（様式第６号）

令和６年度仙台市 NanoTerasu トライアルユース事業
事例報告書

1　課題名

りんご残渣等を混合した合成皮革における内部組成状況の物性への影響の調査

2　測定にあたっての体制（社外委託先を含め記載）

【申請主体】

・appcycle 株式会社（所在地：青森県青森市）
　測定サンプル作成、放射光測定、データ解析

【事前相談】

○放射光施設等利活用における中小企業価値創造促進支援事業
（価値創造ミーティング）

・一般財団法人光科学イノベーションセンター（PhoSIC）
・経済産業省東北経済産業局
・株式会社矢野経済研究所

3　背景と測定目的

【背景】

・リンゴは、周知の通り、青森県の特産物であり、8 年連続で生産者出荷額ベース 1,000 億円を実現しており、今後についてもリンゴおよびリンゴジュースの需要はグローバル規模で成長していくことが期待されている。

・一方でリンゴジュースを搾ったあとの残渣が大量に排出されることが地域の課題となっており、そのアップサイクルが求められている。

・そこで弊社では、リンゴ残渣をレザー生地に配合することで廃棄物の有効活用と県内りんご産業の付加価値向上に取り組んでいる。未利用資源を活用したレザーは既に利用が進められており、りんご残渣を利用したレザーもある。その中でも弊社で製造したりんごレザーは、既存の製品に比べて、耐久性、耐加水分解性などで一部優れた点があることが、物性試験によって確認された。

・しかし、りんご残渣を配合することでレザーの構造がどのように変化し、物性に影響を与えているのかが把握できていない。今後の商品開発の方向性を定めるためにも、りんご残渣を配合することによるレザーの構造の変化を調査したい。

図１：りんご残渣（左）、りんご残渣を配合した弊社りんご配合レザー（右）

【目的】
・今回、放射光計測により、リンゴ残渣を配合したりんごレザーの内部組成状況を計測・比較することにより、りんご残渣がレザー内部にどのように配合されているかを観察する。
・残渣の含有率、配合する際のりんご残渣の乾燥度等がレザーの物性に影響を与えることが想定されていることから、内部組成状況を計測・比較することにより、より物性の高いヴィーガンレザーの製造方法を開発することができると考えている。

4　測定方法（測定手法、測定セットアップ、使用ビームラインなど）

【りんご配合レザーの製造工程】
・レザー自体の製造工程は、一般的なレザーの製造工程と変わらない。特徴としては、レザーの原料である PU（ポリウレタン）などの樹脂原料に前もってりんご残渣を配合する工程がある。
・りんご残渣は、りんごジュースの搾汁の際にでた加工残渣を、ボールミルなどで 1 次粉砕、乾燥機で乾燥、ジェットミルなどで 2 次粉砕といった工程をへて、乾燥粉末状態にしてから、樹脂原料に混合する。
・りんご残渣は、レザー内の機材と呼ばれる箇所に配合する。表面処理層は非常に薄くレザーの質感が不安定になるため、りんご残渣は配合していない。

