

おから含有ポリウレタンの調製と機械的性質*¹

飯 島 美 夏, 中 村 邦 雄

(大妻女子大学家政学部)

原稿受付平成 10 年 9 月 28 日; 原稿受理平成 11 年 3 月 6 日

Mechanical Properties of Polyurethanes Derived from Bean-Curd Refuse

Mika IJIMA and Kunio NAKAMURA

Faculty of Home Economics, Otsuma Women's University, Chiyoda-ku, Tokyo 102-8357

Polyurethane (PU) films and foams were prepared from bean-curd refuse (BCR) and diphenylmethane diisocyanate (MDI), from the viewpoint of recycling of bio-based resources and developing of environmentally-friendly polymers. Powdered BCR was used as a part of polyol. Although BCR-PU is obtained by a solid-liquid reaction between BCR and MDI, FT-IR measurements show a shift of the C=O stretching band with BCR content, which indicates the formation of the urethane bond between BCR and MDI. Stress at break (σ_b) and Young's modulus (E) of BCR-PU's increased with increasing reaction time and BCR content of polyol (BCR/Polyol). σ_b and E decreased with increasing particle size of BCR. These facts indicate that cross-link density increases with increasing the amount of BCR powder and that BCR powders act as hard segments in PU. On the other hand, stress at 10% strain (σ_{10}) of PU foam decreased with increasing BCR content. It was found that σ_{10} depends on the apparent density of PU foams more than on BCR content in total polyol.

(Received September 28, 1998; Accepted in revised form March 6, 1999)

Keywords: bean-curd refuse おから, bio-based resources 未利用天然資源, polyurethane ポリウレタン, biodegradable polymer 生分解性高分子, mechanical properties 機械的性質, cross-link density 架橋密度

1. 緒 言

ポリウレタン (PU) は, ポリオールとジイソシアネートの重付加反応で得られるウレタン結合により主鎖が形成される高分子であるが, 比較的加水分解されやすく, 微生物による生分解性が認められることが報告されている¹⁾. したがって, この PU の主鎖中に天然高分子を組み込んだ場合, 生分解性はさらに向上すると考えられる. これまでに Glasser *et al.*^{2)~5)} は, 木材の構成成分であるリグニンを化学修飾によりヒドロキシアルキル化およびヒドロキシプロピル化して, PU のポリオールの一部に用い, 重合を行った. しかし, リグニンを化学修飾して用いることは製造過程で 1 工程増加することおよびコストが余分にかかるなど欠点が多く存在する. そこで, われわれは化学修飾を行わずにリグニンをそのままポリオールに用いる研究

を行い PU の重合に成功した^{6)~10)}. これを契機に, これまでに各種の未利用天然資源を直接ポリオールの一部として組み込んだ PU を調製し, その物性を検討してきた. コーヒー粕¹⁰⁾, 廃植物油¹¹⁾, 茶滓¹²⁾, セリシン¹³⁾, 糖蜜¹⁰⁾¹⁴⁾, 小麦デンプン副産物¹⁵⁾などを組み込んだ PU の強度およびガラス転移温度は, これらの含有量の増加とともに高くなり, これらの天然物は PU 中でハードセグメントとして作用することなどを明らかにしてきた^{6)~15)}. また, 土壌中および活性汚泥中での生分解性試験により, 生分解性を有することが明らかとなった¹³⁾. 現在, 糖蜜を組み込んだポリオールは PU の原料として工業化され, 沖縄県の第 3 セクターが販売している.

豆腐製造時の副産物であるおからは, 年間約 70 万 t 排出する. 今日では, 安価な輸入飼料におかれて飼料として利用される割合も減少し, 廃棄物として処理されているのが現状である. おからは, タンパク質 25.4%, 脂肪 19.0%, 糖類 51.4% で構成されており,

*¹ 本研究は未利用天然資源組込型生分解性ポリウレタンの調製と物性についての一連の研究の第 1 報である.

