高分子論文集（Kobunshi Ronbunshu），Vol. 65, No. 5, pp. 342—348（May, 2008）

おからの脱脂処理およびその生分解性高分子複合材料の力学特性

邱　建輝[*1]・長岡 洋史[*1]・張　敏[*2]・村田 拓哉[*1]
馮　輝霞[*3]・工藤　素[*4]・鎌田　悟[*4]

（受付 2007 年 8 月 9 日・審査終了 2007 年 12 月 21 日）

要　旨　本報は豆腐の副産物であるおからの脱脂処理の効果および作製した生分解性高分子複合材料の力学特性などについて検討した．その結果は次のとおりである．(1)エチルアルコールなどの溶剤はおからに含まれている脂質を抽出することが可能である．また，脱脂おからを添加した複合材料は大豆特有の臭いを抑えることができる．(2)おからの脱脂処理はかくはん時間を増加するよりも，処理回数を増やした方が効果的である．(3)脱脂おからを添加した複合材料は未脱脂おからより高い引張強度を有することがわかる．これは，主に脱脂処理によりおから粒子の微細化，分散性の改善および粒子表面に微孔の形成による異相界面の接着性の向上などと考えられる．(4)脱脂おからを 50％まで添加しても複合材料の引張，曲げおよび衝撃強さはそれほど，急激な低下がなかった．これは前述した脱脂処理の効果と関係があると思われる．

1　緒　　言

近年，資源の枯渇や地球環境問題などが深刻化されつつある．これまでの大量消費・大量廃棄の経済社会構造や生活様式を見直し，資源を有効に利用するとともに，環境を保全させ，持続可能な社会を構築していくための技術開発が求められている．プラスチック業界では，多量の廃棄高分子をどのように処理・処分するかが大きな社会問題となっている．たとえば，日本では，現在，国民 1 人当たりのプラスチック年間消費量は約 100 kg/年であり，廃プラスチック総排出量は 1,006 万トンにも達している[1)]．これらの問題を解決する手段の一つとして，環境に調和する生分解性樹脂に関する研究が盛んに行われている[2)~5)]．しかし，生分解性樹脂を幅広い分野で利用するには，コスト低減と力学特性の両方を兼ね備える必要がある．現在では，生分解の機能を失わせずに，高強度化する試みとして，グリーンコンポジットに関する研究が注目されている．たとえば，竹[6)~12)]，麻[13),14)]，ケナフ[15)]，バガス[16),17)]などの天然植物繊維と生分解性樹脂の複合化が検討されている．

一方，食品業界においても食品廃棄物の問題がある．たとえば，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[18)]．また，2001 年に「食品リサイクル法」[19)]が施行され，2006 年までに食品加工業者は産業廃棄物を 20％削減することを定めている．現在では産業廃棄物の処理によるコストの増加は食品加工業者にとって大変困難な立場に立たされている．

本研究では生分解性樹脂の普及と植物性廃棄物の有効利用を考え，生分解性樹脂とおからの複合材料を作製し，おからの脱脂処理効果および作製した複合材料の内部構造と力学特性について検討した．

2　試験片の作製および試験方法

2.1　実験材料

試験に使用したマトリックス樹脂は主に生分解高分子材料であるコーンポール（日本コーンスターチ（株）製，M2）であるが，おからの脱脂効果を検討するために，セルグリーン（ダイセル化学工業（株）製，PH7）も用いた．コーンポール（M2）はトウモロコシから作られた加工デンプンをベースとした天然系の非結晶性生分解性樹脂である．化学式が $H[C_6H_{10}O_5]_n[OCO(CH_2)_{0\text{–}16}CH_3]_m$ であり，ガラス転移温度が 70℃ である．また，コーンポール（M2）は引張強度が比較的高いが，破断伸びが低く，脆性的な材料である．一方，セルグリーン（PH7）は石油

*1 秋田県立大学システム科学技術学部機械知能システム学科（〒015–0055 由利本荘市土谷字海老ノ口 84–4）
*2 陝西科技大学化学与化工学院（〒710021 陝西省西安市未央大学園区）
*3 蘭州理工大学石油化工学院（〒730050 甘粛省蘭州市七里河区蘭工坪路）
*4 秋田県産業技術総合研究センター（〒010–1623 秋田市新屋町字砂奴寄 4–11）