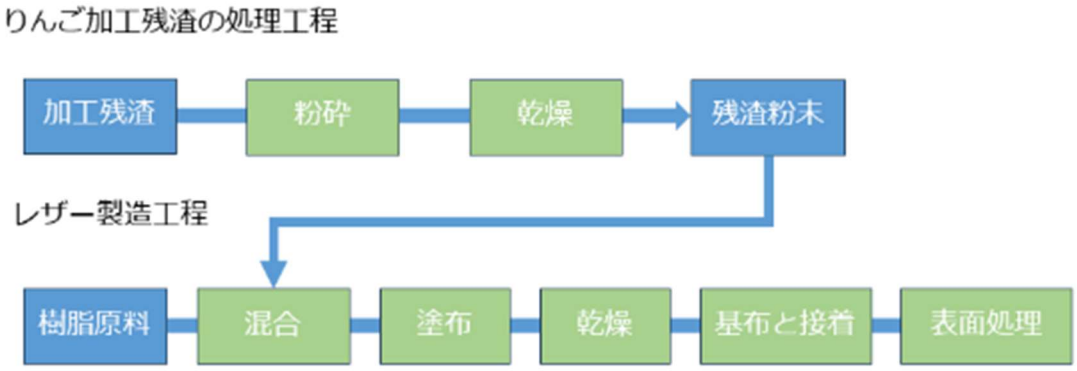


図 2：りんご配合レザーの製造工程

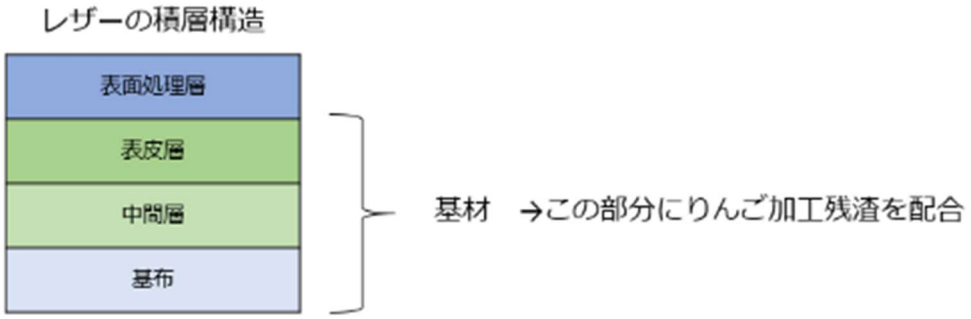


図 3：レザーの積層構造とりんご残渣の配合箇所

【過去の検討状況】
・光学顕微鏡によるレザー断面の観察
　製造レシピの異なるりんご配合レザーの断面を光学顕微鏡を用いて観察した。基材部分に気泡による隙間や、樹脂に配合したりんご残渣だと思われるものが確認できた。しかし、断面の凹凸が激しく、試料自体も薄いため、細部の観察は難しい。

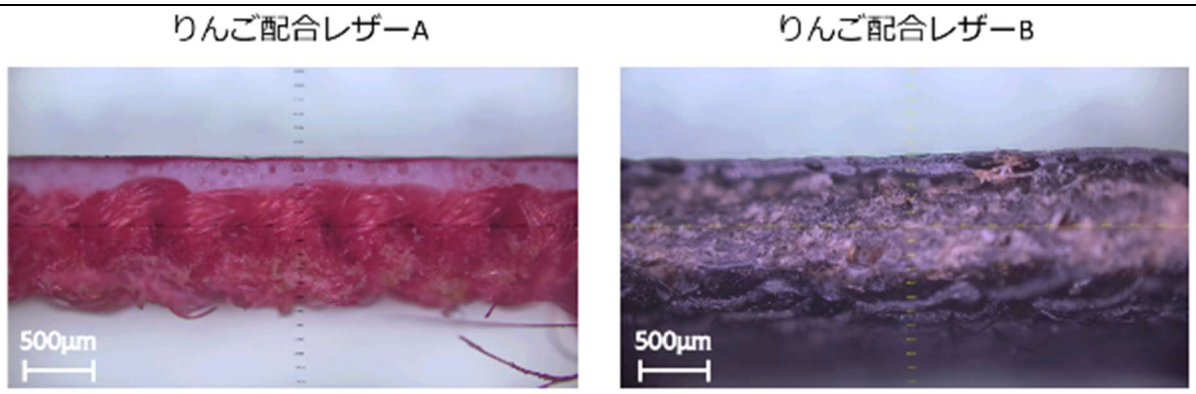


図 4：光学顕微鏡によるりんご配合レザーの断面（左：低配合率、右：高配合率）

・SEM による観察

より高解像度の観察手法として SEM を用いた観察を行った。まずはりんご配合樹脂の粒子径や形状、分散性の確認をした。レザー表面に観察用として、りんご配合樹脂を散布し、それを SEM で観察した。結果として、レザー表面でのりんご配合樹脂の粒子径は 10μm～100μm であり、角ばった形状をしていることが確認できた。

