(1997年4月17日受付・1997年6月17日受理)

小麦デンプン副産物(白粕)のポリウレタンへの利用

日東製粉㈱中央技術研究所 玉井洋介・佐々木康人
大妻女子大学家政学部被服学科 中村邦雄

Utilization of By-product (Shiro-Kasu) from Wheat Starch Industry for Polyurethane

Yousuke Tamai^{*1}, Yasuto Sasaki^{*1}, and Kunio Nakamura^{*2}

^{*1}Nitto Flour Milling Co., LTD, Tokai, Ohta-ku, Tokyo, 143, Japan

^{*2}Otsu Women's University, Sanban-cyo, Chiyoda-ku, Tokyo, 102, Japan

Abstract : Polyurethane (PU) foams and films were prepared from Shiro-kasu which was discharged from a commercial wheat starch and gluten production. PU foams were obtained by reacting the mixture of Shiro-kasu and polyol with diphenylmethane diisocyanate. Apparent density of PU foams decreased with increasing Shiro-kasu content because of increase of foaming ratio. The mechanical properties were measured by a tensile test machine. The compression stress of PU foams decreased and the tensile stress of PU films increased with increasing Shiro-kasu content. Thermal properties of PU's were measured by differential scanning calorimetry and thermogravimetry. Glass transition temperature (T_g) of PU's increased and decomposition temperature (T_d) of those decreased with increasing Shiro-kasu content. Biodegradability of PU films was measured by activated sludge method. The weight of PU films in activated sludge remarkably decreased with increasing Shiro-kasu content. These results indicated that Shiro-kasu could be used as a polyol for biodegradable PU.

(Received 17 April, 1997 ; Accepted 17 June, 1997)

1. 緒 言

日本のデンプンの年間生産量は約250万トンで、そのうち約4万トンが小麦デンプンである〔1〕。小麦デンプンは、小麦粉を原料とし、連続マーチン法を基本としたプロセスで生産される。図1に小麦デンプンの製造工程を示す。このフローから分かるように、原料に対し数パーセント以上の副産物が精製工程で産出する。デンプン乳を遠心分離する際に沈殿しなかった不溶性画分は、一般に「白粕」とよばれ、副産物のうち最も多くの割合を占めている。表1に白粕の凍結乾燥後の成分を示す。この表から明らかなように、白粕は小粒子のデンプンを主成分としており、細胞膜由来と思われる食物繊維、タンパク質などを含んでいる。現在、白粕はほとんど付加価値を有しておらず、一部が飼料として用いられているものの、大部分は産業廃棄物として処理されているため、有用な利用法の開発が待たれている。

近年、環境保全の立場から、生分解性を持つ高分子に

Fig. 1 Process of wheat starch industry.

ついて多くの研究がなされている〔2〕。ポリウレタン(PU)はポリオールとイソシアネートの反応によって得られる

Table 1 Component of Shiro-kasu* (%)

Moisture	5.9
Ash	1.2
Crude Protein	5.1
Starch	65.8
Crude Fat	0.1
Dietary Fiber	10.5

*Freeze-dried matter.

が、リグニン、木粉、バガス、コーヒー抽出残渣などの天然高分子を混合しても、十分に実用性を持つことが報告されている[3-17]。これらの素材は産業廃棄物として排出されるものであり、PUに应用することにより未利用資源の有効利用が図られる。さらに、天然物質をPUへ組み込むことによって、PUの分解性が向上することが期待される。

白粕の主成分であるデンプンは分子中に水酸基を持った高分子であり、先に述べた植物性素材と同様にポリオールとしてとらえることが可能である。本研究では、白粕を有効に利用するとともに、より生分解性の高いPUを得るために、白粕をポリオールとしてPUを調製し、その物性を検討した。

2. 実験

2.1 試料の調製

図2に白粕を添加したPUの調製フローを示す。白粕は、小麦デンプン精製工程中に生じたものを製造ラインより採取し、凍結乾燥して試験に用いた。PUフォームは、白粕と平均分子量400のポリプロピレングリコール(和光純薬㈱製)を混合したポリオールにスズ系反応触媒(ジラウリン酸ジ-n-ブチルスズ(IV)、和光純薬㈱製)、シリコン系整泡剤(SH193、東レダウコーニングシリコン㈱製)、および発泡剤(水)を加えてホモジナイザー(ウルトラタラックスT-25、(有)イカ・ジャパン製)で約3分間攪拌し、均一化を図った。これにジフェニルメタンジイソシアネート(MDI、コスモネートM-200、三井東圧化学㈱製)を加え、さらにホモジナイザーで良く攪拌して反応させ調製した。