系の ε-カプロラクトンモノマーを原料とした高結晶性の生分解性樹脂である．分子量が 1 万以上の高分子ポリカプロラクトン系で，化学式が$[C_6H_{10}O_2]_n$ であり，融点が 60℃，ガラス転移温度が－60℃ である．また，セルグリーン（PH7）は引張強度が低いが，破断伸びが高く，延性的な材料である．

本報は主にコーンポールをマトリックスとする複合材料を検討することを目的としているが，コーンポールの成形温度が高く（170℃），おからの脂質の熱分解温度に達しているため，複合材料におけるおからの脱脂効果を検討する場合は脂質が熱分解されるため，脂質の存在による影響であるか，あるいは脂質の熱分解による影響であるかが区別できなくなる．したがって，単純におからの脂質の影響を調べるには，脂質の熱分解温度 170℃ より低い成形温度のセルグリーン（PH7，成形温度 130℃）を使用した．

また，豆腐製造時の副産物であるおからは，秋田県の豆腐製造企業から直接入手した粒度約 500 μm の乾燥したものである．このおからはおから粉砕機〔マエダ・スーパー・テクノ（株）製〕で，粒度 100 μm まで粉砕した．

2.2　脱脂処理

おからに含まれている脂質は，高温成形する際に変色，臭いが発生する原因であるため，溶剤を用いて脱脂処理を行った．脱脂方法は，粉砕したおからと溶剤を 1350 g：3 L の割合でビーカーの中に入れ，かくはん機でかくはんを行い，その後，ろ過することにより脱脂おからを採取した．溶剤は，エチルアルコール（純度 99.5 %）とアセトンの 2 種類を用いて比較した．また，脱脂処理条件が脱脂効果に与える影響を調べるために，かくはん時間を 30 min, 60 min, 120 min, 240 min の 4 通りに変化させ，さらに，脱脂回数の影響も検討した．

2.3　FT IR 測定

おからの脱脂処理効果などを検討するために，フーリエ変換型赤外分光光度計（パーキンエルマー（株）製 Spectrum One）を用いて全反射測定法（ATR 法）で測定した．測定するとき，おからの充填量は約 50 mg である．また，測定精度を確認するために KBr 錠剤法も行った．さらに，脱脂処理後における溶剤抽出物質を蒸留し，その残留物の液体を金属表面に塗布し，反射法で測定した．

2.4　試験片の作製

脱脂おから粉末は 100℃, 4 時間で予備乾燥を行った後，所定の割合（おから添加率 α＝0～50 wt%）で生分解性樹脂のペレットと混ぜておき，二軸押出混練機を用いて混練加工を行った．混練条件は温度 170℃（セルグリーンの場合：130℃），回転速度 31 rpmである．混練加工により作製されたペレットから射出成形機（FANUC（株）製 ROBOSHOT S2000i）でそれぞれ，JIS 1 号ダンベル形引張試験片（平行部，長さ 60 mm×幅 10 mm×厚さ 4 mm）とシャルピー衝撃試験用の試験片（長さ 80 mm×幅 10 mm×厚さ 4 mm，ノッチ先端半径 0.25 mm，深さ 2 mm，角度 45 度）を作製した．射出成形条件は射出温度 170℃（セルグリーンの場合：130℃），射出速度 10 mm/s，金型温度 40℃ である．また，曲げ試験に用いた試験片は JIS 1 号ダンベル形引張試験片の中央部から長さ 80 mm×幅 10 mm×厚さ 4 mm の長方形試料を切出した．

2.5　力学特性の評価

引張試験は引張試験機〔INSTRON（株）製 Series 3360〕を用いて行った．試験条件は引張速度 10 mm/min，室温 23±1（℃）である．試験結果により応力（σ）−ひずみ（ε）関係を算出し，さらに引張強度と破断ひずみを求めた．

曲げ試験は JIS K7171（プラスチック−曲げ特性の試験方法）に従って，引張試験と同様に引張試験機を用いて行った．試験条件は支点間距離 60 mm，試験速度 2 mm/min，室温 23±1（℃）である．試験結果により曲げ応力（σ）−ひずみ（ε）関係および曲げ強度と破壊ひずみを求めた．