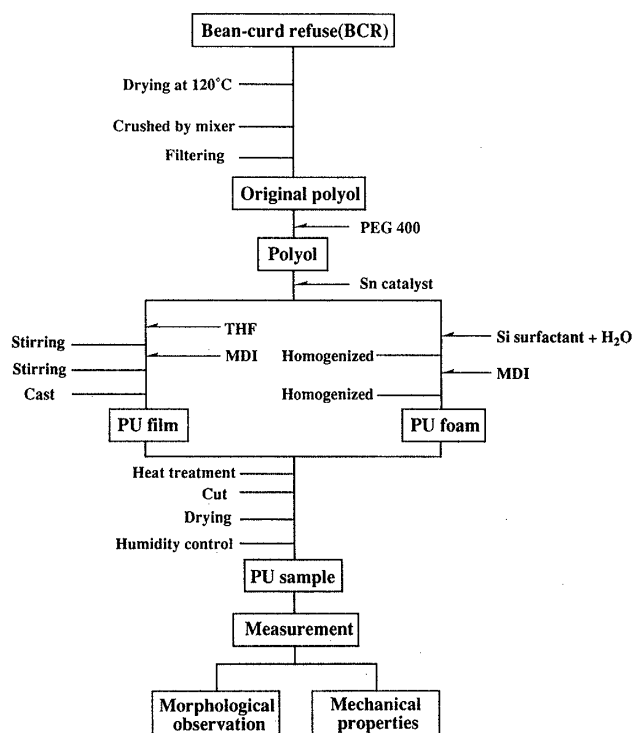


Fig. 1. Preparation scheme of PU film and foam

これら構成成分はヒドロキシル基を有する高分子であり、天然物組込型 PU の原料ポリオールとして PU に組み込むことが可能であると考えられる。本研究では、ポリオール成分の一部をおからを用いて未利用天然資源組込型 PU フィルムおよびフォームを調製し、機械的性質を検討した。

2. 実験

(1) PU 試料の調製

Fig. 1 におから含有 PU の調製フローチャートを示す。おから (BCR, bean-curd refuse) は乾燥機中で 120°C で乾燥後ミキサーにかけて粉末とし、50~280 メッシュ (粒子径 53~300 μm) のふるいにかけて微粉末とした。これらの微粉末をポリオールの一部としてポリエチレングリコール (PEG, $M_w=400$, 2 官能, 関東化学 (株)) に混合して、おから含有量を 0~1.0 (g/g) まで変えてポリオールを調製した。おから含有量は (1) 式で計算した。

$$\text{おから含有量} = \frac{\text{ポリオール中のおからの質量}}{\text{ポリオールの質量}} \quad (\text{g/g}) \quad (1)$$

PU フィルムは、このポリオールに反応触媒のジブチルスズジラウリン酸 (東京化成工業 (株)) を 3 滴加え、5 倍の質量のテトラヒドロフラン (THF, 関東化学 (株)) 中で攪拌後、イソシアネートのジフェニルメ

タンジイソシアネート (ポリメリック MDI, 三井東圧化学 (株)) をポリオールと同一質量加え、マグネツトスターを用い室温で 2~100 分間反応させた。反応終了後、デシケータ中で水平をとったガラス板に流し込み、一晩放置し、PU フィルムを調製した。

PU フォームは、ポリオール中に整泡剤としてシリコン系界面活性剤 (L-5420, 日本ユニカー (株)) を、発泡剤として蒸留水を加えてホモジナイザーで攪拌し、均一になったところで MDI を加え、ホモジナイザーで攪拌反応させた。反応時間を変えて調製したおから含有 PU フィルムおよび粒子径の異なるおから含有 PU フィルムは乾燥機中で 120°C・30 分、含有量の異なるおから含有 PU フィルムおよびおから含有 PU フォームは 5 時間熱処理して、物性測定に供した。

(2) 赤外分光分析 (FT-IR)

フーリエ変換赤外分光光度計は日本分光 (株) の FT-IR-7300 を用い、多重反射 (ATR) 法で行った。KRS を使用し、積算回数 100 回、分解能 4 cm^{-1} の条件で乾燥空気中で行った。

(3) PU フォームの画像解析

PU フォームを、発泡方向に対して垂直にスライスし、スライドガラスにはさみ試料とした。画像解析は、ハイスコープ (HIROX Co. Ltd., KH-2200) を用いて画像を取り込み、解析ソフト (Image Command 5098, 日本アビオニクス (株)) を用いて行った。ハイスコープの倍率は 100 倍で行い、白黒比および円形計測を行い気泡の大きさと分布、比率を求め、PU フォームの気泡の状態および発泡率を定量化した。

