

摘果みかんから合成した再生繊維の評価方法

2年4組 竹田 りえる 山口 涼
指導者 高橋 寛

1 課題設定の理由

令和4年6月の中国四国農政局統計部「図表で伝える中国四国の農林水産業」によると、令和3年の愛媛県のみかんの出荷量は全国で17%を占める第2位である^[1]。また、愛媛県庁農林水産部農産園芸課「かんきつ類の統計」によると、令和2年の宇和島市のポンカンの収穫量は61.6%で第1位を占めており、その他の品種を含めて宇和島市は日本有数の柑橘類の産地である^[2]。

宇和島東高校では、みかん搾汁残渣からセルロースナノファイバーが合成できるという愛媛大学の秀野らの論文(2013)^[3]や、セルロースを用いた再生繊維について記述されている「サイエンスビュー化学総合資料」^[4]を参考に、摘果みかん果皮を再資源化し、再生繊維を作ろうと試みてきた^{[5][6][7]}。秀野らの論文では、柑橘の搾汁残渣に対して水酸化ナトリウムでの処理や亜塩素酸ナトリウムでの処理などを行うことでセルロースを抽出している。

これまでの研究では、摘果みかん果皮から純度に課題はあるもののセルロース粉末を得ることができ、注射器を用いて銅アンモニアレーヨンとして繊維状に成型することはできていた。しかし、注射器による成型方法では繊維の太さが調整しにくく、たわみのある状態で得られ、乾燥前に絡み合ってしまうことも多く、強度を測定することが難しかった。また、強度が弱いということはわかっていたが、数値化した強度の測定方法を確立できていなかった。

本研究では、実用化に向けて薬品のセルロースから作った繊維と同等の強度をもつ銅アンモニアレーヨンの作成を目指して、注射器による従来の成型とは異なる作り方の検討と、作成した繊維の強度測定法に着目して研究を行った。

2 仮説

注射器による押出成形よりも、袋の一端からピンセットを使って引き出す成形を行うことで、安定して銅アンモニアレーヨンを成形することができ、強度評価を行うことができる。

3 研究の方法

(1) みかん果皮からの繊維合成

ア みかん果皮からのセルロースの取り出し

本研究では、宇和島市で柑橘類を栽培する農家から摘果した温州みかん(図1)をいただき、冷凍保存したものを用いた。セルロースの取り出しは、従来の手法通り、以下の手順で行った。

- ① 冷凍した摘果みかんを解凍し、果皮だけを選び分けた。
- ② 水溶性物質を除去するため、果皮を80℃の温水に浸し、6時間処理した。
- ③ ペクチンを除去するため2%水酸化ナトリウム溶液に浸し、80℃で6時間処理した。
- ④ 固液分離後、丸底フラスコに入れ、亜塩素酸ナトリウムでホロセルロース処理を行った。
- ⑤ 回収した固体を乾燥させ、乳鉢を用いて粉末化した。

イ 銅アンモニアレーヨンの作成

安定した太さで、絡まることのない状態で繊維を得るため、従来の注射器を用いた手法から、袋に詰めた粘動液を袋の一端に開けた小さな穴からピンセットで引っ張る手法(図2)を検討した。また、比較材料として市販の薬品セルロース(ナカライテスク株式会社)を用いて同じ条件で繊維を合成した。

- ① 水酸化銅0.50gにアンモニア水6mLを加え、シュワイツァー試薬を準備した。
- ② シュワイツァー試薬に得られたセルロース粉末0.75gを溶解させ、粘動液を得た。



図1 使用した冷凍保存の摘果みかん

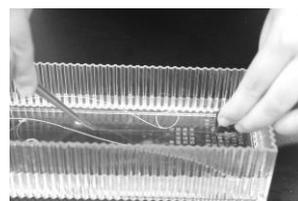


図2 袋からピンセットを用いて引き出す手法

③ 粘動液を小さなビニール袋に入れ、はさみで切り落とした袋の一端から 2 mol/L の希硫酸中に押し出しながら、ピンセットで引っ張り繊維の形に成型した。

④ 銅とアンモニアを除去した後、得られた繊維を純水で洗浄し、乾燥させた。

(2) 繊維の強度評価

ア 繊維の外観などの評価

得られた繊維の外観を写真撮影し、従来法と比較した。

イ 繊維の強度測定方法

得られた繊維の強度について、繊維の評価方法を規格化した日本工業規格 JIS L 1015 には、機械を用いて引っ張り強度を測定する手法が記述されている¹⁸⁾。しかし、学校ではその機械がない。また、従来法で得られた繊維はもろく、触っただけで折れることが多かったため、少しずつ負荷をかける方法を考慮する必要があり、次の 3 種の手法を検討した。