衝撃試験は JIS K7111（プラスチック−シャルピー衝撃強さの試験方法）に従って，シャルピー衝撃試験装置〔上島製作所（株）製〕を用いて行った．この試験機はひょう量が 2 J で，衝撃速度が 2.9 m/s である．衝撃強さ α_{kc}（kJ/m^2）は下記の式で求めた．

$$\alpha_{kc}=\frac{E}{h(b-d)}\times 10^3$$

ただし，厚さ h＝4 mm，幅 b＝10 mm，ノッチ深さ d＝2 mm であり，E は試験片に吸収された補正後の衝撃エネルギー（J）である．

2.6　SEM および光学顕微鏡の観察

おから粉末の粒度，形状，表面状態などおよび試料の破断面の観察は，冷陰極電界放射型（コールド FE）走査型電子顕微鏡 S-4300 型〔（株）日立製作所製〕を使用した．観察用試料表面はイオンスパッタ装置（日立サイエンスシステムズ（株）製，E-1030 型）により，Au スパッタコーティングを行った．また，複合材料の内部構造を観察するために，偏光光学顕微鏡〔（株）ニコン製 ECLIPSE ME600〕を用いて行った．観察用試料は，手動回転式ミクロトーム〔ライカマイクロシステムズ（株）製 RM2035〕により，試験片の中央部における長手方向（あるいは樹脂の流動方向）と垂直方向から，それぞれ厚さ 10 μm の薄片を切出した．

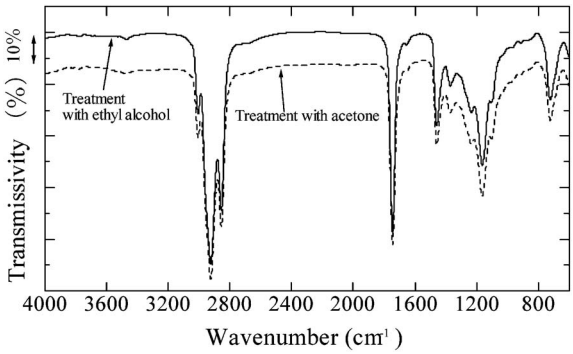

Figure 1. Infrared spectra of an extract from degreasing treatment of tofu refuse.

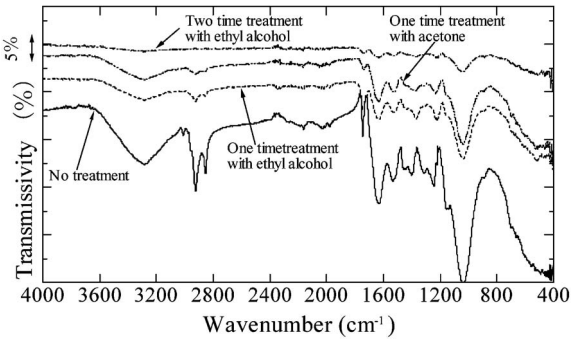

Figure 2. Infrared spectra of degreased tofu refuse.

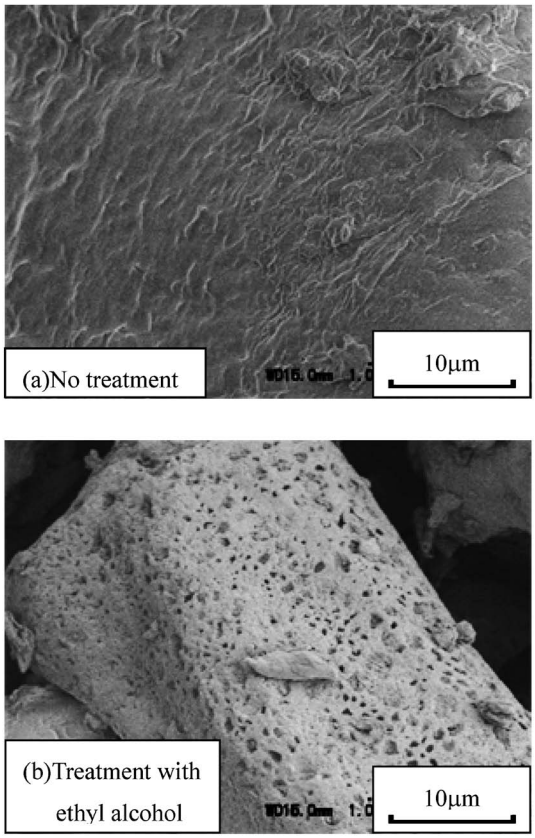

Figure 3. SEM micrographs of the surface of tofu refuse before and after ethanol treatment.

