

栄養剤含有繊維の紡糸技術

加工技術部 加藤和美、西村美郎、小林久行

1. はじめに

現在愛知県は全国有数の養殖海苔の産地としても知られ、全国生産量の約1割のシェアを占めている。¹⁾ また、海苔養殖に必要な網やロープ等の生産も盛んである。海苔の育成は海水中の栄養塩の量に左右され、この栄養塩は河川から運ばれるため降雨量により増減する。また、赤潮等の影響により栄養塩が枯渇し、養殖海苔の品質が低下する現象等も報告されている。そこで栄養塩の量に影響されずに海苔の養殖ができるように栄養剤を含有した繊維の紡糸技術について検討を行った。栄養剤を含有させる繊維原料として汎用樹脂及び生分解により繊維内部の栄養剤が放出されることを期待して生分解性樹脂を用いた。また、その有効性等についても検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

汎用樹脂

高密度ポリエチレン樹脂 (以下PEと略す)

MFR = 0.8, 5.3

生分解性樹脂

でんぶん系

マタービー ZF03U

ポリブチレンサクシネート (以下PBSと略す)

ビオノーレ # 1020

ポリカプロラクトン (以下PCLと略す)

セルグリーン PH7

栄養剤

褐藻類抽出物粉末

シーベスト粉砕品 (60メッシュ以下)

高密度ポリエチレン樹脂のMFR=0.8はモノフィラメント用であるが、MFR=5.3は射出成型用のグレードでありモノフィラメント用に比べ高流動性である。生分解性樹脂については、でんぶん

系樹脂は吸水性があるので海苔網に使用されているビニロンモノフィラメントの代替として、PBSはナイロンマルチフィラメントの代替として、PCLは低融点で各種生分解性樹脂との混練もよくでんぶん系樹脂の中にも含有されているため、栄養剤を混練するマスターバッチ用樹脂として使用した。栄養剤は市販の海苔網用栄養剤を粉砕したものであり、採苗時 (種付け時) や、育苗時に水溶液に海苔網を浸漬して海苔の生育向上を図るものである。

2.2 栄養剤混練マスターバッチの作成

溶融紡糸に使用するための栄養剤混練マスターバッチを(株)東洋精機製作所製のラボプラストミル2軸混練押出機を用いて作成した。装置はスクリー径20mm、L/D=25、異方向外回り2軸押出機及び、コールドカット方式のペレタイザーからなっている。

2.2 溶融紡糸試験

モノフィラメントの溶融紡糸は中部化学機械製作所(株)の溶融紡糸装置TN-35を使用した。装置はスクリー径35mm、L/D=28の押出機及び、2mの熱水延伸槽、3.5mmの熱風延伸槽からなっている。マルチフィラメントの溶融紡糸は中部化学機械製作所(株)の溶融紡糸装置ポリマーメイトVを使用した。装置はスクリー径25mm、L/D=28である。

2.3 撚糸及び製網

溶融紡糸した繊維及び一般に海苔網に使用されているビニロンモノフィラメント及びナイロンマルチフィラメントを用いて撚糸及び製網を行い、撚糸は水槽試験用試料、網は海洋試験用試料とした。

2.4 強伸度試験

テンシロンRTC-1250A (株)エー・アンド・デイ製)を用い、フィラメントはJIS L 1013、網の

強伸度はJIS L 1043 (一節2脚、縦目方向) にて試験した。

2.5 栄養剤溶出試験

試料約5gを150mlの蒸留水を入れたフラスコに入れ20℃にて一定時間振とうした後、蒸発皿に移し蒸発乾固し、蒸発残留重量にて評価した。

2.6 海苔育成水槽試験

恒温水槽、照明装置、エアーレーション装置等からなる試験水槽を使用し、表1に示した撚糸試料を用いて水温17℃、明10時間・暗14時間サイクルにて海苔の育成試験を行った。