次にレザー断面の観察を行った。光学顕微鏡で観察できた空隙などがより鮮明に確認できた。りんごが凝集した部分が空隙となっているのではないかと考えられる。

しかし、切断面のみの観察のため、実際にりんごがレザー全体にどのように分布しているかなどの全体像を把握できていない。

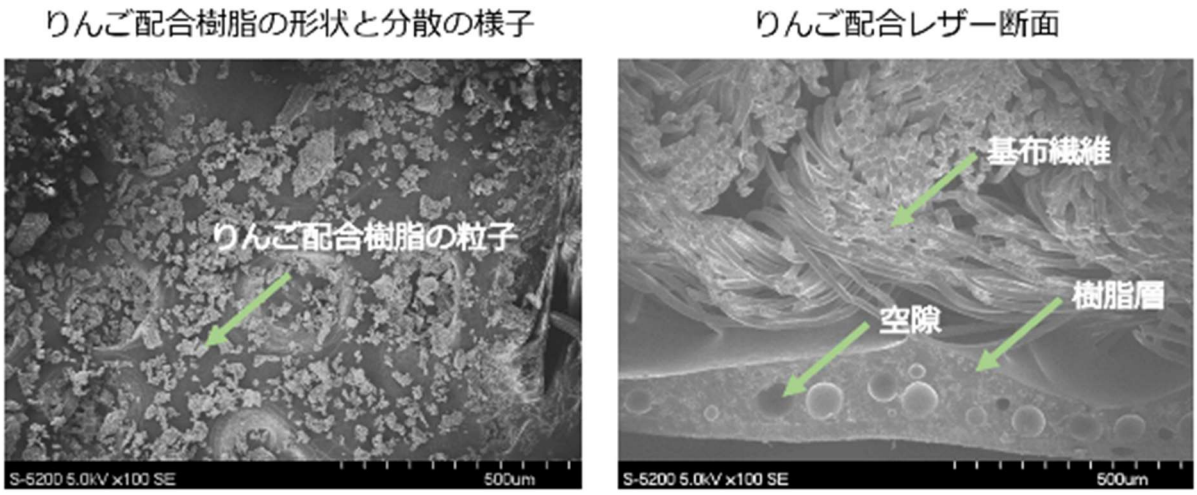


図 5：SEM による観察（左：りんご配合樹脂の粒子、右：レザーの断面）

【NanoTearsu 利用の目的】

・放射光 X 線 CT イメージングにより、過去の検討では測定の難しかったレザー内部構造を観察することで、りんごの配合がレザーに与える影響を明らかにする。

【測定ビームライン】

・BL09W 階層構造（白色・単色 X 線イメージング）

複数の CT 画像を合成処理することで、内部構造を三次元イメージを取得可能。

X線エネルギー：4.4～30keV（白色）

撮影枚数：1800 枚

・BL10U X 線コヒーレントイメージング

高強度コヒーレント X 線により、シングルナノメートルの分解能で三次元イメージを取得可能。

（BL09W よりも高分解能）
X 線エネルギー　2.1～15keV
撮影枚数　1800 枚

図 6：BL09W 装置写真

測定対象として、下記４種類のサンプルを選定した。
【測定サンプル】
① 低配合りんご PU（ポリウレタン）レザー
② 高配合りんご PU レザー
③ りんご配合 PVC（ポリ塩化ビニル）レザー
④ 通常の PU レザー（りんご未配合、家具用の既成レザー）

図 7：①のサンプル写真

レザーの品質評価には主に２項目ある。
・耐加水分解性（≒耐久年数）
・引裂強さ（≒強度）
各対象の相対的な差を図 8 に示す。

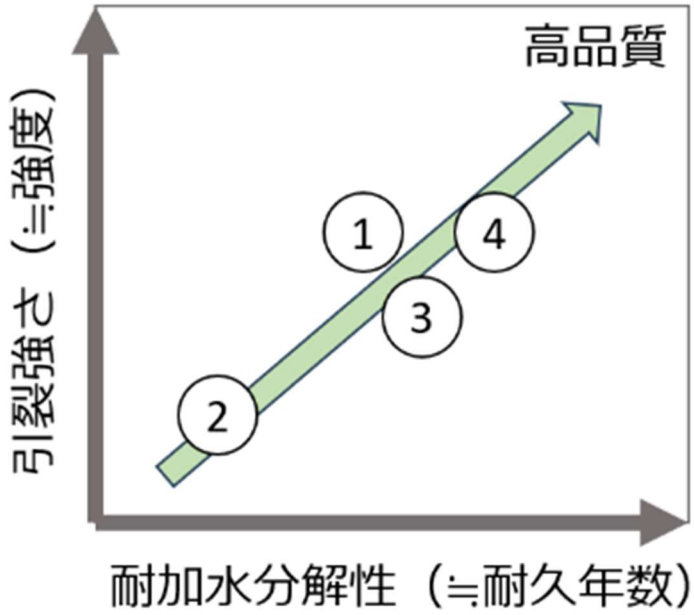


図 8：測定サンプルの品質の相対評価

・りんごの配合率（全体重量に対するりんご残渣の割合）：④＜①≒③＜②
　①と③はほぼ同程度の配合率。②が最も配合率が高い
・耐加水分解性：②＜①＜③＜④
　④　が最も加水分解への耐性が高い。
・引裂強さ：②＜①＜③＜④
　④が最も引裂への強度が強い。

