

食品廃棄物を混合した樹脂材料の作製（第2報）

浦元 明 福田直大

Preparation of food waste/resin composites (Part2)

URAMOTO Akira and FUKUDA Naohiro

食品廃棄物（青汁残渣、みかん搾汁残渣など）を樹脂に混合することにより、安価で、しかも石油資源の使用を抑えた環境にやさしい樹脂材料の作製を検討した。前報で引張強さの低下を抑えた樹脂材料を得たが、本報では曲げ強さや衝撃強さについての検討を行った。その結果、曲げ強さに関しては引張強さと同様にポリプロピレンのみと同等のものが得られたが、衝撃強さについては大幅な低下が見られた。そこで、食品廃棄物自体に処理を施すことで衝撃強さの改善を試みた結果、有効であることが確認できた。

キーワード：混合樹脂、食品廃棄物、青汁残渣、みかん搾汁残渣、ポリプロピレン

はじめに

近年の地球温暖化などに対する環境意識の高まりから、木材等の原料を石油代替製品へ利用した WPC（Wood Plastic Combination）が注目を集めている。また、放置竹林対策としても有効であることから、竹に関しても石油代替製品として汎用樹脂に混合する取り組みが活発に行われている¹⁾。木材や竹などと同じく、愛媛県特有の廃棄物である青汁残渣、みかん搾汁残渣などの食品廃棄物も繊維質を多く含むため、樹脂に複合する原料として利用できる可能性がある。そこで、食品廃棄物（青汁残渣、みかん搾汁残渣など）を樹脂に混合することにより、安価で、しかも石油資源の使用を抑えた環境にやさしい樹脂材料の作製を行った。前報では引張試験を行ったので、本報では、曲げ試験、衝撃試験についての結果、食品廃棄物自体の処理による衝撃強さの改善について報告する。

実験方法

1. 原料

(1)樹脂

食品廃棄物を混合する樹脂は、ポリプロピレン(PP 住友化学製ノーブレン)、マレイン酸変性度 5%の PP (三洋化成工業株式会社製ユーメックス 1001)、マレイン酸変性度 10%の PP (同社製ユーメックス 1010)を用いた。

(2)食品廃棄物

樹脂に混合する食品廃棄物は、愛媛県で比較的多く廃棄される青汁残渣、乾燥みかん搾汁残渣を用いた。青汁残渣は廃棄時に水分を多量に含んでいたため、マイクロ波減圧乾燥機又は天日干しで乾燥した。

乾燥された青汁残渣及びみかん搾汁残渣はミキサーで粉砕して粉末状とした。

2. 曲げ試験

(1)試験片

青汁残渣の混合割合(wt%)を 0%、10%、20%、30%、40%、50%と変化させた PP 樹脂、みかん搾汁残渣の混合割合(wt%)を 0%、10%、20%、30%、40%、50%と変化させた PP 樹脂、マレイン酸変性度 5%の PP、マレイン酸変性度 10%の PP を混合した青汁残渣混合樹脂を用いて試験を行った。試験片の大きさは幅 10mm、厚さ 4mm、長さ 80mm とした。

(2)試験方法

曲げ試験は 3 点曲げ試験を行い、支点間距離は 64mm、試験速度は 5mm/min とした。

3. 衝撃試験

試験片は曲げ試験と同様のサンプルとし、試験方法はシャルピー衝撃試験とした。

4. 食品廃棄物の処理

青汁搾汁残渣について、ボールミルによる粉砕処理を行い粒度の違いによる衝撃強さへの影響を検討した。また、オートクレーブでの高温水蒸気処理やステアリン酸による処理を行い、衝撃強さへの影響を検討した。オートクレーブによる高温水蒸気処理では、乾燥した青汁搾汁残渣に対して 12.5 倍量の水を加え、170℃で 1 時間処理を行った。処理後、青汁搾汁残渣をろ過により採取し、乾燥して試験用のサンプルとした。また、ステアリン酸による処理では、攪拌中のエタノールにステアリン酸を溶解させた後、青汁搾汁残渣を混入し、エタノールを環流させながら処理を行った。処理後、エタノールを除去し、試験用サンプルとした。