3 結果および考察

3.1 脱脂処理の効果

未脱脂のおからは脂質が含まれているため[20]，混練加工および高温射出成形加工で作製した複合材料が黒く変色され，さらにダイズ特有の臭いが発生することが確認された．したがって，おからをより広範囲に利用するために，その脂質を除去する必要があると思われる．

3.1.1 溶剤種類の影響

Figure 1 には溶剤としてエチルアルコールとアセトンを用いて脱脂処理により抽出された物質の赤外吸収スペクトルを示す．これらの吸収スペクトル波形を比較すると，2 種類の溶剤ともほぼ同様な物質を抽出したことがわかる．また，文献[21]によりこの抽出物質の吸収バンドは酸化パラフインに近い波形を示していることが認められる．Figure 2 に示した未脱脂おからと 2 種類の溶剤により脱脂処理した後のおからの赤外吸収スペクトルを見ると，いずれの溶剤においても脱脂処理により，Figure 1 に示した抽出物質における 2900 cm^{-1} および 1700 cm^{-1} 付近の特有な吸収ピークが弱くなっていることがわかる．つまり，おからに含まれている脂質が抽出されていると考えられる．

3.1.2 脱脂条件の影響

脱脂処理条件の影響を調べるために，脱脂時間と脱脂回数について検討した．脱脂処理時間については，かくはん時間の増加に伴って，抽出物質の特有な吸収ピークが弱くなるが，120 min 以上になると，時間を延長してもあまり効果がないことがわかった．また，Figure 2 に示したエチルアルコールを用いて 120 min で 1 回と 2 回脱脂処理を行った後のおからの赤外吸収スペクトルを見ると，1 回目の脱脂処理は抽出物質の特有な吸収ピークがかなり弱くなるが，脂質の残留が認められる．しかし，2 回目の脱脂処理を行った後，特に，2900 cm^{-1} 付近の吸収バンドがほとんど消えたため，それ以上の脱脂処理をする必要がないと思われる．したがって，以下に述べる複合材料に添加するおからはすべて，エチルアルコールで 120 min, 2 回脱脂処理したものを用いた．

3.1.3 おからの物性などの変化

おからの脱脂処理前後の SEM 写真（写真を省略）を比較すると，脱脂処理する前はおから粒子が互いに付着し，この二次粒子化により，約 300 μm ぐらいの塊となっているのに対し，脱脂処理した後では二次粒子化現象が見られず，おから粒子が比較的に分離されており，粒度がほぼ 100 μm 以下となっていることがわかる．また，Figure 3 に示したように未脱脂おからの表面は滑ら

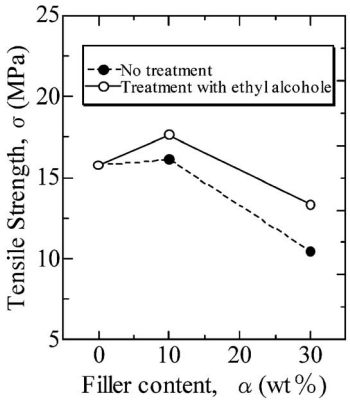

Figure 4. Changes of tensile strength by degreasing treatment of tofu refuse.