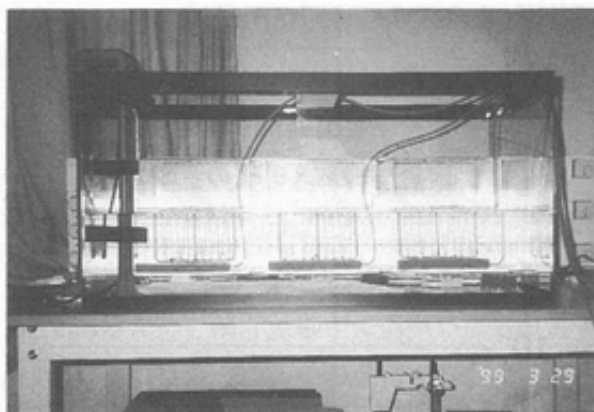


図1 海苔育成試験水槽

表1 水槽試験用撚糸試料

種 類	構 成 織 維
スタンダード	ビニロン+ナイロン
スタンダード+PE	ビニロン+ナイロン+PE
スタンダード+PE栄養	ビニロン+ナイロン+PE栄養
スタンダード+でんぶん系	ビニロン+ナイロン+でんぶん系
スタンダード+でんぶん系栄養	ビニロン+ナイロン+でんぶん系栄養
生分解スタンダード	でんぶん系+PBS
生分解栄養	でんぶん系栄養+PBS

2.7 海洋試験

表2に示したスタンダード、スタンダード+PE栄養、生分解栄養の3種類について蒲郡竹島海域において海苔網を使用する秋から春にかけて(10月16日から3月18日)設置し、定期的に取り出し、残存強度の測定をした。また、海苔網は冷凍保存もされるため途中(12月16日から1月19日)に-20℃での冷凍保存を行った。

表2 海洋試験用網試料

種 類	構 成 織 維
スタンダード	ビニロン+ナイロン
スタンダード+PE栄養	ビニロン+ナイロン+PE栄養
生分解栄養	でんぶん系栄養+PBS

3. 結果及び考察

3.1 溶融紡糸

栄養剤は有機物であり熱により分解するため栄養剤を混練するには融点の低い樹脂を用いて低温で溶融紡糸しなければならない。そこで融点の低い樹脂としてポリエチレン樹脂及び生分解性樹脂を選択した。生分解性樹脂では分解により繊維内部に封じ込められている栄養成分がでてくる可能性も期待できる。ここで採用した生分解性樹脂は、ビニロンとの代替も考慮して、吸水性のあるでんぶん系樹脂を採用することにした。

表3 樹脂の融点^{2), 3)}

樹 脂	融点 (℃)
PE	135
でんぶん系	132
PCL	57
PBS	115

溶融紡糸する前にPE及びPCLを用いて栄養剤を10%混練したマスターバッチを作成し紡糸材料とした。

溶融紡糸では押出温度が180℃以上の温度設定では栄養剤の分解による発泡現象が生じた。通常PEモノフィラメントの溶融紡糸は250℃前後の温度で製造されているため紡糸温度を下げる必要がある。そこでPEでは流動性の大きい射出成型用グレード(MFR=5.3)を用いて紡糸してみたが、強度が低いという問題点が表れた。そこで強度低下を少なくするためモノフィラメント用のグレード(MFR=0.8)を主に用い、流動性を向上させるために射出成型用グレード(MFR=5.3)をブレンドして紡糸温度を低下させる方法を検討したところ、射出成型用グレード(MFR=5.3)

表3 紡出糸の物性

樹、脂	栄養剤	延伸倍率	織度(tex)	強度(N/tex)	伸度(%)
PE	1%	7	35	0.44	38
でんぶん系	1%	7	72	0.32	23
PBS	0	4.2	27/24f	0.19	80

を20%ブレンドすることにより、170℃での紡糸が可能になり、強度低下も少ない繊維の製造が可能になった。でんぶん系では140℃で紡糸を行った。この2種類の繊維については、栄養剤を混練したマスターバッチを10%ブレンドして紡糸を行い、栄養剤を1%混練したモノフィラメントを製造した。PBSは栄養剤を混練しないでマルチフィラメントを紡糸した。

紡出糸の物性を表3に示す。

3.2 栄養剤溶出試験

PE繊維（栄養剤1%及び2%含有）とでんぶん系繊維（栄養剤1%含有）の溶出試験の結果を図2～4に示す。PE繊維は初期には溶出するが、その後の溶出は少ない。でんぶん系繊維はPEに比べて溶出量が桁違いに大きくなっている。これは、でんぶん系樹脂の成形加工性向上のために添加されている多価アルコール等の可塑剤⁴⁾が溶出するためであると思われる。この可塑剤は初期に大量に溶出するが6時間をすぎるとほとんど溶出なくなり、その後の溶出は栄養剤である。2時間後からの溶出量を図4に示したが明らかにPE繊維に比べて溶出量は多い。この栄養剤は茶色であるが、PE繊維は色がほとんど変わらないのに対しでんぶん系繊維は白くなっていき、繊維からの栄養剤の溶出を裏付けている。この理由はPEは吸水性が無いため初期は繊維の表面にある栄養剤が溶出するがその後はほとんど溶出しない、でんぶん系は吸水性があるため内部の栄養剤が水に溶けて溶出していくことに原因があると思われる。

