

Renewal Fiber from Thinning Mandarin

～摘果みかん由来再生繊維の強度アップを目指して～

2年4組 山本 祐希 2年3組 大森 野々花
2年4組 上甲 実咲 2年4組 藤本 明香里
指導教諭 吉良春英

1 研究の概要

廃棄処分されている摘果みかんの果皮を再利用する研究として、石村ら(2019)は、摘果みかんから取り出すセルロースの純度により、成型される繊維の強度が変わることを報告しており^[1]、私たちはセルロースを取り出す際の操作方法を工夫することでセルロースの純度を高め、強度の高い再生繊維を成型できると考え、本研究を行った。その結果、セルロースを取り出した後の乾燥を十分に行うことやシュバイツァー試薬に溶かした後に濾すことにより再生繊維の強度が上がるのが分かった。

2 課題設定の理由

愛媛県南予地方の特産品として知られているみかんは、栽培の途中で未成熟なみかんを摘果することでより品質の高いものが作られている。このように摘み取られたみかんを摘果みかんと呼び、それらの多くは基本的に廃棄処分されている。宇和島東高校では榎ら(2016)の研究を皮切りに摘果みかんを有効利用する方法を模索し、摘果みかんから再生繊維を合成する方法を研究してきた^[3]。石村ら(2019)によって摘果みかん果皮からセルロースを単離し、銅アンモニアレーヨンの合成に成功したが、強度や成型法に課題を残していた^[1]。私たちは、セルロースを取り出す際の操作方法を工夫したり、市販のセルロースと摘果みかんから取り出したセルロースを混合したりすることで、繊維の強度が上がるのではないかと考え、本研究を行った。



図1 摘果みかん(冷凍)

3 仮説

セルロースを取り出す際の操作を以下のように工夫することで摘果みかん由来のセルロースの純度を上げることができると考える。

ア セルロースを取り出した後の乾燥時間を長くする。

イ 粉砕機を使用して、セルロースをより細かい粉末にする。

また、市販のセルロースと摘果みかん由来のセルロースを混合することで、再生繊維の強度を上げることができると考える。ここでは、摘果みかん由来セルロースのみで合成した再生繊維を「摘果 100」、市販セルロースのみで合成した再生繊維を「市販 100」、質量比で摘果みかん由来セルロース：市販セルロース＝2：1の割合で混合した再生繊維を「摘果 2：1」と称する。

表1 摘果みかん由来セルロースと市販セルロースの割合

	名称	摘果100	市販100	摘果2：1
摘果みかん由来セルロースと市販セルロースの割合(質量)	摘果みかん由来セルロース	100	0	100
	市販セルロース	0	100	50

4 方法

(1) 再生繊維の成型

ア みかん果皮からのセルロースの取り出し

水溶性の不純物を除去するために、80℃の蒸留水で6時間果皮を処理し、2%の水酸化ナトリウム水溶液を加えてさらに80℃で6時間処理する。得られた固形成分をろ過して図2のように乾燥させ、乳鉢ですり潰した。さらに粉砕機でより細かい粉末とした。このときの乾燥時間を十分に取った。



図2 乾燥処理後の摘果みかん

イ ホロセルロース処理

操作アで得られた粉末1gに対して、酢酸0.5mL、蒸留水10mL、亜塩素酸ナトリウム1gを丸底フラスコに加えて、図3のようにマントルヒータを用いて、70℃~80℃で12時間加熱する。得られた固体を乾燥させ、粉末化させる^[4]。

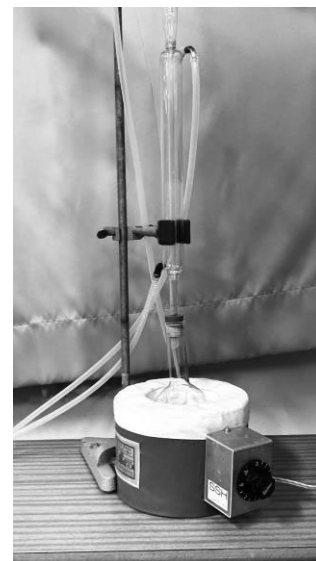


図3 ホロセルロース処理の様子

ウ 銅アンモニアレーヨンの合成

0.75gの水酸化銅(II)と6mLのアンモニア水からシュバイツァー試薬を準備する。操作イで得られた粉末をシュバイツァー試薬に加えて混合する。このとき、摘果みかんから得られたセルロース粉末と市販のセルロースを表1で示す割合で混合した。得られた粘性のある液体をザルで濾した後、袋に入れ、ピンセットで引き出すことで繊維型に成型する(図4, 図5)。