①を基準に下記のような測定をすることで、
品質への影響を明らかにする。
・異なるりんご配合率での比較　　：①と②
・異なる製造方法での比較　　：①と③
・既成レザーとの比較　　：①と④

サンプル調整方法
・BL09W
レザー生地を、ハサミで 5mm 角程度に切断し、マイクロチューブに封入。試料ホルダーにセットして撮影。
・BL10U
レザー生地を、ハサミで幅 1mm 程度に切断し、試料ホルダーに両面テープで固定して撮影。

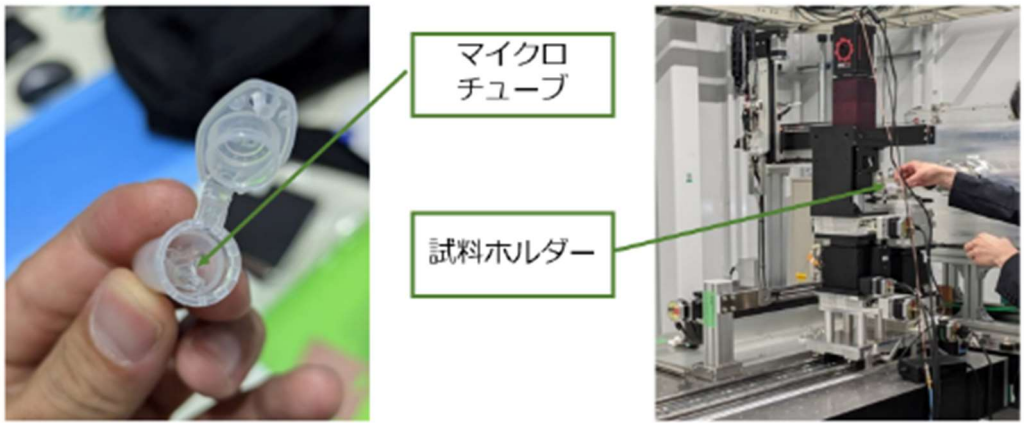
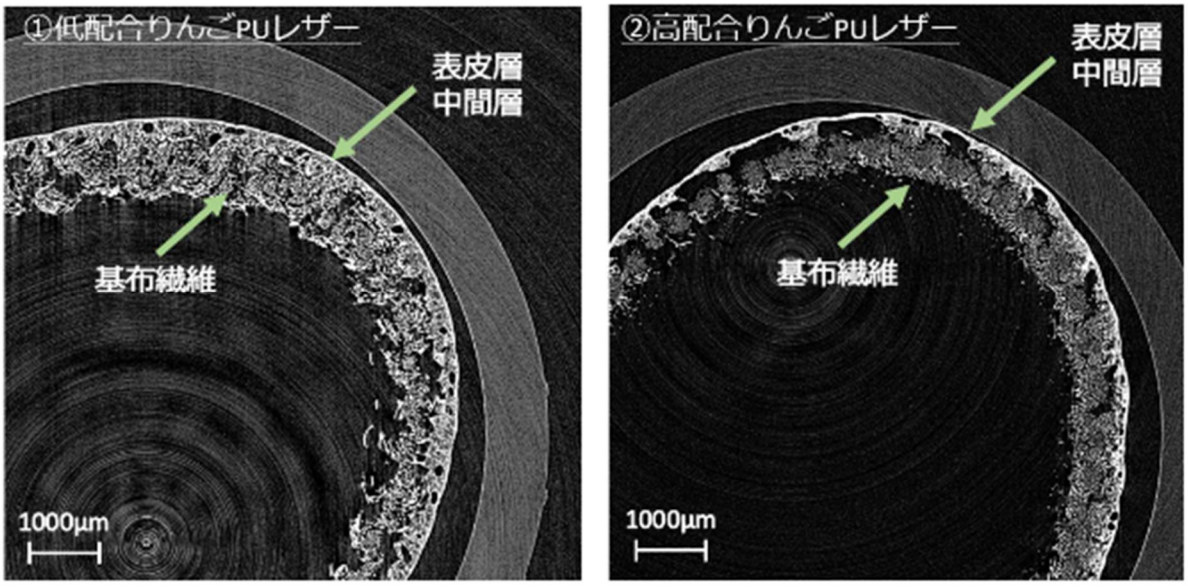