かであるが，脱脂処理すると，1 μm 以下の微細空孔が多く形成されている．これらの変化はおそらく脱脂処理による脂質の除去に起因していると考えられる．

脱脂効果を比較するために，射出成形により脱脂前後におけるおからと生分解性樹脂(セルグリーン，PH7)との複合材料を作製した．Figure 4 にはその引張強度と添加量の関係を示す．おからを 10 wt%添加した場合は，脱脂処理によって引張強度が約 12%向上した．その理由がはっきりわからないが，その推測として次のように考えられる．脱脂おからはタンパク質，糖質の割合が高く，それに粒子状であるため，マトリックス樹脂に添加した場合は基本的に，複合材料に補強効果があまり期待できないと思われる．ところが，セルグリーン単体はもともと引張強度が低く，それに延性的な材料であるため，おから 10%添加した複合材料は 200%以上の破断伸びを維持しているので，おから微粒子の存在は材料の引張変形を阻止する効果があり，引張強度がやや向上したと考えられる．しかし，30%以上おからを添加したセルグリーン複合材料では，大量のおから粒子の存在がき裂の発生，特にき裂の伝播に促進されやすいため，セルグリーンの延性特性が失われ，脆性破壊となり，引張強度も低下すると思われる．

また，Figure 4 によりいずれのおから添加率においても脱脂処理した方が未処理の場合より，全体的に高い引張強度を有することがわかる．この理由はつぎのように考えられる．Figure 5 の引張破断面の写真(おから 30%の場合)を見ると，未処理のおからを添加した場合はおから粒子が明瞭に観察され，また，粒子と母材の界面に隙間の存在が確認される．しかし，脱脂処理を行うと，断面全体がより滑らかになり，おから粒子と母材の界面も改善されている．これらの変化は脱脂処理によりおから粒子の二次粒子化が抑えられ，複合材料内部で粒子分散性も改善され，さらに脂質の除去によりおから表面に

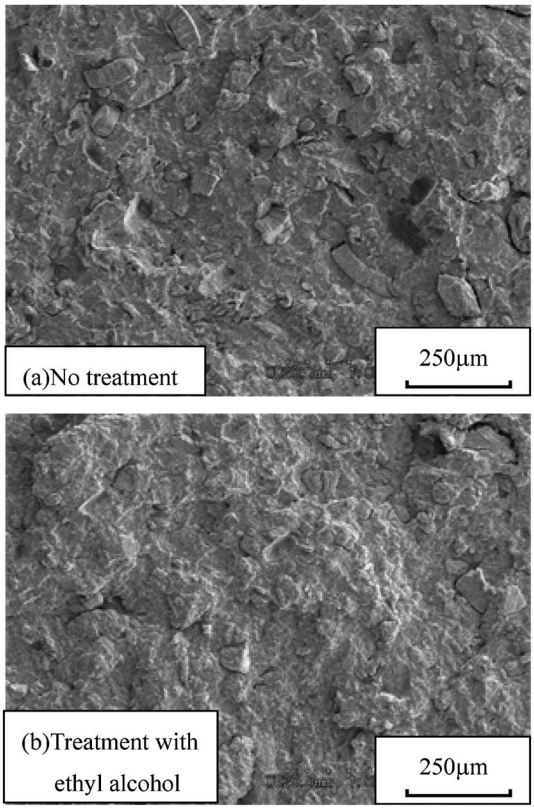

Figure 5. SEM micrographs of tensile fracture surfaces (30 wt%).

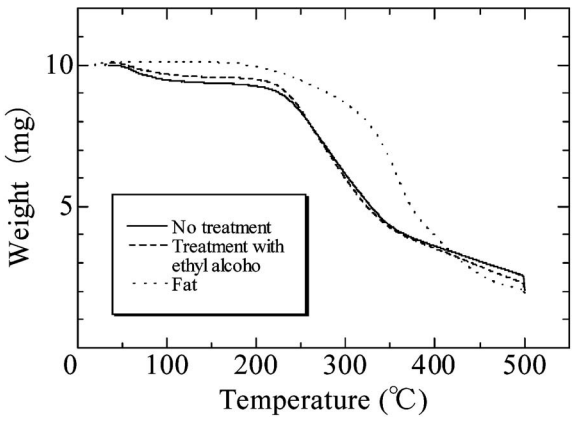

Figure 6. TG curves of each specimen.