① 繊維を 5 cm の幅で固定し、糸を重ねていき、切れた時の糸の重さで評価する。

② ばねばかりと繊維をつなぎ、切れるまで引っ張る様子を動画で撮影し、力の最大値を読み取り評価する。

③ 繊維をプラスチックのコップとつなぎ、吊るした状態で繊維が切れるまで水を入れ、切れた時の重さで評価する。

ウ 摘果みかん果皮から得られた繊維および、市販セルロースから同条件で作成した繊維について、7 日後、70 日後のものを手法 3 で評価した。ただし、プラスチックのコップに吊るすまでの準備段階や、吊るした時点で断線してしまったものは評価の対象から外した。また、得られたデータについて、t 検定を用いて有意差を評価した。

4 結果と考察

(1) 繊維の作成方法について

図 3 に、従来法と新しい手法により作った繊維の比較を示す。従来の注射器を用いた成型法では、注射器の針とほぼ同じ太さの繊維が得られていた。注射器の針の太さはおおよそ 1 mm で、合成後の処理に時間がかかっていた。また、溶液中に押し出す際の力のコントロールが難しく、溶液中でたわみ、絡み合った状態になってしまい、のちに強度を評価することが難しかった。また、注射器中の目詰まりが起こりやすく、得られる量も 2、3 本程度と少なかった。

今回用いたビニール袋から押し出し、ピンセットで引っ張る方法では、引っ張る速度を比較的調整しやすく、1 mm よりも細い繊維を安定して得ることができた。また、目詰まりが起こってもビニール袋の向きを変えるなどの工夫で対処でき、同じ量の粘動液から 10 本以上の繊維を得ることができた。従って、繊維の作成方法としては袋を用いる手法が適していると判断した。ただし、どちらの手法でも摘果みかん果皮から繊維を作成すると、ところどころ「だま」のような凸凹のある繊維が得られていることが課題である。

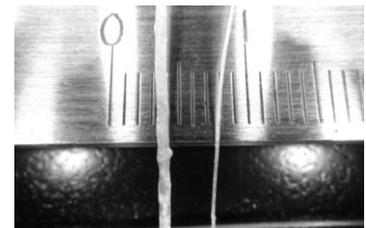


図 3 繊維の比較
(左：従来法、右：新手法)

(2) 繊維の強度測定方法の検討

強度評価方法の候補として考えた手法 1 の繊維の上に糸を重ねていく方法 (図 4) では、重ねる糸が軽すぎて繊維がなかなか切れず、強度を評価できなかった。先行文献では摘果みかん果皮から作成した繊維がかなり弱いという記述がありこの手法を検討したが、予想以上に強度があることが分かった。

手法 2 では、ばねばかりと繊維を接続し、断線するまで引っ張る様子を撮影した動画で、最大値を読み取ることを考えた (図 5)。しかし、断線した際の動きが早く、最大値を読み取ることができなかった。

最後に検討した手法 3 では、繊維をプラスチックのコップにつないだ上で水を足し、断線した際のコップの重量から繊維の強度を評価した (図 6)。この場合、元のコップの重量に耐えられな

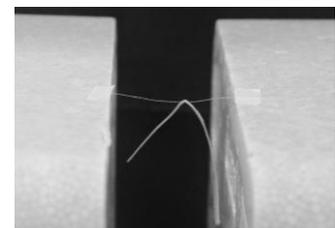


図 4 強度評価方法案 1



図 5 強度評価方法案 2

い繊維はぶら下げた瞬間に切れてしまい、評価することはできない。また、水を入れる際にコップが回転し、繊維にねじれが起きる課題があった。しかし、評価する本数を増やせばこの方法で繊維の強度が評価可能と判断した。