図 9：マイクロチューブ（左）、BL09W の試料ホルダーへのサンプルセット時（右）

5　結果及び考察（代表的なグラフや図を用いて分かりやすく説明すること）

【結果①BL09W りんご配合率の比較】

BL09W によるりんご配合 PU レザーの測定結果を以下に示す。りんご配合率の違うサンプルで比較することで、りんごの配合率が構造にどのように影響するかを観察する。

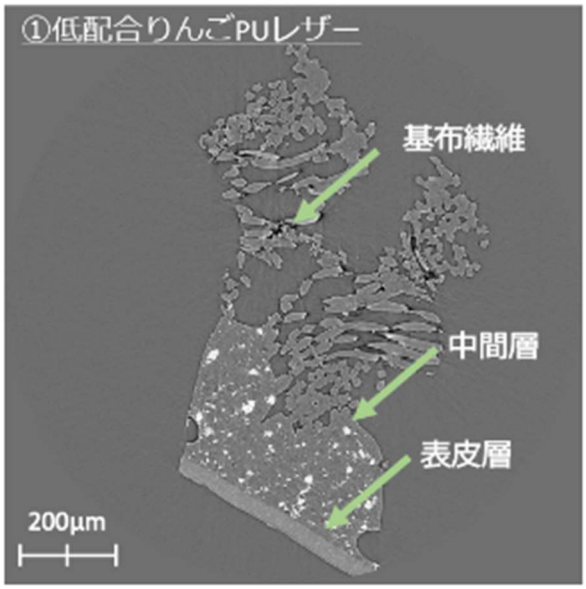


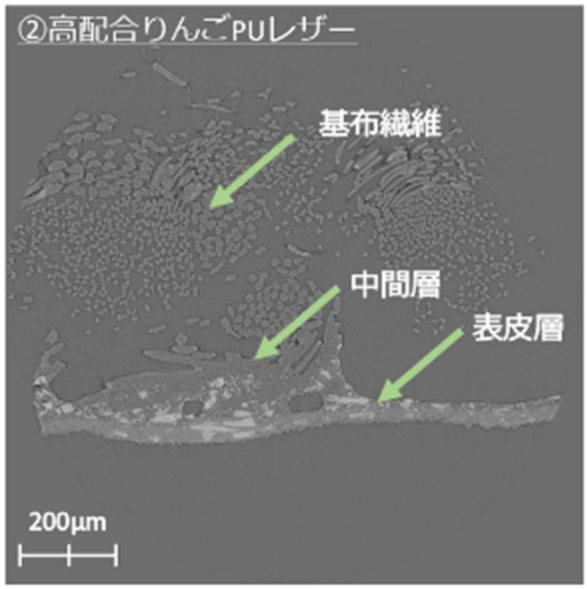
・①、②ともに表皮層と中間層は薄すぎて内部構造は確認できない。ただし、②は基布と中間層との間に空隙が多く、接着面が少ないように見える

・りんご残渣の配合率が高いことで、樹脂の接着力が弱まった結果だと考えられる。

【結果②BL010U りんご配合率の比較】

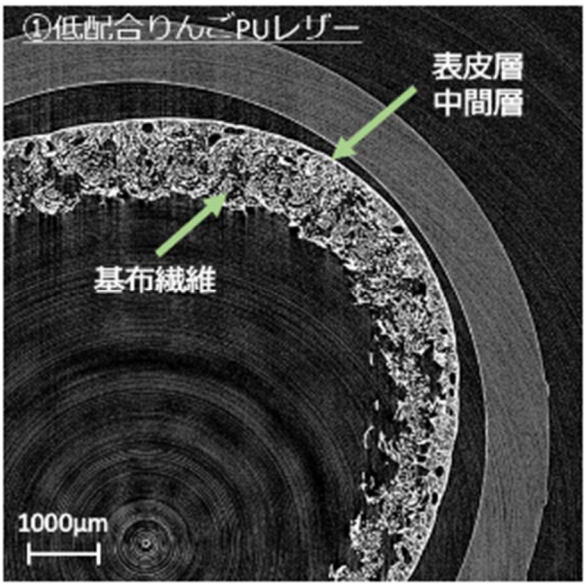
結果①と同じサンプルの BL10U による測定結果を以下に示す。BL09W よりもさらに高解像度での測定が可能な BL10U により、BL09W では詳細が分からなかった中間層の内部構造を観察する。