形成された多くの微細空孔が，樹脂の滲入によって母材と異相界面の接着性を向上させたため，複合材料の強度が向上したと考えられる．

Figure 6 には未処理おからと脱脂おからおよび脱脂処理の際に抽出された脂質の熱重量分析の結果を示す．まず，未脱脂おからおよび脱脂おからの TG 曲線がほとんど同じであることがわかる．これはおからに含まれる脂質の量が少ないため，脂質の有無が TG 曲線にあまり影響を与えなかったためと思われる．また，両試料とも約

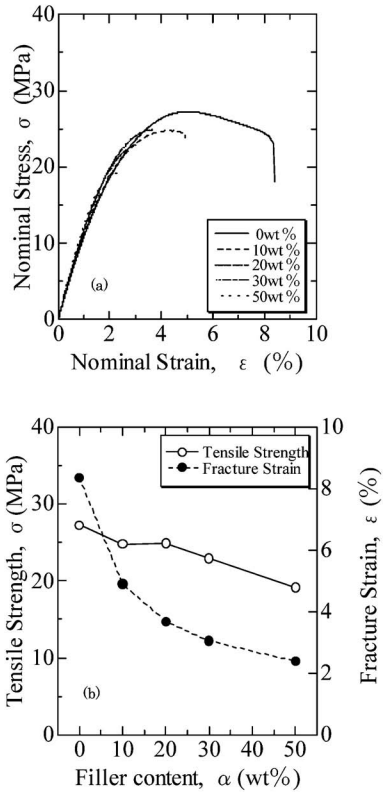

Figure 7. Effect of tofu refuse content on tensile properties. (a) Nominal tensile stress-strain curves. (b) Tensile strength and fracture strain.

100℃まで重量の減少が見られることは，おからの成分中に含まれる水分が蒸発したためであると考えられる．重量減少率から見ると，おからに約10％以内の水分が含まれていることがわかる．ただし，未脱脂おからの方はより多くの水分が含まれていることが認められる．一方，脂質が約170℃，おからが約210℃付近から熱分解により本格的な重量の減少が始まり，温度の上昇に伴って次第に減少することがわかる．つまり，脱脂処理によって，おからを添加した複合材料の成形温度は170℃から約210℃まで高くすることが可能になった．作製した複合材料を比較すると，脱脂処理によって，変色や臭いがかなり抑えられたことが確認された．

3.2 作製した複合材料の力学特性

3.2.1 引張特性

Figure 7には脱脂おからの添加量と複合材料の引張特性の関係を示す．Figure 7(a)に示した引張応力–ひずみ曲線により，おからを添加した複合材料とコーンポール単体ともその破断ひずみが10％以内であり，基本的に脆性的な材料であることがわかる．また，おからの添加により，その初期弾性係数がやや向上する傾向が認められる．一方，Figure 7(b)の引張強度，破断ひずみとおからの添加量の関係を見ると，コーンポール単体は引張強度が約28 MPaで，破断ひずみが約8％であるが，おからの添加量の増加に伴って，引張強度と破断ひずみともに低下している．ただし，引張強度については，おからを20％まで添加すると，約25 MPaとなり，母材より約11％低下したが，それほど急激な減少が生じなかった．また，50 wt％添加しても，約20 MPaの引張強度を維持している．Figure 8に示した光学顕微鏡で観察した複合材料の内部構造の写真(おから50％の場合)を見ると，おからを50 wt％添加しても，二次粒子化による大きな塊状おからが観察されず，約数十μm程度のおからの粒子が複合材料の内部に均一に分散していることがわかる．さらに，引張破断面のSEM写真(省略)からおからと樹脂の区別が明瞭に観察されなかったため，おから表面に形成された多くの微細空孔により，樹脂とおからとの異相界面の接着性を向上させたものではないかと思われる．これらのことはおからの添加による引張強度の大きな低下を防げた要因ではないかと考えられる．

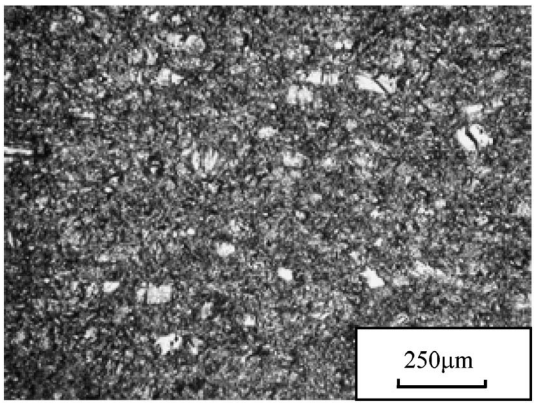

Figure 8. SEM micrographs of the inner morphology of the composites (50 wt％).

