Preparation and Mechanical Properties of Bean-curd Refuse/Biodegradable Polymer composites

○学 長岡洋史 (秋田県立大院) 正 邱 建輝 (秋田県立大)
 正 中山 昇 (秋田県立大) 正 熊沢鉄雄 (秋田県立大)
 工藤 素 (秋田産技センター) 鎌田 悟 (秋田産技センター)

Hiroshi NAGAOKA, Graduate School of Akita Prefectural University,
 84-4 Ebinoguchi, Tsuchiya, Yurihonjyo, Akita

Jianhui QIU, Noboru NAKAYAMA, Tetsuo KUMAZAWA, Akita Prefectural University

Makoto KUDO, Satoru KAMATA, Akita Prefectural R and D Center

1. 緒言

近年、資源の枯渇や地球環境問題等が深刻化されている。高分子工業においても環境負荷が少なく、廃棄可能な生分解性樹脂に関する研究も盛んに行われている¹⁾。しかし、製造コストが高く、普及にはまだ至っていない。

また、食品業界においても食品廃棄物の問題がある^{2),3)}。豆腐製造時の副産物であるおからは産業廃棄物として位置づけられており、年間で約 70 万トン産出されている。また、平成 13 年に食品リサイクル法が施行され、今年から食品関連事業者は食品廃棄物を 20%削減させるという目標値を定めている。そのため、最近、おからの利用に関する研究が盛んに行われている⁴⁾。しかし、おから特有の日持ちの悪さや臭い等の問題点があり、乾燥処理や脱脂処理を行う必要がある。

本研究では生分解性樹脂の普及と、おからの有効利用を考え、生分解性樹脂とおからの複合材料を作製し、おからを脱脂処理することによる成形品の外観や材料強度に及ぼす影響を調べた。

2. 材料及び実験方法

2.1 材料

母材には生分解性樹脂(ダイセル化学工業(株)製 セルグリーン PH7)を用いた。セルグリーンを使用した理由としては、おからと複合化させたときに、成形温度があまり高すぎると、おから中に含まれる脂質が酸化してしまい、悪臭が発生してしまうことから、成形温度の低い生分解性樹脂を選んだ。

おからは、Table1 に示すように水分を 80%以上含み、腐敗しやすいため、乾燥機中で約 300℃の熱風により乾燥を行った。その後、乾燥させたおからは粒子が大きいため、生分解性樹脂と均一に混ざり合うように、粉碎処理を行った。さらに、おからの成分中に含まれる脂質には、大豆特有の臭いの原因となる不飽和脂肪酸等が含まれ、高温成形で使用する臭いが発生するため、溶剤を用いて脱脂処理を行った。脱脂の方法は、粉碎したおからと溶剤を 1350g : 3L の割合でビーカーの中に入れ、攪拌機で攪拌を行った。溶剤は、エチルアルコール(純度 99.5%)、アセトンの 2 種類を用いて脱脂処理に与える影響を比較した。また、おから粉末および抽出物質の測定には、フーリエ変換型赤外分光光度計(FT-IR, 日本分光工業(株)製 FT-IR-8900μ)により測定した。

Table1 Element of Bean-curd Refuse

水分	たんぱく質	脂質	炭水化物	灰分	カルシウム
83.7	3.2	2.1	9.9	0.7	0.16

2.2 試験片の成形

小型混練機(クリエイトプラスチック株式会社製 CH-1100)に生分解性樹脂のペレットとおからの粉末を重量組成比(セルグリーン:おから粉末=100:0, 90:10, 70:30, 50:50)でペレットを作製し、その後、作製したペレットを再度混練機に投入し、金型を設置して、JIS1(1/2)号形ダンベル型試験片を作製した。射出成形条件は、射出温度 T : 130℃, 射出速度 V_i : 1mm/s, 金型温度 T_c : 60℃とした。しかし、脱脂おからを 50wt%添加したブレンド材は流動性が悪く、成形できなかった。

2.3 引張試験

作製したダンベル型試験片を用いて、引張試験機(INSTRON(株)製 Series 3360)で引張試験を行い、引張強さ(σ)及び破断歪み(ϵ)を求めた。試験条件は引張速度 10mm/min, 室温 23±1℃である。