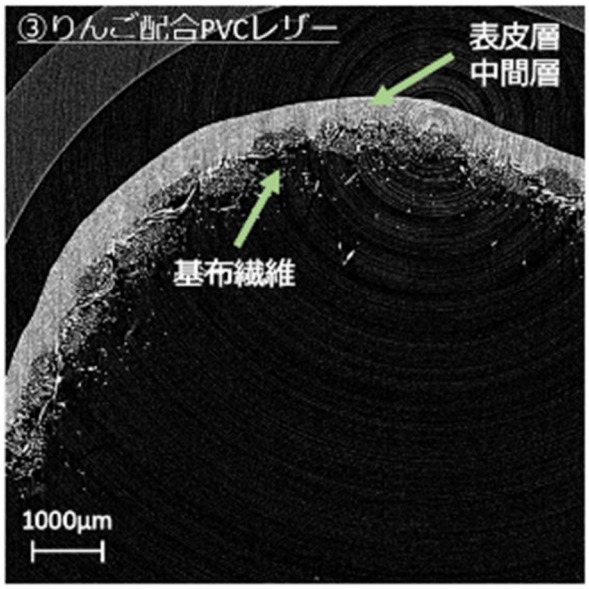




・①、②ともに表皮層は 30～50μm 程度。どちらも中間層内に白いフィラーがあり、②の方がフィラーのサイズが大きい。
・また②のみに表皮層内に白いフィラーがある。これらのフィラーはりんご由来だと思われる。②は高配合のため、りんごが凝集してフィラーが大きくなったと考えられる。
・②のサンプルでは、フィラーの存在が中間層と基布との密着を阻害したことで、接着力が弱まったのではないかと考えられる。

【結果③BL09W 製造方法の違いの比較】
PU（ポリウレタン）レザーと PVC（塩化ビニル）レザー、それぞれにりんご残渣を配合したサンプルの BL09W による測定結果を以下に示す。PU レザーと PVC レザーでは、樹脂原料自体や製造工程が異なるため、構造やりんごの配合の仕方の違いを比較した。