3.2.2 曲げ特性

Figure 9には脱脂おからの添加量と複合材料の曲げ特性の関係を示す．曲げ応力–ひずみ曲線は引張試験の結果とほぼ同様な傾向を示している．また，曲げ強度と破断ひずみもおからの増加に伴って基本的に低下することがわかる．ただし，曲げ強度についてはおからの増加によりほぼ直線的に減少するが，急激な低下が生じなかった．破断ひずみでは，おからを10％まで添加した場合は規定たわみ(6 mm)に達しても破断しなかったが，30％以上添加すると，大きく低下した．ただし，もともと母材の破断ひずみが小さいため，おからの添加による材料特性に与える影響はそれほど大きくないと思われる．

3.2.3 衝撃特性

Figure 10には脱脂おからの添加量と複合材料のシャルピー衝撃特性の関係を示す．おから20％まで添加した場合はその添加量の増加に伴って衝撃強度が約2.8 kJ/

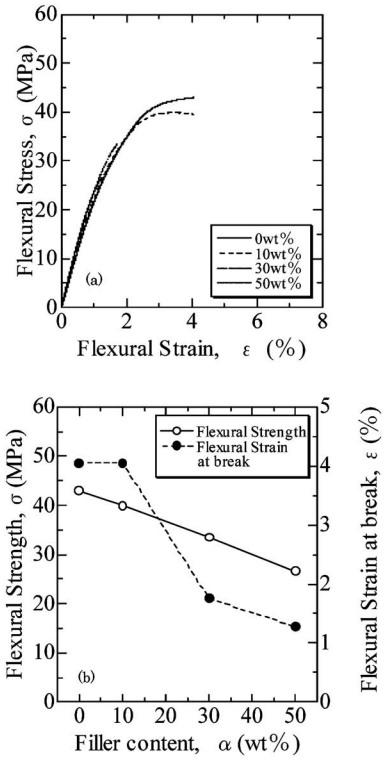

Figure 9. Effect of tofu refuse content on flexural properties. (a) Flexural stress-strain curves. (b) Flexural strength and fracture strain.

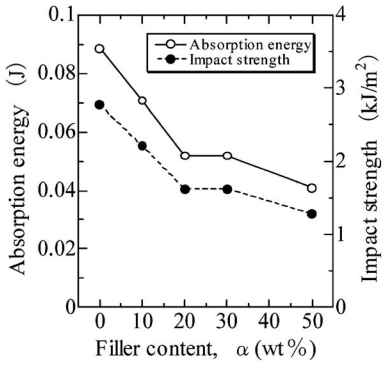

Figure 10. Effect of tofu refuse content on impact strength.

m^2 から 1.5 kJ/m^2 まで直線的に急激に低下したが，それ以上おからを添加しても衝撃強度の変化が少なかった．この変化傾向は引張試験における破断ひずみと似ており，つまり，材料の塑性変形特性と一致している．

4 結　　論

本研究は豆腐の副産物であるおからの脱脂処理および生分解性プラスチックとの複合材料を作製し，その脱脂処理の効果および複合材料の力学特性などについて検討した．その結果は次のとおりである．

1） エチルアルコールやアセトンなどの溶剤はおからに含まれている脂質を抽出することが可能である．また，脱脂おからを添加した複合材料はダイズ特有の臭いを抑えることができる．

2） おからの脱脂処理はかくはん時間を増加するよりも，処理回数を増やした方が効果的である．

3） 脱脂処理はおからの二次粒子化を抑え，均一な微細粒子が得られ，また，おから粒子表面に脂質の抽出により 1 μm 以下の微孔が形成されている．

4） 脱脂おからを添加した複合材料は未脱脂おからより高い引張強度を有することがわかる．これは，主に脱脂処理によりおから粒子の微細化，分散性の改善，異相界面の接着性の向上によるものと考えられる．

