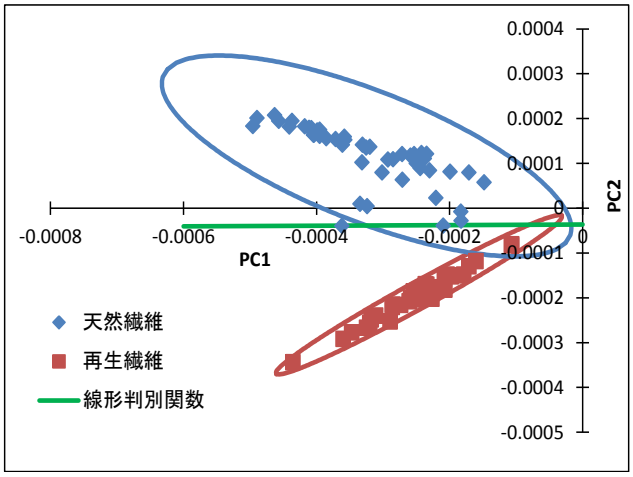

図 3　スコアプロットと等確率楕円，線形判別関数

今後，赤外スペクトルによる結晶型判別の裏付けとして WXRD など直接結晶構造を観測することができる分析を平行して行う必要があると考えている．