PUフィルムは、白粕と平均分子量400のポリエチレングリコール(和光純薬㈱)を混合したポリオールとMDIをテトラヒドロフラン(和光純薬㈱)中で約1時間反応させた後、デシケーター内の水平なガラス板上に製膜し調製した。

ポリオールの全量を白粕にしてPUを試作した場合、MDIとの反応はおこすものの、PUフィルムは硬化し、製膜中亀裂を生じて均質なものが得られなかった。また、PUフ

Fig. 2 Preparation scheme of polyurethanes (PU) containing Shiro-kasu.

ォームは発泡が良好ではなかった。本研究では、PUとしての物性が保たれ、試験試料が容易に調製できる条件にしばって検討した。

PUフォームは淡黄色で均一な発泡を持つ硬質系のものが得られた。PUフィルムは淡黄色で半透明な、厚さ約0.3 mmのものが得られた。得られた試料は120°C、30分間熱処理後、以下の測定に供した。白粕の混合量は次の式で定義した。

白粕の混合量 = 白粕重量 / ポリオール重量

2.2 ポリウレタンフォームの発泡状態の評価

PUフォームを縦・横・高さそれぞれ約50mm・50mm・40mmに切り出し、体積(V)および重量(W)を測定してフォームの見かけの密度($\rho = W/V$)を算出した。また、フォームを横方向にスライスした薄片を、倍率200倍のCCDカメラによって透過光にて撮影した後、画像を専用ソフトウェア(Image Command 5098: 日本アビオニクス㈱製)にてコンピューター上で2値化処理し、フォームの発泡率(=気泡面積/全表面積×100(%))を求めた。さらに、走査型電子顕微鏡(S-410: ㈱日立製作所製)による観察に供し、発泡状態を比較した。

2.3 力学的強度測定

力学的強度は引張試験機(テンシロンRTA-500: オリエンテック㈱製)を用いて測定した。フォームの圧縮試験はASTMD1621(JIS7220)に準じて行った。密度測定の際に作成した試験片を用い、圧縮速度2mm/minにて測定した。得られた応力-歪曲線(S-Sカーブ)より、圧縮率10%の応

力を読みとり、強度を評価した。

フィルムの引張試験は試料を幅5mmに切り出し、ゲージ間隔50mm, 引張速度5mm/minにて測定した。得られたS-Sカーブより、破断点応力、破断点伸度を読みとった。

2.4 熱分析

試料のガラス転移温度(T_g)は示差走査熱量計(DSC, DSC 200C:セイコー電子工業㈱製)を用い、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 試料重量約10mgで測定した。各試料のDSC曲線から既報[18]の方法によって T_g および比熱容量差(ΔC_p)を読みとった。

フィルムの分解開始温度の測定には示差熱天秤(TG, TG/DTA220:セイコー電子工業㈱製)を用いた。窒素雰囲気中における重量の変化を昇温速度 $20^\circ\text{C}/\text{min}$, 試料重量約10mgにて測定し、分解開始温度(T_d)を読みとった。

2.5 ポリウレタンフィルムの生分解性

活性汚泥中における生分解性の評価は、下水処理プラント(芝浦水処理センター)の水槽内にフィルム(100mm×100mm)を一定期間放置し、フィルム重量を経時的に測定して行った。測定は1週間おきに12週間行い、水槽内よりフィルムをとりだし水洗後、 120°C , 30分間乾燥器中で乾燥したフィルムの重量を電子天秤で秤量した。

3. 結 果

3.1 発泡性

図3にPUフォームの見かけの密度ならびに発泡率を示す。図から明らかなように、密度は白粕混合量0.3までは混合量とともに減少し、混合量0.3で極小値を示し、それ以上では増加した。逆に、発泡率は混合量0.3で極大値を示した。図4に白粕を混合していないPUフォーム(a), 白粕混合量0.3(b)および0.4(c)のPUフォームの電子顕微鏡

Fig. 3 The values of apparent density and foaming ratio plotted against Shiro-kasu/polyol ratio.