3.3 海苔育成水槽試験

表1に示した水槽試験用撚糸試料に海苔胞子を愛知県水産試験場漁業生産研究所にて付着してもらった。このような試験では通常顕微鏡100倍視野で数個の胞子を付着させるが、胞子の放出が少

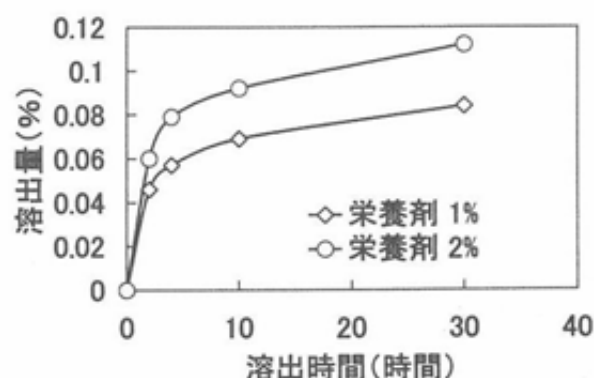


図2 栄養剤入りPEの溶出量

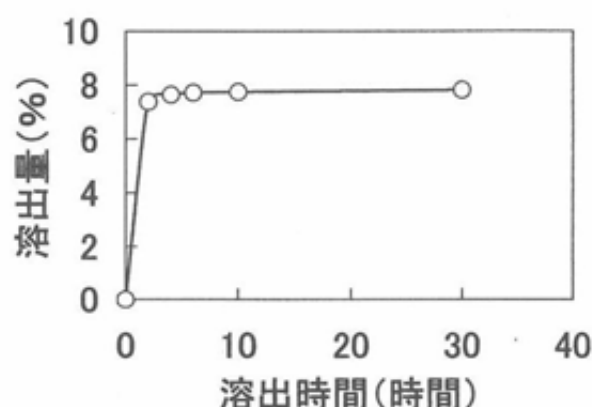


図3 栄養剤入りでんぶん系の溶出量 (1)

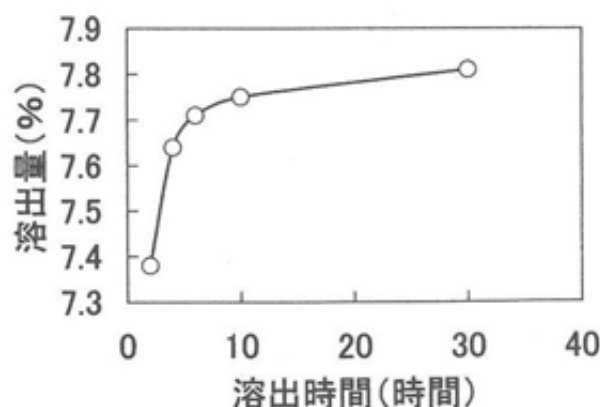


図4 栄養剤入りでんぶん系の溶出量 (2)

なかったため付着数が非常に少なく、探さないと見つからない程度の付着数になってしまった。

育成試験の結果、3日後に数細胞、7日後に十から十数細胞、3週間後ではさらに大きく育成しているのが観察された。胞子の付着数が少ないこともあり素材による差や栄養剤の有無等の燃糸試料間の種類の違いによる育成効果の明確な差の確認はできなかったが、通常の高苔網に使用されるビニロンだけではなくでんぶん系繊維にも栄養の有無を問わず胞子の付着、育成が確認された。これ以後については珪藻類の付着がしだいに進み、高苔の育成状況の観察が困難となった。

3.4 海洋試験

表2に示した網試料の海洋使用での強度保持率の測定結果を図6に示す。海洋使用期間が2か月、3か月での測定で強度保持率の低下しているものが一部あるが、その原因は1.5か月から3か月間の海洋使用期間での網の強度保持率の測定回数が1測定であるため、海洋試験中に傷ついたものあるいはデータのばらつき等の影響によるものと考えられる。最後の海洋使用期間4か月時の測定回数は3測定行った。その結果生分解性網を含め強度保持率はすべて96%程度あり、1シーズンの海洋試験では網の強度低下は少ないことが判明した。また2か月目の測定後に約1か月の冷凍保存を行ったが、強度保持率に対する影響はほとんどないこともわかった。