(2) 強度測定

図6のように合成繊維を紙コップとつなぎ、吊るした状態で繊維が切れるまで紙コップに水を入れ、切れたときの重さで評価する。^[2] 今回の研究では、「摘果100」、「市販100」、「摘果2:1」それぞれのサンプル20本ずつ測定し、その平均値を測定値として用いた。

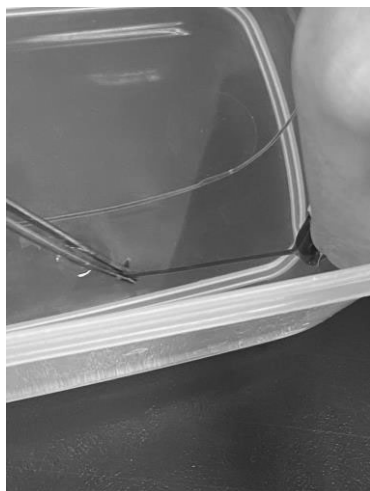


図4 再生繊維の成型

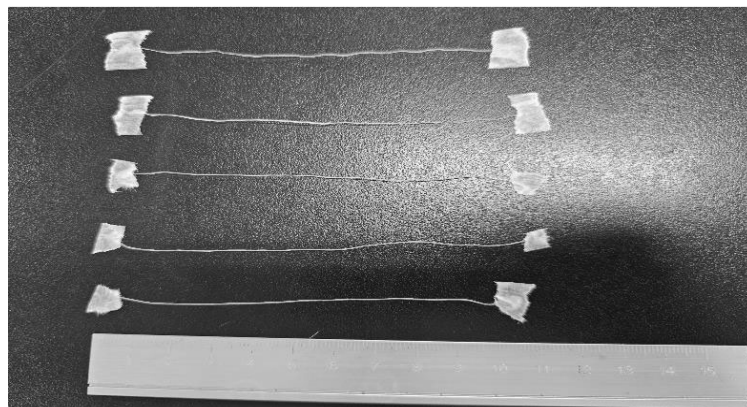


図5 得られた再生繊維

5 結果

図7は各再生繊維を合成 24 時間後に強度測定した結果である。「摘果 100」が「市販 100」より強度の高い再生繊維となっていることが確認された。また、摘果みかん由来セルロースと市販セルロースを混合した「摘果 2 : 1」、は「摘果 100」よりも強度が落ちることも分かった。

図8は各再生繊維を合成した日から数えて1、2、3日後に強度測定した結果である。1日後については「摘果 100」の強度が最も高く、「市販 100」と比べて2.6倍の強度が計測された。また、「摘果 2 : 1」に対しても対「市販 100」比 2.2 倍の強度が計測された。一方、摘果みかん由来セルロースを含む再生繊維の時間経過に伴う強度劣化は激しく、2日後には「摘果 100」は 79.4%、「摘果 2 : 1」は 60.0%の強度ダウンとなった。

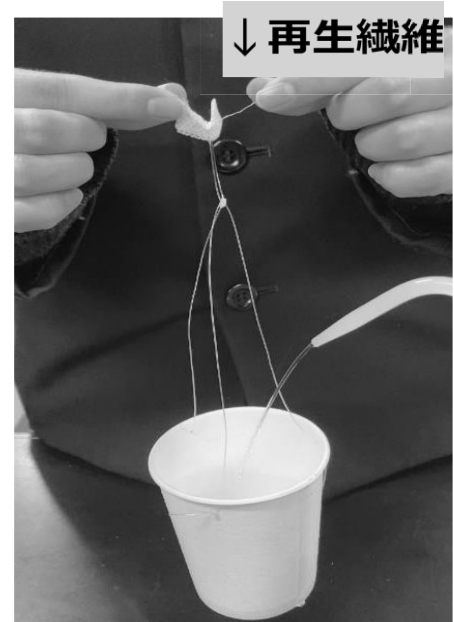


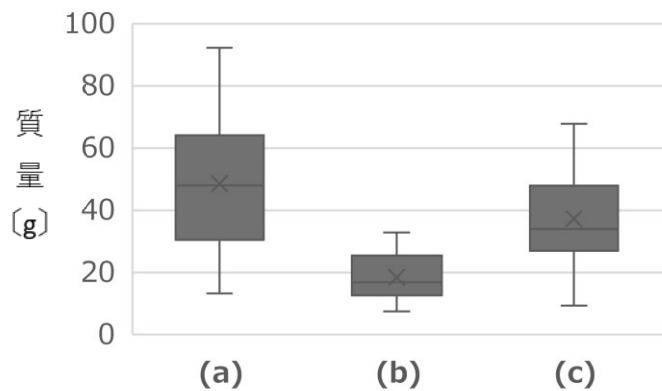
図6 強度測定

6 考察

竹田ら(2023)の報告では摘果みかん由来セルロースから合成した再生繊維は市販セルロースから合成した再生繊維より強度が低かったが、今回、私たちは操作方法の改善をしたことが強度アップにつながったと考えている。