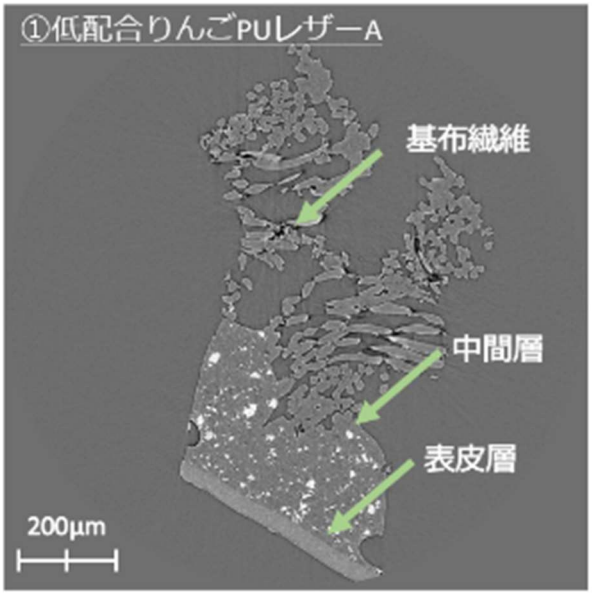


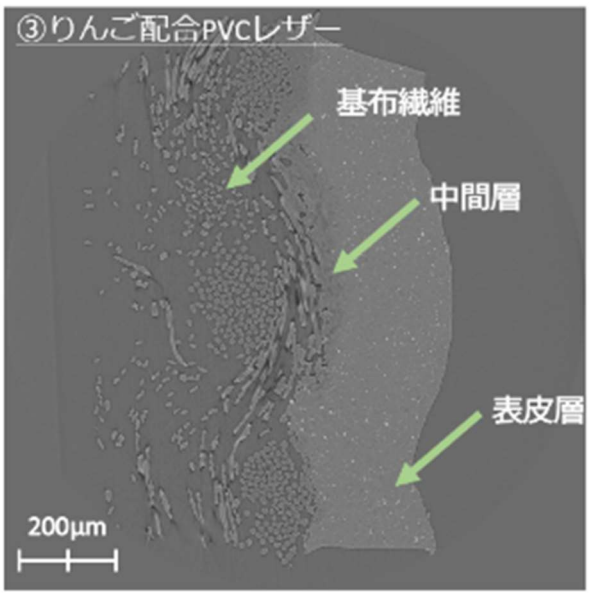


・③は、表皮層と中間層が①に比べて厚く、基布との接着面も多く見える。PVC レザーは PU レザーと比べて、樹脂原料の割合が多いため、その違いが表れている。
・両サンプルともりんごが配合されている様子は確認できない。

【結果④BL10U 製造方法の違いの比較】

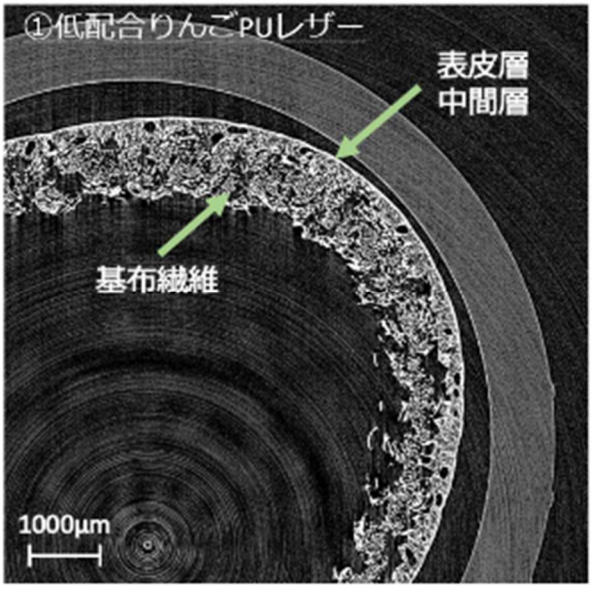
結果③と同じサンプル BL10U による測定結果を以下に示す。

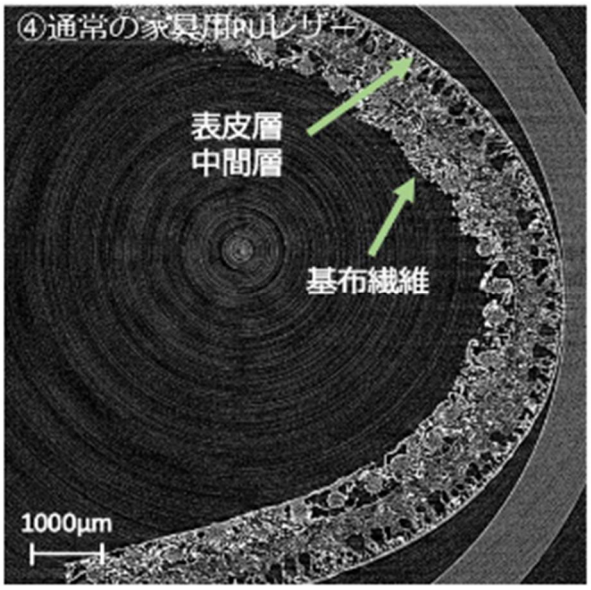




・③のは 250μm 程度と非常に厚い表皮層があり、その下に薄い中間層がある。また、③の表皮層内部には 5μm 程度の小さいフィラーが分散している。
PU レザーでは、フィラーが凝集しているが、PVC レザーでは凝集していないため、PVC レザーの方が、PU レザーよりもりんごの分散性が良いことが考えられる。