の観察結果を示す。白粕の入っていないPUフォームに比べ、白粕混合量0.3のPUフォームは気泡の径は小さかった。また、白粕混合量0.4のPUフォームは気泡がつぶれて扁平化し、相対的に気泡部分の面積の減少が認められた。

3.2 力学強度

図5にPUフォームの圧縮試験およびPUフィルムの引張試験によるS-Sカーブを示す。また、図6にS-Sカーブから読みとった応力と白粕混合量との関係を示す。フォームの場合(A), 圧縮歪約4%の点に降伏点が認められ、その後歪率10%付近までなだらかな変化を示した。10%歪時の圧縮応力を比較すると、白粕の混合量の増加とともに応力が減少する傾向が認められた。

フィルムの場合(B), 白粕混合量の少ない試料では降伏

Fig. 4 Scanning electron microphotographs of polyurethane foams. (a): Shiro-kasu/polyol=0 (b): Shiro-kasu/polyol=0.3 (c): Shiro-kasu/polyol=0.4 Scale bar corresponds to 0.5mm.

Fig. 5 Stress-strain curves of polyurethane foams (A) and films (B).

Fig. 6 Stress at break of PU films and stress at 10% strain of PU foams plotted against Shiro-kasu/polyol ratio.

点を示すS-Sカーブが得られたが、混合量が多くなると降伏点が認められなくなり、直線的な変化になった。白粕の混合量の増加とともに破断点応力は増加し、破断点伸度は減少する傾向を示した。

3.3 熱的性質

図7にPUフォームおよびフィルムのDSC曲線から読みとった T_g および ΔC_p を示す。PUフォーム、フィルムのいずれも、白粕の混合量とともに T_g は上昇した。PUフォームはPUフィルムに比し、高い T_g を示した。また、白粕の混合量の増加とともに ΔC_p は低下した。

図8にTG測定から読みとった T_d と白粕混合量の関係を示す。図中の破線は白粕の T_g を示している。PUフィルムの T_d は白粕の混合量の増加とともに低下し白粕の数値に近づいていることが認められた。

Fig. 7 Glass transition temperatures (T_g) and heat capacity differences between glassy state and rubbery state (ΔC_p) of polyurethane foams (A) and films (B) having various Shiro-kasu/polyol ratio.

Fig. 8 Relationship between decomposition temperature (T_d) and Shiro-kasu/polyol ratio.

Fig. 9 A change of the weight of polyurethane in activated sludge.

3.4 生分解性

図9に活性汚泥中のPUフィルムの生分解にともなう重量変化を示す。図からわかるように、白粕の混合量が多いほど、PUフィルムの重量減少は顕著になった。減少は、主にははじめの1カ月間に起こり、それ以降はゆっくりと減少することが分かった。

4. 考 察

PUフォームの圧縮強度は見かけの密度と強く相関しており、白粕混合量の増加とともに密度が低下し、それによってもって圧縮強度は低下した。この傾向は廃植物油〔6〕セリシン〔7〕、茶殻〔8〕をPUフォームに混合した場合に

もみられたことが報告されている。圧縮強度の低下は、白粕の組み込みによる発泡力の増加とともにセルを形成している隔壁膜が薄くなり、強度が小さくなったためにおこると考えられる。ただし、白粕の混合量が大きくなると(混合量0.4)PUフォームの密度は増加するが、強度は低下している。これは、図4(c)にみられるように混合量が大きすぎるとセルの均一な形成が困難となり、発泡途中でセルが一度つぶれて再形成されたり、ゆがんだセル構造になったりしたためと推察される。白粕を混合したPUフォームの力学的特性は、白粕の混合に起因する分子架橋の変化よりも、むしろ発泡状態に大きく依存していると考えられた。

一方、熱分析の結果から、PUフォームの T_g は白粕の混合量の増加とともに上昇し、 ΔC_p が低下することが観測され、白粕がPU中でハードセグメントとして作用していることが示唆された。

PUフィルムの強度測定の結果から、白粕の混合量の増加とともに引張強度が増加することが示された。実験の項で述べたように、ポリオールを白粕としてもMDIとの反応がおきることから、白粕はPU中で反応点となりうると考えられる。白粕が関与した複雑な三次元構造の形成と、白粕のハードセグメントとして働きが、PUフィルムの引張強度増加の要因であると推察される。