(4) 強伸度特性の測定

PU フィルムの引張試験は、長さ約 150 mm×幅 5 mm の短冊にカットした試料を、真空乾燥した後、引張試験機 (テンシロン RTA-500, オリエンテック (株), データ処理装置付き) を用い、引張速度 5 mm/min, ゲージ間隔 30 mm で測定を行った。測定はそれぞれ 7 回行い、平均値を計算した。破断点応力 (σ_b), ヤング率 (E), 破断点伸度 (ϵ_b), 破断点エネルギー (A) 等を求めた。

PU フォームの圧縮試験は、横 (a) 約 5 cm×縦 (b) 約 4 cm×高さ (c) 約 3 cm の直方体にカットし、真空乾燥した後、試験に供した。PU フォームの各辺を測定し、断面積 ($S=ab$), 体積 ($V=abc$) を計算し、次に質量 (W) を秤量して PU フォームのみかけの密度 ($\rho=W/V$, g/cm^3) を計算した。圧縮試験は、引張試験機を用いて、ロードセル 100 kg を装着し、圧

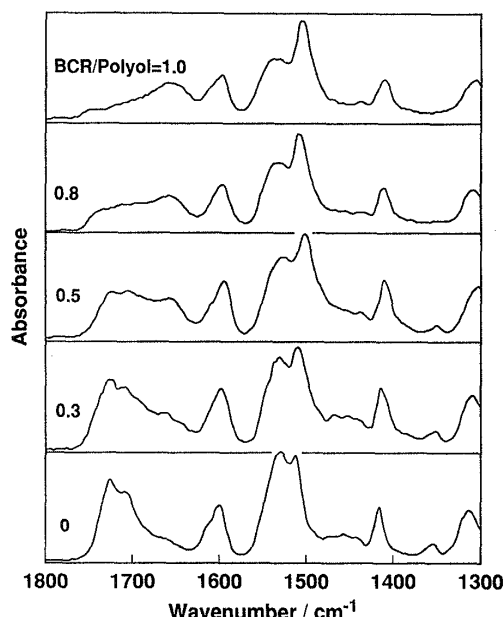


Fig. 2. FT-IR spectra of BCR-PU in the region of 1,800-1,300 cm^{-1}

縮速度を 2 mm/min で行った。10% 圧縮時の圧縮応力 (σ_{10}) および圧縮弾性率 (E_c)、降伏点応力 (σ_y)、降伏点歪み (ϵ_y)などを求めた。

3. 結果および考察

(1) FT-IR によるウレタン結合の確認

本研究で調製した未利用天然資源組込型 PU は、未利用天然資源を乾燥後微粉末にしてポリオール成分として用いた。したがって MDI との反応は、固-液の反応であり、おから微粒子と MDI 間のウレタン結合の形成を確認するため、FT-IR 測定を行った。

Fig. 2 に 1,800~1,300 cm^{-1} のおから含有 PU の FT-IR スペクトルを示す。図から明らかなように PEG-MDI PU では、1,725 cm^{-1} 付近に C=O の伸縮振動 (C=O str.) の吸収が認められ、おから含有 PU の場合、おから含有量の増加とともに、C=O の伸縮振動の吸収ピークが 1,725 cm^{-1} から 1,660 cm^{-1} と低波数側にシフトすることが分かった。

N-H の変角振動 (N-H def.) の吸収ピークは、PEG-MDI PU では 1,512 および 1,530 cm^{-1} 付近に認められ、1,530 cm^{-1} の吸収はおから含有 PU ではおから含有量の増加とともに 1,537 cm^{-1} までシフトした。また、1,512 cm^{-1} の吸収はおから含有量の増加とともに 1,507 cm^{-1} までシフトした。さらに、PEG-MDI PU では、1,530 cm^{-1} と 1,512 cm^{-1} の吸収を比較すると 1,530 cm^{-1} の吸収ピークの方が大きい、おから

含有 PU ではその逆で、1,512 cm^{-1} の吸収の方が大きくなるという特徴が認められた。

PEG を含まない BCR/Polyol=1.0 の PU にもウレタン結合に帰属される、C=O の伸縮振動および N-H の変角振動の吸収が観測されることから、おからは MDI と、固-液の反応であるが、ウレタン結合により主鎖中に組み込まれていることが明らかとなった。