結果と考察

1. 食品廃棄物混合樹脂の曲げ試験

(1) 青汁搾汁残渣を混合した樹脂の曲げ試験

青汁残渣の混合割合を 0%、10%、20%、30%、40%、50% と変化させた時の曲げ試験結果を図 1,2 に示す。

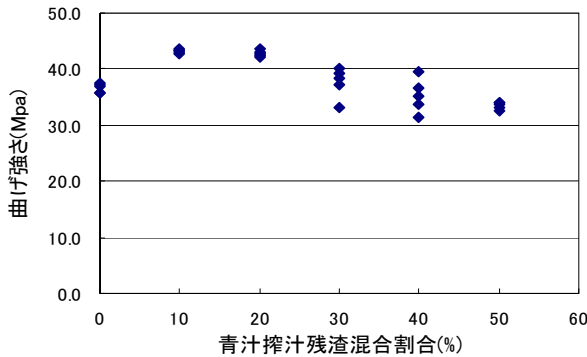


図 1 青汁搾汁残渣含有量と曲げ強さ

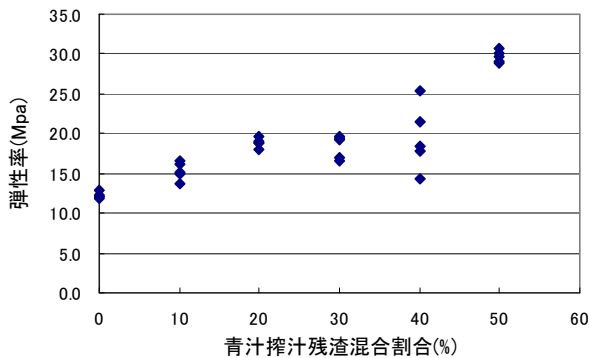


図 2 青汁搾汁残渣含有量と曲げ弾性率

図 1 の結果から、青汁搾汁残渣の混合割合が少ない内は増加するに従って曲げ強さは増加し、10~20%間で最高値を示すが、それより更に増加させると曲げ強さは低下に転じ、30%以上になると PP のみより小さくなった。また、図 2 から、曲げ弾性率は青汁残渣混合割合が増すに従って増加することが分かった。

(2) みかん搾汁残渣を混合した樹脂の曲げ試験

みかん搾汁残渣の混合割合を 0%、10%、20%、30%、40%、50% と変化させた時の曲げ試験結果を図 3,4 に示す。

図 3 の結果から、青汁搾汁残渣と同様に、みかん搾汁残渣の場合も混合割合が少ない内は増加するに従って曲げ強さは増加し、10~20%間で最高値を示すが、それより更に増加させると曲げ強さは低下に転じ、30%以上になると PP のみより小さくなった。また、図 4 から、曲げ弾性率は、みかん搾汁残渣混合割合が増すに従って増加することが分かった。

食品廃棄物を PP に混合すると、混合割合が増すに従い弾性率つまり剛性は大きくなるが、強度は、ある混合割合を超えてから小さくなることが分かった。剛性の増加した理由は、PP より剛性が大きい食品廃棄物

の繊維質が含まれることで、繊維と PP が接着している間の応力に対する歪み量が少ないためと考えられる。また、食品廃棄物の割合が少ないときに強度が増加した理由は、食品廃棄物と PP の混合が十分に行われたため繊維質の強度が PP の強度以上に影響したことが考えられ、しかし、食品廃棄物がある割合を超えると食品廃棄物と PP の混合が不十分となり、食品廃棄物間や PP との間に強度の発生しない空間が存在し、また疎水性材料である PP と尿酸基を表面に持っているセルロース(食品廃棄物の繊維質)との界面の接着性が悪いことも重なり、強度の低下を招いているのではないかと考えられる。