図6 強度評価方法案3

(3) 強度測定の結果

手法3を用いて、摘果みかん果皮および、市販のセルロースから作成した繊維について、繊維作成から7日後、70日後のものをそれぞれ評価した結果を表1および図7に示す。また、それぞれの結果について、t検定により有意差を比較した結果を表2に示す。

7日経過後の繊維と70日経過後の繊維を比較すると、原料に関わらず強度が弱くなっている傾向があった。

7日経過後の繊維を比較すると、摘果みかん果皮から得られた繊維と市販セルロースから得られた繊維の平均値の差には大きな差はなかったが、有意差があるという結果が得られた。従って、平均値等の値から摘果みかん果皮から得られた繊維の方が弱いといえる。70日経過後の繊維も、明らかに摘果みかん果皮から得られた繊維の方が弱い。

日数が経過することで強度が弱くなった理由は、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。特に摘果みかん果皮から作った繊維の強度低下が顕著で、7日後に比べて強度の平均値が32%に低下した。これは、摘果みかん果皮中の不純物によりセルロースの結合が切れやすくなってしまったのではないかと考えている。また、摘果みかん果皮から作成した繊維の強度が弱い理由も、摘果みかん果皮から得られたセルロースの純度が低いことが影響していると考えている。また、図8に示すような、摘果みかん果皮から得られたセルロースと、市販セルロースの粒子の大きさや形の違いも影響していると考えている。摘果みかん果皮から得られたセルロースは、粒子のサイズがバラバラであり、比較的丸い形をしているものが多い。それに対して市販セルロースはサイズが揃っていて、ふわふわした形をしているからである。

表1 作成した繊維の強度測定の結果

原料	摘果みかん果皮		市販セルロース	
作成後日数	7日	70日	7日	70日
n数	16	6	35	10
平均値[g]	70.7	22.6	75.5	49.7
標準偏差	30.4	14.9	30.1	27.8

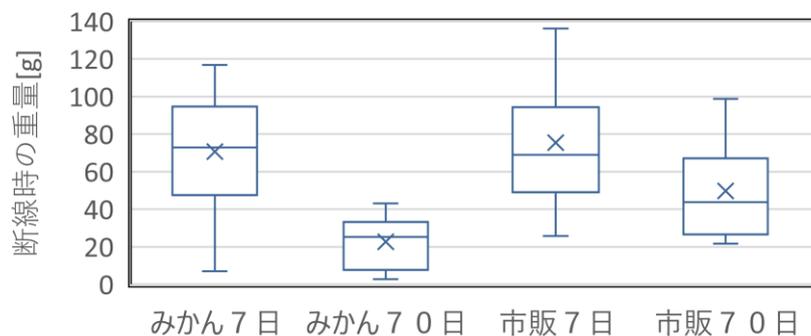


図7 作成した繊維の強度測定結果

表2 強度測定結果の有意差判定結果

比較対象	p値	有意差
摘果みかん果皮7日 摘果みかん果皮70日	1.0E-08	あり
市販セルロース7日 市販セルロース70日	1.2E-04	あり
摘果みかん果皮7日 市販セルロース7日	7.0E-07	あり
摘果みかん果皮70日 市販セルロース70日	1.7E-07	あり

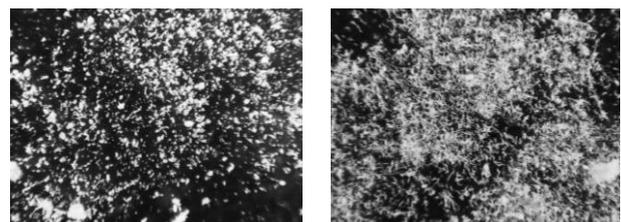


図8 セルロース粉末の比較

(左：摘果みかん果皮から得られたセルロース、
右：市販セルロース)
(PENTAX WG-60による写真を同じ倍率に拡大)

また、市販セルロースから繊維を作成する際、注射器や袋から押し出す際に目詰まりが生じないが、摘果みかん果皮から得られたセルロースでは目詰まりが起りやすい。また、得られた繊維の外観も、摘果みかん果皮から得られた繊維は、**図9**に示すように途中で球状のふくらみ（だま）ができることがあり、その部分から断線することが多かった。粒子の大きさのばらつきについては、乳鉢での粉碎が不十分であった可能性も考えられる。