(2) フォーム表面の発泡状態

おから含有 PU フォームの発泡状態と含有量の関係を検討するため、含有量 0~0.5 g/g の PU フォームの画像解析を行った。Fig. 3 に PU フォーム表面の拡大写真を示す。写真から分かるように、おから含有 PU フォームの表面は、おから含有量の増加とともに気泡が大きくなり、きめの荒いフォームとなった。また、おからの入っていない PEG-MDI PU は、気泡がつぶれていて不規則なのに対し、おから含有 PU は均一な発泡状態の PU フォームとなった。これは本実験条件ではポリオールに 2 官能の PEG を使用したため、おからを含まない PEG-MDI PU は、調製後に収縮が大きく、気泡がつぶれてしまうが、おからを組み込んだ PU はいずれもほぼ発泡率は一定となり、収縮もおからなかったためと考えられる。このことから、おからが PU の三次元網目構造形成に組み込まれていると考えられ、おからが架橋点の形成に大きく影響していることが分かる。また、おから含有量の増加とともに気泡が大きくなったが、おから含有量の増加とともにポリオールの粘度が高くなり、発泡時に細かい泡がつぶれて数粒が集まり、大きな気泡ができると考えられる。

Table 1 に PU フォームのみかけの密度 (ρ) と画像解析で得られた気泡の比率、気泡の平均半径を示す。おから含有 PU の ρ は 0.0630~0.0518 g/cm^3 となり、おから含有量の増加とともに低下した。おから 0 g/g の PEG-MDI PU は、調製時の気泡の収縮により $\rho = 0.285 \text{ g}/\text{cm}^3$ と重いフォームになった。また、画像解析の評価に用いた白黒比と ρ はあまり強い相関が認められなかった。気泡の平均半径は、おから含有量の増加とともに 0.0162~0.0222 mm とやや増加する傾向が認められた。

(3) 引張強度特性

Fig. 4 におから含有量の異なる PU フィルムの引張試験から得られた S-S カーブを示す。この図から分かるように、おから含有 PU の強度はおから含有量の増加とともに高くなり、伸度は低下する傾向が認められた。また、S-S カーブはおから含有量 0.3 g/g まで