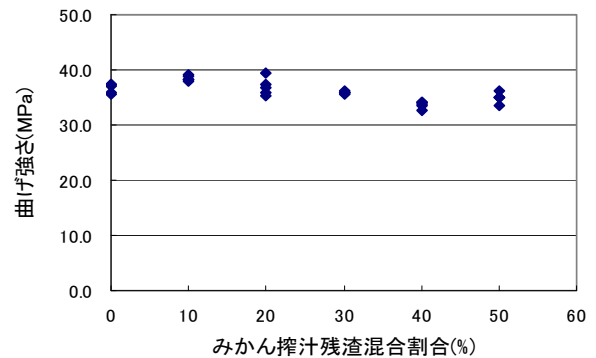


図 3 みかん搾汁残渣含有量と曲げ強さ

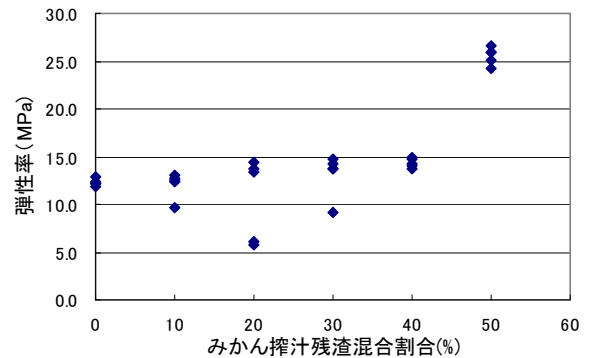


図 4 みかん搾汁残渣含有量と曲げ弾性率

(3) マレイン酸変性 PP を混合した青汁残渣混合樹脂の曲げ試験

青汁残渣混合樹脂の強度を上げるため、相溶化剤として PP に無水カルボン酸基を持たせたマレイン酸変性 PP を用いてセルロース繊維と PP との界面接着性の改善を試みた。マレイン酸の変性度は 5% と 10% のものを使用した。青汁搾汁残渣を 30% 混合した時のマレイン酸変性 PP 混合割合と曲げ試験の結果を図 5,6、青汁搾汁残渣を 50% 混合した時のマレイン酸 PP 混合割合と曲げ試験の結果を図 7,8 に示す。

図 5~8 から、青汁搾汁残渣を PP に混合する場合、どちらの青汁搾汁残渣の混合率でも、マレイン酸変性 PP を混合した方が曲げ強さ、曲げ弾性率共に増加することが確認できた。また、マレイン酸の変性度については、青汁搾汁残渣 30% 混合した PP、50% 混合した

PP 共に 5%、10%の変性度で大きな差異は認められなかった。

マレイン酸変性 PP を用いた場合に、青汁搾汁残渣混合樹脂の曲げ強さ、曲げ弾性率が改善したことから、マレイン酸変性 PP によって青汁搾汁残渣と PP の界面接着性が改善されたことが推測される。