2.4 破断面の観察

ダンベル型試験片を冷凍破断させ、破断面を走査型電子顕微鏡 S-4300 型(日立製作所(株)製)を用いて観察した。

3. 実験結果及び考察

3.1 おからの脱脂処理

Fig.1 に、無処理のおから、及びエチルアルコール(純度 99.5%)又はアセトンを用いて脱脂処理を行ったおからの赤外吸収スペクトルの波形を示す。脂質の分子中にはカルボキシル基を有するカルボン酸を含んでおり、無処理のおからでは 1725cm⁻¹ 付近にカルボン酸中の C=O の伸縮振動の吸収が認められた。しかし、各溶剤で脱脂処理を行った結果、1725cm⁻¹ 付近に認められる C=O の伸縮振動による吸収ピークが低くなり、脂質が除去されていることがわかる。また、溶剤の種類の影響を比較すると、アセトンで脱脂処理を行ったおからの方が、エタノールで脱脂処理を行うよりも、1725cm⁻¹ 付近に認められる C=O の伸縮振動による吸収ピークが低くなり、より脂質が除去されていることがわかる。しかし、アセトンの使用は環境にあまり良くないことから、以後、本実験ではエチルアルコールで脱脂処理を行ったおからを使用することとする。

また、Fig.2 には、無処理のおからとエチルアルコールで脱脂処理を行った脱脂おからの SEM 写真を示す。無処理のおからの粒度は約 $30\ \mu\text{m}$ であったのが、2 次粒子化しており約 $200\ \mu\text{m}$ 程の粒子の塊も確認された。しかし、脱脂処理を行うことによって、おからの中に含まれる脂質が除去されたため、脂質によるおからの 2 次粒子化が起こらなくなり粒子は均一に約 $30\ \mu\text{m}$ であった。

Fig.1 Effect of kind of solvent on Treatment of removing fat

a) No treatment

b) Treatment with ethyl alcohol

Fig.2 SEM photographs of Bean-curd Refuse

3.2 脱脂処理及びおからの添加量による引張特性の変化

Fig.3 には、引張強さおよび破断歪みに及ぼす脱脂処理の影響を示す。おからの脱脂処理の有無にかかわらず、おからを 10wt.% 添加した場合、破断歪みは急激に減少し、母材の破断歪みが 1300% だったのに対し、約 300% となった。引張強さは、母材が約 16MPa であったが、エタノールで脱脂処理を行うことによって約 18MPa となり、母材の引張強さよりも約 12% 上昇した。また、脱脂処理の影響を比較すると、脱脂処理を行うことにより、無処理のおからを添加した場合よりも、全体的に強度が上昇した。しかし、破断歪みについては、脱脂処理をすることで全体的に減少している。

おからを脱脂処理することにより複合材料の強度が上昇した要因を調べるために、無処理のおから又は脱脂おからを 10wt.% 添加した複合材料の SEM 観察を行った。その結果、おから中の脂質を除去することによって複合材料内部で、おから粒子の 2 次粒子化がなくなり、おから粒子がブレンド材内部でよく分散し、そのため強度が上昇したと考えられる。また、破断歪みが減少した要因としては、脂質を除去したことによって、内部で樹脂とおから粒子の間の滑りが悪くなったためであると考えられる。

また、ブレンド材成形品の外観や臭いは、おからを脱脂処理することで、おから中に含まれる脂質の酸化が抑えられ、変色及び臭いも抑えることができた。しかし、おからの添加量が 50wt.% の場合には、おからの添加量が多かったため、成形品は焦げ茶色に変色した。

Fig.3 Effect of Treatment of removing fat on Tensile Strength and Fracture Strain

4. 結言

本研究は、生分解性樹脂とおからの複合材料を作製し、おからを脱脂処理することによる成形品の外観や材料強度に及ぼす影響を調べた。その結果、以下のことがわかった。

- 1) おからを脱脂処理することによって、粒子を細かくすることができた。成形品の外観や臭いについては、大豆特有の臭いのある程度取除くことができ、更に成形品の変色も抑えられた。
- 2) 生分解性樹脂とおからをブレンドする場合に、おからを脱脂処理することで、おからの添加量が 10wt.% の場合、母材の引張強さより約 12% 上昇した。

参考文献

- (1) 山田和信：高分子論文集 59, [12], p.760 (2002)
- (2) 清水直人：農業機械学会誌 66, [3], p.8 (2004)
- (3) 渡辺篤二：研究ジャーナル 17, [8], p.6 (1994)
- (4) 鎌田栄基：食品工業 46, [6], p.53 (2003)