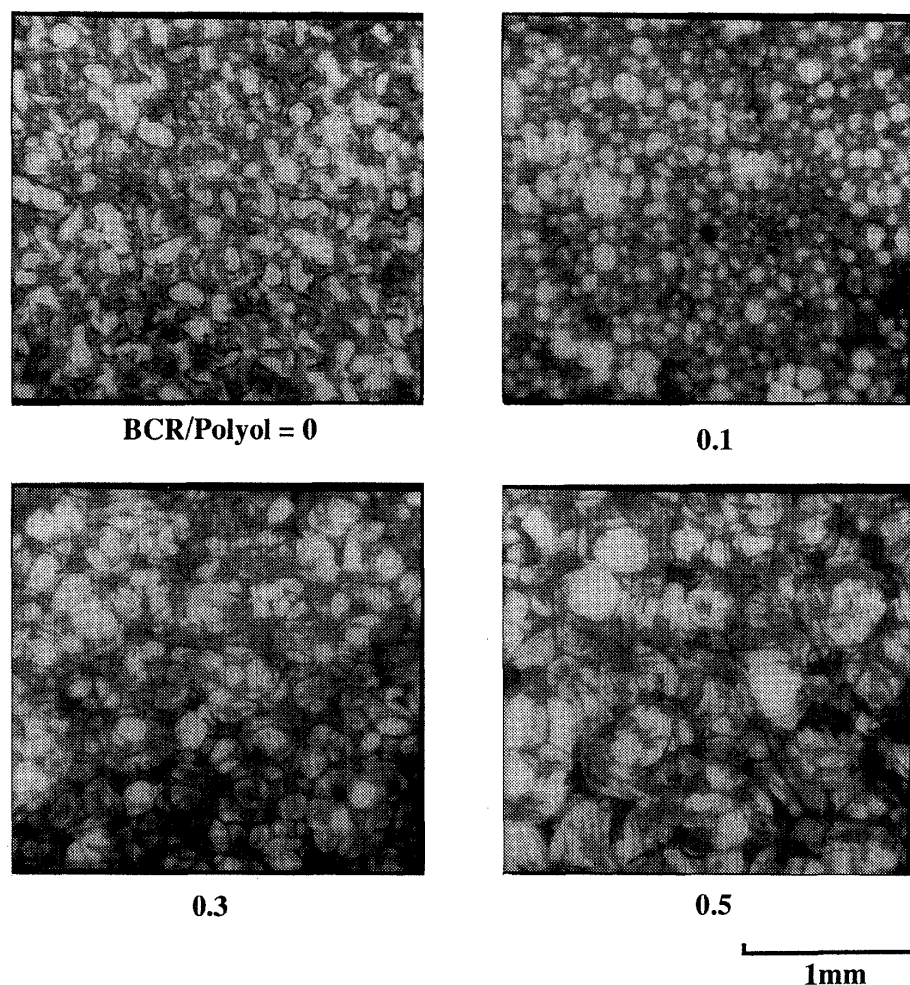


Fig. 3. Photographs of PU foams derived from bean-curd refuse

Table 1. Results obtained from the image processor and density of PU foams derived from bean-curd refuse

BCR/Polyol	ρ (g/cm ³)	Area of foam (%)	Average radius (mm)
0	0.285	20.9	1.62×10^{-2}
0.1	0.0630	37.8	2.01×10^{-2}
0.2	0.0548	34.7	2.07×10^{-2}
0.3	0.0582	34.8	1.81×10^{-2}
0.4	0.0584	37.1	2.11×10^{-2}
0.5	0.0518	36.3	2.22×10^{-2}

は、降伏点の認められるカーブが得られ、この降伏点伸度はおから含有量の増加とともに小さくなる傾向が認められた。おから含有量 0.1 g/g までは非常に伸度が高い、ソフトなフィルムとなり、おから含有量の高い PU は張りのあるハードなフィルムとなった。

Fig. 5 に破断点応力 (σ_b) およびヤング率 (E) と

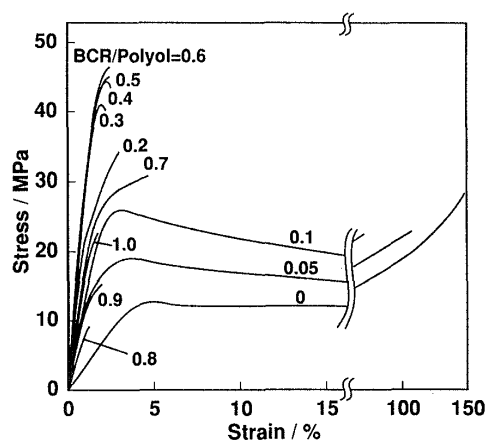


Fig. 4. S-S curves of PU films derived from bean-curd refuse

おから含有量の関係を示す。 σ_b および E はおから含有量の増加とともに増加し、おから含有量約 0.6 g/g で極大値を示し、それ以上では減少する傾向を示した。これは PU 中でおからがハードセグメントとして作用