操作(1)アでセルロースを取り出す際、乾燥時間を長くし、粉碎機でより細かい粉末とした(図9)。また、操作(1)ウでセルロース粉末をシュバイツァー試薬に加えた後にザルで濾した(図10)。この操作方法の改善によりセルロースの純度があがり、また、再生繊維を成型するときに生じていた「だま」を失くすことに成功したことが強度アップの理由として考えられる。しかし、時間経過に伴う強度劣化が大きかった。生分解性を持つ再生セルロース繊維の特徴であると考えているが、やや強度が弱くなりすぎているように感じている。

また、摘果みかん由来セルロースと市販セルロースを混合することで飛躍的に強度が上がるという私たちの仮説に沿う結果は得られなかった。「摘果 2 : 1」に関して、合成1日後の強度は「市販 100」より大きかったが「摘果 100」には及ばなかった。互いにうまく混ざっていないことが原因ではないか



(a) : 摘果 100 (b) : 市販 100 (c) : 摘果 2 : 1

図7 再生繊維の強度測定結果

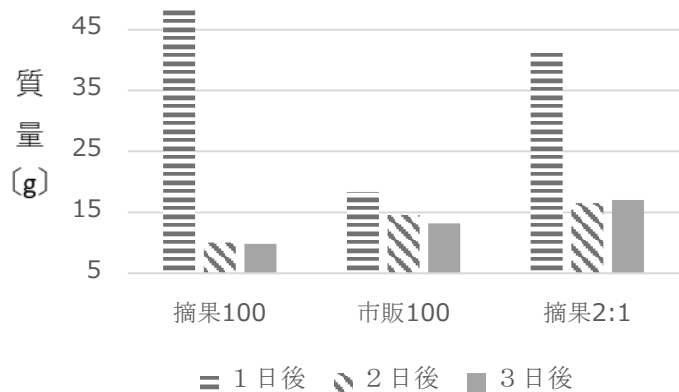


図8 再生繊維の強度測定結果

と考えている。

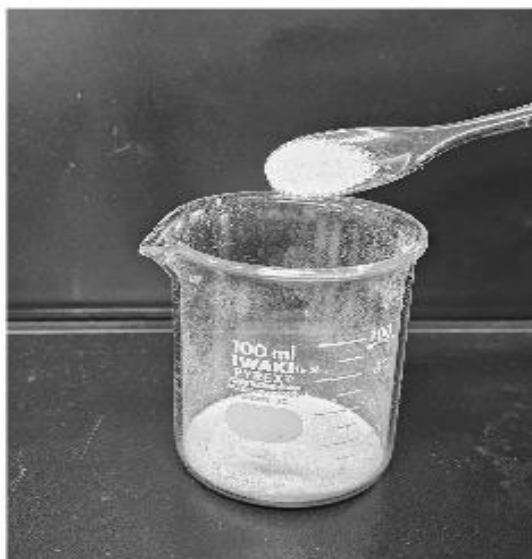


図9 粉砕機を使用して砕いた摘果みかん由来セルロース



図10 成型前にザルで濾す様子

7 今後の課題

合成した繊維の太さに差があり同じ条件での強度測定ができていない。操作（1）ウにおいて太さが均一となる成形手法を確立したい。また、時間経過に伴う強度劣化を抑えるために市販セルロースと混合することで強度アップを試みたが均一に混ざりあっていないため、思うように強度が上がっていないと考えている。操作（1）ウにおいて摘果みかん由来セルロースと市販セルロースが十分に混ざるように工夫していきたい。

私たちが目指す実用化にむけて上記2点に取り組んでいきたい。

8 参考文献

- [1] 石村知規、小川翼、菊池耕史、河野太輔、松浦永和, 2019, 「摘果みかん果皮を原料とする繊維合成」, 『SSH 生徒課題研究論文集』, 愛媛県宇和島東高等学校
- [2] 竹田りえる, 山口涼, 2023, 「摘果みかんから合成した再生繊維の評価方法」, 『SSH 生徒課題研究論文集』愛媛県立宇和島東高等学校
- [3] 榎竜盛, 岡森积至, 川上夢叶, 山本雅隆, 2016, 「摘果みかんを生分解性プラスチックへ ～セルロースを ATTACK!～」, 『SSH 生徒課題研究論文集』愛媛県立宇和島東高等学校
- [4] 福渡七郎、谷口清,1958, 「塩素による脱リグニンの際の抽出について」、島根農科大学研究報告