熱分析の結果からは、白粕の混合量の増加とともに T_g が上昇し、 ΔC_p が低下することが認められ、PUフォームの測定結果と一致した。ただし、PUフィルムの T_g はPUフォームに比べ、約40°Cも低くなった。これはPUフォームとフィルムではポリオールとMDIの反応様式が異なるためであると考えられる。つまり、PUフィルムの場合、ポリオールとして2官能のポリエチレングリコールを用いていることと、テトラヒドロフラン中での溶液重合で調製しておりゆっくりとした反応系になることより、PU中の鎖延長反応が優先して起こっていると推察される。一方、PUフォームの場合、3官能のポリプロピレングリコールを用いており、反応時間は1~2分間と短いため、PU中の3次元化が促進されていると考えられる。

白粕の混合にともない T_d が低下する傾向が認められたが、これは T_d の低い白粕がPUに組み込まれたことに起因すると考えられる。分解温度の低下によって、PUを焼却処分するときに焼却炉にかかる負担が軽減されることが期待できる。

生分解性試験においては、活性汚泥中での重量減少が認められ、自然界での分解の可能性が示唆された。実験初期における重量減少は、PUフィルム中の白粕の混合割合にほぼ相当しており、PUに組み込まれた白粕部分が優先的に分解されることが示唆された。

5. 結 論

白粕をPUに組み込むことにより、PUフォームおよびフィルムを形成することが可能であり、物性も白粕量を制御することにより各種得られることが分かった。また、混合した白粕量の増加とともに生分解性も向上することが明らかとなり、PUの原料として利用できると期待される。

本研究は農林水産省「食品産業エコ・プロセス技術研究組合」の研究課題として、株式会社新進と共同で取り組んだものである。また、本論文の要約は平成8年度繊維学会年次大会研究発表会において口頭にて発表した。

文 献

1. 「小麦粉—その原料と加工品—改訂第三版」, 日本麦類研究会, p.792(1994).
2. 岩月誠, 工藤謙一, 澤田秀雄, 白石信夫, 谷吉樹, 福田和彦, 星野明, 「バイオプラスチックのすべて」, 工業調査会(1992).
3. 中村邦雄, 畠山兵衛, 紙パ技協誌, 44, 849(1990).
4. K. Nakamura, R. Morck, A. Reimann, K. Kringstad, and H. Hatakeyama, *Polym. Adv. Tech.*, 2, 41(1990).
5. K. Nakamura, T. Hatakeyama, and H. Hatakeyama, *Polym. Adv. Tech.*, 3, 151(1992).
6. 中村邦雄, 西村優子, 高論集, 50, 881(1993).
7. 中村邦雄, 西村優子, 畠山立子, 畠山兵衛, 織学誌, 51, 111(1995).
8. 西村優子, 中村邦雄, 家政学会第46回大会講演要旨集, p.203(1994).
9. H. Hatakeyama, S. Hirose, T. Hatakeyama, K. Nakamura, K. Kobashigawa, and N. Morohoshi, *J. Macromol. Sci.*, A32, 743(1995).
10. 渡嘉敷唯章, 廣瀬重雄, 畠山兵衛, 織学誌, 51, 118(1995).
11. 諸星紀幸, 廣瀬重雄, 畠山兵衛, 渡嘉敷唯章, 照屋輝一, 織学誌, 51, 143(1995).
12. S. Hirose, K. Kobashigawa, and H. Hatakeyama, *SEN'I GAKKAISHI*, 50, 538(1994).
13. V. P. Saraf, and W. G. Glasser, *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 1187(1984).
14. T. G. Rials, and W. G. Glasser, *Holzforschung*, 38, 191(1984).
15. V. P. Saraf, W. G. Glasser, G. L. Wilkes, and J. E. McGrath, *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 2207(1985).
16. V. P. Saraf, W. G. Glasser, and G. L. Wilkes, *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 3809(1985).
17. O. H. H. Hyu, and W. G. Glasser, *Appl Polym. Symp.*, 28, 297(1975).
18. S. Nakamura, M. Todoki, K. Nakamura, and H. Kanetsuna, *Thermochimica Acta*, 136, 163(1988).