おから含有ポリウレタンの調製と機械的性質

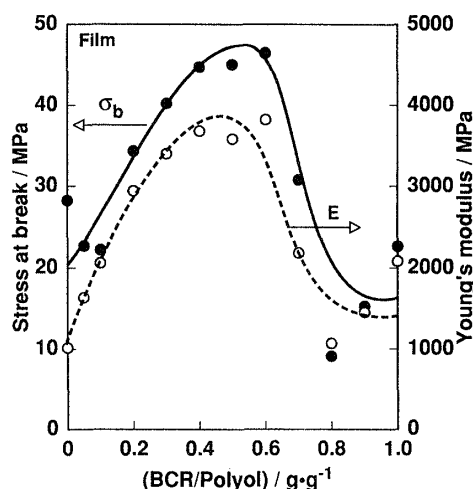


Fig. 5. Relationship between σ_b and E of PU films, and BCR/Polyol ratio

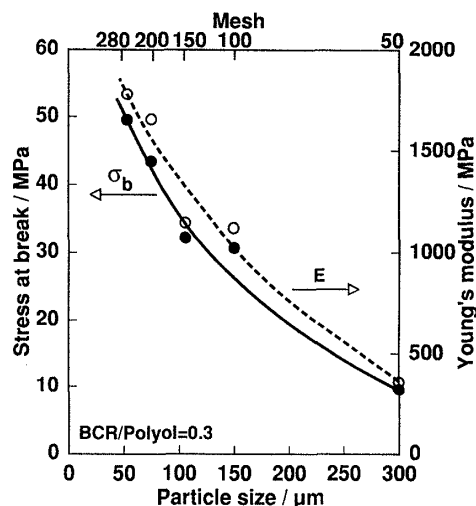


Fig. 7. Relationship between σ_b and E of PU films, and particle size of BCR

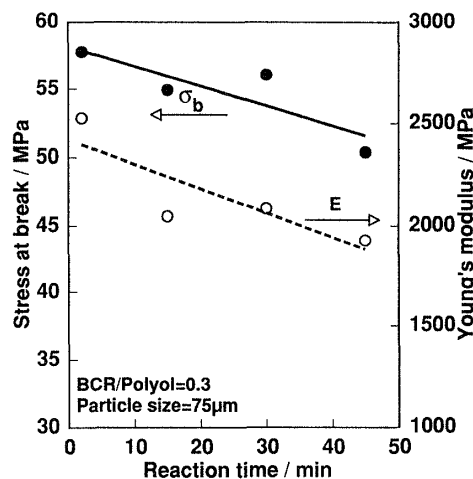


Fig. 6. Relationship between σ_b and E of PU films, and reaction time

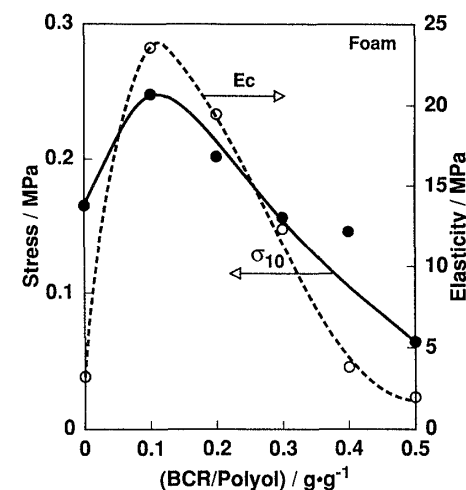


Fig. 8. Relationship between σ_{10} and E_c of PU foams, and BCR/Polyol ratio

しているためと考えられる。また、おから含有量 0.6 g/g 以上の PU では、おから粒子が増加し、逆に PEG が減少するため脆くなり、脆性破壊により強度が低下したと考えられる。

また、破断点伸度 (ϵ_b) および破断点エネルギー (A) はおから含有量の増加とともに低下した。これは含有量が高くなるとおから粒子同士の接触する確率が高まり架橋密度が高くなるため、ハードなフィルムとなると考えられる。また接着剤の作用をしていた PEG 量が減少したため脆くなり、 ϵ_b も下がると考えられる。

Fig. 6 におから含有 PU フィルムの反応時間と σ_b および E の関係を示す。図から明らかなように、おから含有 PU フィルムの σ_b および E は反応時間の増加とともに低下した。これは THF 中で長時間反応させ

ると、鎖延長反応が促進され、三次元 PU ネットワークの分子鎖が長くなるためと考えられる。

Fig. 7 に、おからの粒子径と PU フィルムの σ_b および E の関係を示す。図から明らかなように、おからの粒子径の増加とともに σ_b および E は低下した。これは、粒子径の増加とともに架橋点が減少し、同時に大きい粒子ほど応力集中が生じ、クラックが発生しやすくなるためと考えられる。また、 ϵ_b は多少減少傾向が認められるが、あまり大きな変化は認められず、 A の値はかなりバラツキが大きくはっきりした傾向は認められなかった。

Fig. 8 に PU フォームの 10% 圧縮時の圧縮応力 (σ_{10}) および圧縮弾性率 (E_c) とおから含有量の関係を示す。この図から明らかなように、 σ_{10} および E_c はおから含

有量 0.2 g/g 以下では PEG-MDI PU に比べ高くなるが、BCR/Polyol=0.1 にピークを示し、それ以上ではおから含有量の増加とともに低下した。先に述べたように、フォームのみかけの密度 ρ は、おから含有量の増加とともに減少する傾向がある。すなわち σ_{10} および E_c は ρ の減少とともに減少し、フォームの強度は ρ に強く依存することが明らかとなった。また、PU フィルムの場合、おからがハードセグメントとして作用するためおから含有量の増加とともに強度は増加することを明らかにしたが、逆に PU フォームの場合は低下した。このことも PU フォームの強度がおから含有量よりも ρ に強く依存することを示唆している。この違いは、フィルムは THF 中で長時間ゆっくりと反応させているため鎖延長反応が優先され、大きな網目の PU となり、分子量も高いと考えられるが、PU フォームはホモジナイザーを用いて短時間で反応させているため、三次元化が優先され、架橋密度は高くなるが分子量が上がらず、小さな三次元網目の集合体となるため、おから含有量の増加とともに低下すると考えられる。また、PU フォームの気泡の大きさも強度に影響し、気泡の小さい PU フォームほど強度は高くなると考えられる。