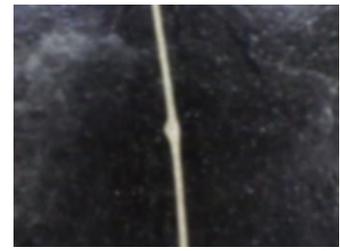


図9 だまのできた繊維

以上のことから、作成した銅アンモニアレーヨンの強度評価方法を確立することはできたが、摘果みかん果皮を原料にした繊維を実用化するためには、得られたセルロースの不純物を減らすことや、粒子の形状を調整する必要があるといえる。不純物を減らす手法としては、セルロースを得る際の手順のうち、水酸化ナトリウム水溶液や亜塩素酸ナトリウムなどを用いた処理において、時間や温度などの条件を変更することが考えられる。

今回の評価では強度測定の試料に含めなかったが、摘果みかん果皮から得られた繊維の中には、少し指で擦っただけでくずれてしまうもろい繊維もあった。また、太い繊維ほど強いというわけでもなく、ある程度細い繊維の方が曲げても折れにくかった。これは、太い繊維の場合、銅やアンモニアを除去する際の処理や硫酸を除去するための処理が不十分で、繊維の中まで固まっていなかったのではないかと考えている。

また、本研究では作成した繊維の太さのばらつきについて評価できていない。顕微鏡などを用いて繊維の太さを測定したうえで、太さと強度の関係も明らかにしていく必要がある。

5 今後の課題とまとめ

摘果みかん果皮から繊維を作る際、注射器による押出成型よりも、袋の一端からピンセットで引っ張る成型法の方が安定して繊維を作ることができるとわかった。

得られた繊維の強度測定法として、JIS 1015 L の手法を参考にし、プラスチックのコップに吊るした繊維に水を入れ、断線した際の重さにより評価する方法を確立できた。しかし、繊維の太さと関連付けた評価は行えていないことが課題である。

また、摘果みかん果皮から得られた繊維は、一部強度の高いものが得られたが、市販のセルロースから得られた繊維よりも強度が弱く、日数が経過すると極端に弱くなることが分かった。

強度を高い繊維を得るためには純粋なセルロースを得る必要がある。そのため、水酸化ナトリウム水溶液や次亜塩素酸での処理の回数や時間、条件を変更して実験してみたい。また、セルロース粉末をより細かく砕き繊維のだまをなくすことも検討したい。

参考文献

- [1] 中国四国農政局統計部「図表で伝える中国四国の農林水産業」（令和3年産みかんの結果樹面積、収穫量及び出荷量の調査）、令和4年6月30日、<https://www.maff.go.jp/chushi/info/toukei/attach/pdf/zuhyo-4.pdf>
- [2] 愛媛県庁農林水産部農産園芸課「かんきつ類の統計」（愛媛県における市町別かんきつ類の収穫状況）、<https://www.pref.ehime.jp/h35500/kankitsu/toukei.html>
- [3] 秀野晃大・阿部健太郎・川崎文人・矢野浩之、「蜜柑搾汁残渣を原料としたセルロースナノファイバー製造及びその特性」、The Japan Institute of Energy、2013、p152-153
- [4] 実教出版、「四訂版 サイエンスビュー化学総合資料」、p283
- [5] 石村知規・小川翼・菊池耕史・河野太輔・松浦永和、「摘果みかん果皮を原料とした銅アンモニアレーヨンの合成」、愛媛県立宇和島東高等学校令和元年度SSH生徒課題研究論文集 p15-16
- [6] 石村知規・小川翼・河野太輔・松浦永和、「摘果みかん果皮を原料とする繊維合成」、愛媛県立宇和島東高等学校『令和二年度SSH生徒課題研究論文集』p130-133
- [7] 芝晃司・西田将輝・吉本昂生・松浦悠・和田源太、「みかん果皮の応用による再生繊維の簡易製法」『令和3年度SSH生徒課題研究論文集』p89-92
- [8] 日本繊維製品消費科学会、「新版繊維製品消費科学ハンドブック」、光生館(1988)