5） 脱脂おからを添加した複合材料の引張強さおよび曲げ強さは，おから表面に形成された多数の微細な空孔が，樹脂とおからとの界面の接着性を向上させるため，急激な強度低下が抑えられたと思われる．

6） おからを添加した複合材料の衝撃特性は，その添加量が 20 wt％までは，添加量の増加により急激に低下するが，20 wt％以上では緩やかな減少傾向となっている．

文　　献

1）(社)プラスチック処理促進協会,「プラスチックリサイクルの基礎知識 2006」(2006), p. 4.
2）増田隆志，プラスチックエージ，臨時増刊号，**46**, 69 (2000).
3）土肥義治，生分解性高分子材料，工業調査会 (1990), p. 15.
4）増田隆志，ペトロテック，**24**, 283 (2001).
5）伊藤正則，化学，**55**, 33 (2000).
6）高木　均，材料，**52**, 357 (2003).
7）藤井　透，強化プラスチック，**45**, 365 (1999).
8）藤井　透，*Bamboo Journal*, **21**, 35 (2004).
9）藤井　透，*Bamboo Journal*, **19**, 15 (2002).
10）高橋宣也，*Bamboo Journal*, **22**, 81 (2005).
11）北川和男，現代林業，**450**, 26 (2003).
12）北川和男，科学と工業，**80**, 219 (2006).
13）合田公一，材料，**52**, 1245 (2003).
14）高木　均，材料，**53**, 673 (2004).
15）柴田信一，日本機械学会論文集(A 編)，**72**, 676 (2006).
16）柴田信一，日本機械学会論文集(A 編)，**71**, 1400 (2005).
17）柴田信一，日本機械学会論文集(A 編)，**71**, 2414 (2005).
18）渡辺篤二，研究ジャーナル，**17**, 6 (1994).
19）環境省，環境法令・解説集，ぎょうせい (1999), p. 1941.
20）郡司弘之，大豆たん白素材およびその製造法，特許公開 2000−325023.
21）堀口　博，赤外吸光図説総覧，三共出版 (1993), p. 20.

Degreasing Treatment of Tofu Refuse and Mechanical Properties of Its Biodegradable Polymer Composites

Jianhui Qiu[*1], Hiroshi Nagoka[*1], Min Zhang[*2], Takuya Murata[*1], Huixia Feng[*3], Makoto Kudo[*4], and Satoru Kamata[*4]

[*1]*Department of Machine Intelligence and Systems Engineering, Faculty of Science and Technology, Akita Prefectural University* (*84–4 Tsuchiya-Ebinokuchi, Yurihonjo 015–0055, Japan*)

[*2]*Shaanxi University of Science & Technology, College of Chemistry and Chemical Engineer* (*Weiyang University Town, Xi'an, Shaanxi 710021, China*)

[*3]*School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology* (*85 Langonping Rood, Lanzhou, Gansu 730050, China*)

[*4]*Akita Prefecture Industrial Technology Center* (*4–11 Sanuki, Arayamachi, Akita 010–1623, Japan*)

Tofu by-product refuse degreasing and the mechanical properties of the obtained biodegradable polymer composites were investigated. The following main results have been obtained. (1) Ethyl alcohol can extract lipids in the tofu refuse. Therefore, the unique smell of soybean composites which are contained in tofu refuse could be suppressed. (2) Increasing the number of degreasing treatments is more effective than increasing mix time. (3) Compared with the composites that contained undegreased tofu refuse, samples containing degreased refuse had higher tensile strength. This is mainly because of the following two reasons, First, the degreasing treatment improved the dispersivity; 8 micron sized tofu refuse particle Second, because the lipid is extracted the tofu refuse surface, enables a better contact surface for cohesion. (4) The tensile strength, flexural strength and impact strength of the composites did not decrease so much, even at a content of tofu refuse of 50%. The reason for thos may be related to the degreasing treatment.

KEY WORDS Tofu Refuse / Degreasing Treatment / Biodegradable Polymer Composites / Mechanical Properties /

(Received August 9, 2007: Accepted December 21, 2007) [*Kobunshi Ronbunshu*, **65**, 342—348 (2008)]

©2008, The Society of Polymer Science, Japan