おから含有 PU の強度は、コーヒー粕、茶滓、セリシン、小麦デンプン副産物などを組み込んだ PU と同様に、おから含有量の増加とともに増加した。おから含有 PU の強度は、フィルムの場合 22.7~46.5 MPa、フォームの場合 0.06~0.25 MPa、汎用の PU の場合、それぞれ約 55 MPa、0.5 MPa となり、おから含有 PU は汎用 PU にさほど劣らないことが明らかとなった。また、汎用高分子の PE の強度は 8~32 MPa、PP は 25~42 MPa であり、他の汎用高分子と比較してもあまり劣らないことが明らかとなった。

4. 結 論

(1) おからはイソシアネートとウレタン結合を形成し、PU 合成のポリオールとして利用可能であることが分かった。

(2) おからは PU の三次元架橋点となり、架橋密度を増加させる。

(3) おからは、PU 中でハードセグメントとして作用する。

(4) おから含有 PU は、おから含有量、MDI/Polyol 比などの調製条件を変えることにより、合目的に調製することができる。

引 用 文 献

- 1) 土肥義治, 塩谷武修: 生分解性プラスチックの研究開発の現状, バイオサイエンスとインダストリー, **52**, 795-800 (1994)
- 2) Glasser, W. G., Kelley, S. S., Rials, T. G., and Cierniecki, S. L.: Structure-Property Relationships of Engineering Plastics from Lignin, *Res. Develop. Conf.*, **1**, 157-161 (1986)
- 3) Saraf, V. P., and Glasser, W. G.: Engineering Plastics from Lignin. III. Structure-Property Relationships in Solution Cast Polyurethane Films, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 1831-1841 (1984)
- 4) Saraf, V. P., Glasser, W. G., Wilkes, G. L., and Mcgrath, J. E.: Engineering Plastics from Lignin. VI. Structure-Property Relationships of PEG-Containing Polyurethane Networks, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2207-2224 (1985)
- 5) Rials, T. G., and Glasser, W. G.: Engineering Plastics from Lignin. XIII. Effect of Lignin Structure on Polyurethane Network Formation, *Holzforschung*, **40**, 353-360 (1986)
- 6) 中村邦雄, 畠山兵衛: 植物材料からの新しいポリウレタン, 紙パ技協誌, **44**, 849-855 (1990)
- 7) Nakamura, K., Mörck, R., Reimann A., Kringstad, K., and Hatakeyama, H.: Mechanical Properties of Solvolysis Lignin-Derived Polyurethanes, *Polym. Adv. Technol.*, **2**, 41-47 (1990)
- 8) Kennedy, J. F., Phillips, G. O., and Williams, P. A.: *Cellulosics: Materials for Selective Separations and Other Technologies*, Ellis Horwood, London, 317-331 (1993)
- 9) Kennedy, J. F., Phillips, G. O., and Williams, P. A.: *Cellulosics: Materials for Selective Separations and Other Technologies*, Ellis Horwood, London, 333-340 (1993)
- 10) Hatakeyama, H., Hirose, S., Hatakeyama, T., Nakamura, K., Kobashigawa, K., and Morohoshi, N.: Biodegradable Polyurethanes from Plant Components, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, **A32**, 743-750 (1995)
- 11) 中村邦雄, 西村優子: 廃植物油からのポリウレタンフォームの調製, 高分子論文集, **50**, 881-886 (1993)
- 12) 中村邦雄, 西村優子: 茶滓から調製したポリウレタンの熱的性質, 熱測定, **22**, 114-116 (1995)
- 13) 中村邦雄, 西村優子, 畠山立子, 畠山兵衛: セリシンを分子鎖中に有する生分解性ポリウレタンの熱的および機械的性質, 繊維学誌, **51**, 111-117 (1995)
- 14) Kennedy, J. F., Phillips, G. O., and Williams, P. A.: *Cellulosics: Chemical and Material Aspects*, Ellis Horwood, London, 525-536 (1993)
- 15) 玉井洋介, 佐々木康人, 中村邦雄: 小麦デンプン副産物 (白粕) のポリウレタンへの利用, 繊維学誌, **53**, 381-386 (1997)