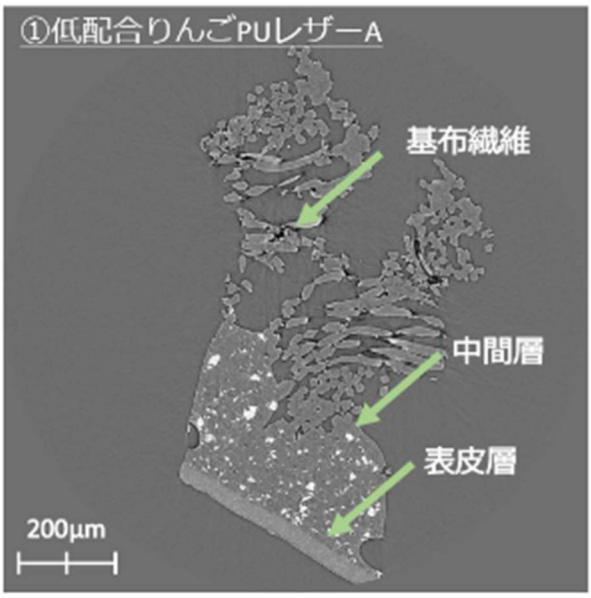
【結果⑤BL09W 家具用レザーとの比較】
レザー椅子などの家具に使用されている PU レザーとりんご配合 PU レザーの BL09W による測定結果を以下に示す。既存の PU レザーと比較することで、りんご残渣を配合したことによる構造の変化や、家具に用いる際の質感への影響の調査をする。

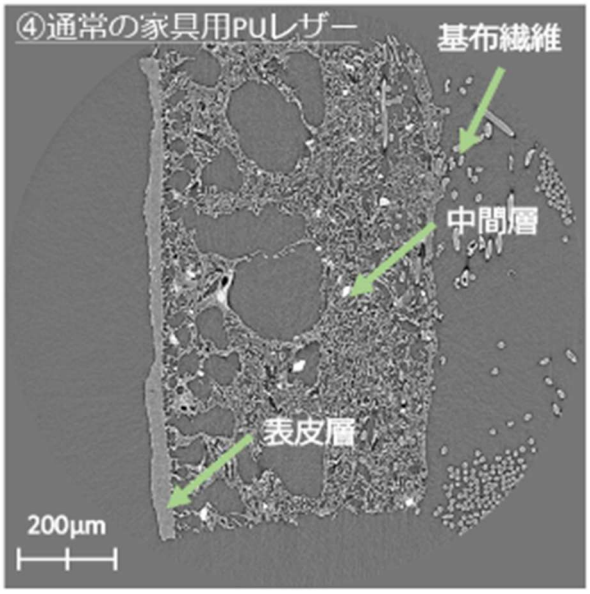




・④では表皮層は確認できないが、基布との間に空隙の多い中間層が確認できる。

【結果⑥BL10U 家具用レザーとの比較】
結果⑤と同じサンプルの BL10U による測定結果を以下に示す。





・④の家具用 PU レザーでは、20μm 程度の表皮層の下に、大きな空隙の多い 300μm 程度の発泡層（中間層）が観察できた。これにより高いクッション性が生まれていると思われる。また、中間層内には白いフィラーがわずかに点在しており、発泡剤やその他の添加剤ではないかと考えられる。

【まとめ】

・異なるりんご配合率での比較

高配合 PU レザーでは、りんご由来と思われるフィラーが凝集しており、低配合のものよりも中間層の空隙が大きくなっていた。フィラーが凝集し樹脂の流動性が低下することで空隙ができ、それによって空隙からの加水分解や引裂強さの低下が起こっていると考えられる。

・異なる製造方法での比較

PVC レザーでは、厚い表皮層にフィラーが細かく分散しており、空隙がほとんど見られなかった。そのため、耐加水分解性を維持できていると思われる。一方で引裂強さが低い事については、画像からは要因を判断できなかったため、樹脂の違いの影響が大きいと考えられる。

・既成レザーとの比較

既成レザーは、空隙の大きい中間層であったが、耐加水分解性や引裂強さはりんご配合レザーよりも良好であった。構造の違いだけでなく、りんごが水分を吸収して加水分解を促進してしまう、中間層が厚いことで品質が低下しづらいなどの影響が大きいのではないかと考えられる。

6　今後の課題

今回の測定により、りんごの配合率や製造方法が異なることで構造が変化することが示唆された。

今後は、下記のような測定をしていくことで、りんご配合レザーの品質向上に活用していきたいと考える。

・りんご配合率について、複数の配合率のサンプルを測定することで、配合率による構造の変化を観察する。

・レザー生地を引き延ばしながらリアルタイムで三次元画像を得る測定方法により、レザーの破壊メカニズムを調査する。

・りんご以外の食品残渣（パイナップルやキノコなど）を活用したレザーがあるため、利用する素材が異なることで構造や品質にどのような影響があるのかを調査する。

7　参考文献

1）人工皮革・合成皮革／Artificial Leather Synthetic Leather 第二版（2014 年発行）