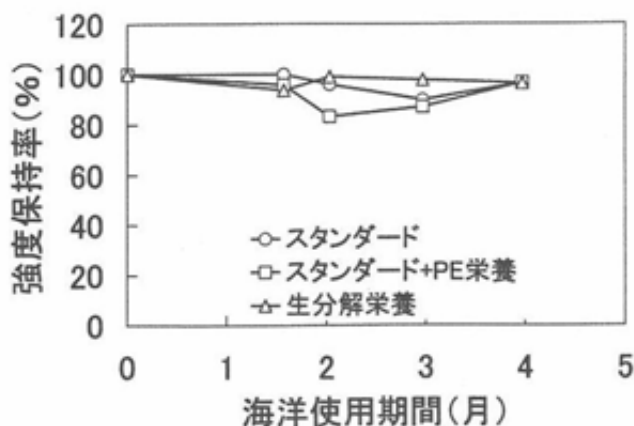
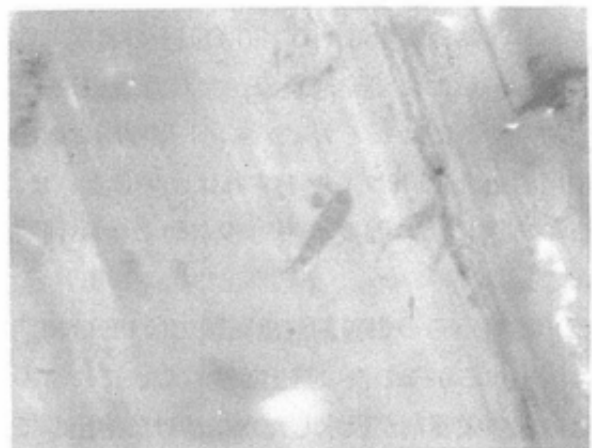


図6 海洋使用時の網の強度保持率

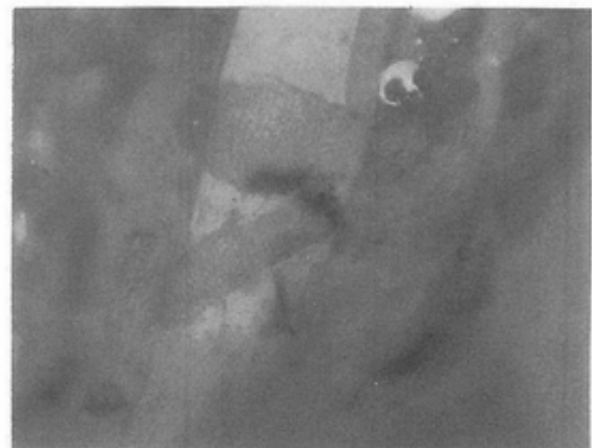
4. まとめ



(1) 3日後



(2) 7日後



(3) 3週間後

図5 高苔育成状況顕微鏡写真

(1) 今回の試験に用いた海苔網用栄養剤は有機物であり、熱分解するため180℃以上の温度で紡糸すると分解による発泡現象が表れた。PEを低温で紡糸するにはモノフィラメント用樹脂に射出成型用樹脂を20%ブレンドすればよいこと、また、この方法により強度低下も少ないことが判明した。

(2) 繊維からの栄養剤溶出試験ではPEは初期には溶出するがその後の溶出は少ない、でんぶん系は内部の栄養剤が吸水した水に溶けて溶出していくため溶出量が多いことが確認された。

(3) 海苔育成水槽試験の結果、通常の高苔網に使用されるビニロンだけではなくでんぶん系繊維にも栄養剤の有無に関係なく高苔胞子の付着、育成が確認された。

(4) 生分解性網も通常の高苔網と同様に1シーズ

ンの海洋使用や冷凍保存では網の強度低下は少ないことが判明した。

終わりに、水槽試験、海洋試験にご指導、ご協力をいただいた愛知県水産試験場及び同漁業生産研究所に厚くお礼申し上げます。

文 献

1. 調査月報 平成11年4月 岡崎信用金庫
2. 西村、杉浦、松原、三河繊維研究資料、246 (1995)
3. 西村、丹羽、松原、三河繊維研究資料、247 (1996)
4. 岩波、三宅、繊維学会誌、52, No. 2, (1996)
5. 生分解性プラスチック漁具開発事業報告書 (社) マリノフォーラム21