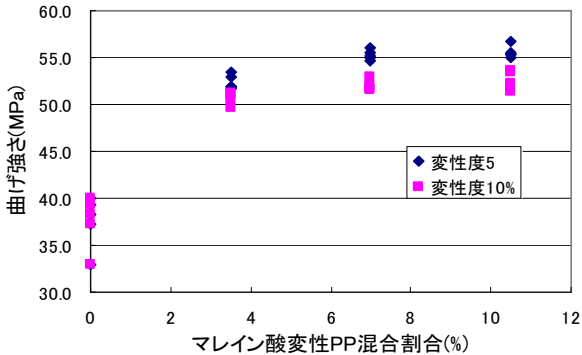


図5 青汁搾汁残渣 30%混合 PP のマレイン酸 PP 混合割合と曲げ強さ

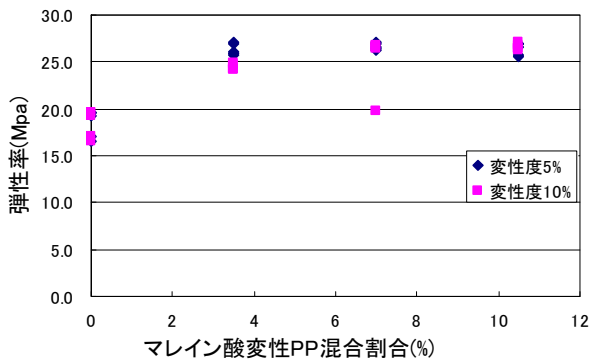


図6 青汁搾汁残渣 30%混合 PP のマレイン酸 PP 混合割合と曲げ弾性率

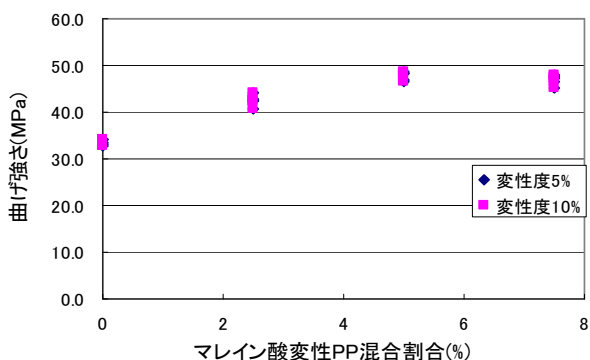


図7 青汁搾汁残渣 50%混合 PP のマレイン酸 PP 混合割合と曲げ強さ

また、曲げ強さ、曲げ弾性率の改善は、マレイン酸 PP の混合割合が 5%と 10%で差がなかったことから、コストを考えると 5%程度の混合で良いものと思われる。

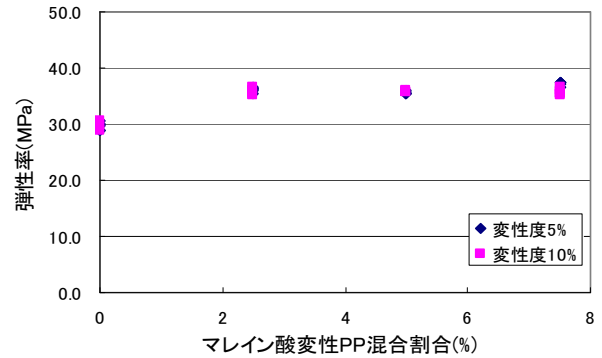


図8 青汁搾汁残渣 50%混合 PP のマレイン酸 PP 混合割合と曲げ弾性率

2. 食品廃棄物混合樹脂の衝撃試験

(1)青汁搾汁残渣を混合した樹脂の衝撃試験

青汁残渣の混合割合を 10%、20%、30%、40%、50%と変化させた時の衝撃試験結果を図9に示す。

図9の結果から、青汁搾汁残渣の混合割合が増すに従って衝撃強さは大きく低下した。

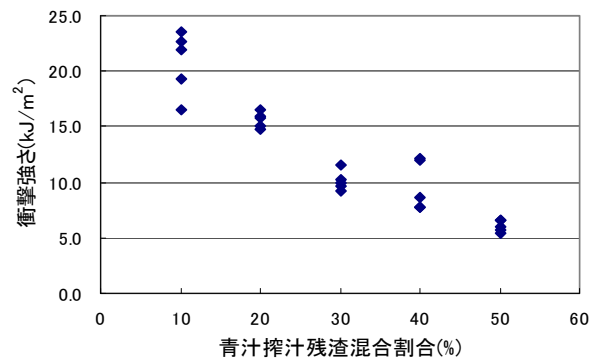


図9 青汁搾汁残渣混合割合と衝撃強さ

(2)みかん搾汁残渣を混合した樹脂の衝撃試験

みかん搾汁残渣の混合割合を 10%、20%、30%、40%、50%と変化させた時の衝撃試験結果を図10に示す。

図10の結果から、青汁搾汁残渣と同様にみかん搾汁残渣についても混合割合が増すに従って衝撃強さは大きく低下した。

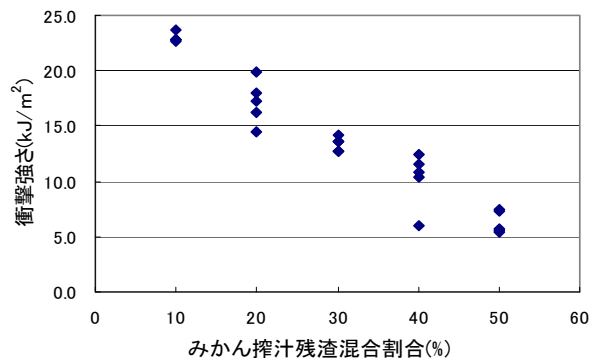


図10 みかん搾汁残渣混合割合と衝撃強さ

食品廃棄物の混合割合が増加するに従って曲げ強さ以上に衝撃強さが大きく低下したのは、青汁搾汁残渣と PP の界面接着性が良くないだけでなく、材料の剛性が大きくなり粘りがなくなってきたことや PP に混合した青汁搾汁残渣が衝撃試験したときの亀裂の起点になったことなどが考えられる。

(3)マレイン酸変性 PP を混合した青汁残渣混合樹脂の衝撃試験

曲げ試験と同様に、青汁残渣混合樹脂の衝撃強さを上げるために変性度が 5%と 10%のマレイン酸変性 PP の混合を試みた。青汁搾汁残渣を 30%混合した時のマレイン酸変性 PP 混合割合と衝撃試験の結果を図 11、青汁搾汁残渣を 50%混合した時のマレイン酸 PP 混合割合と衝撃試験の結果を図 12 に示す。

図 11、12 の結果から、マレイン酸変性 PP を混合することでは衝撃強さの改善は見られなかった。また、マレイン酸変性 PP の混合割合が増加するに従って衝撃強さが低下する傾向が見られたことから、相溶性の改善による衝撃強さの向上より、マレイン酸変性 PP 自体の衝撃強さが純粋な PP と比べて劣るために起こる衝撃強さの低下の方や混合した青汁搾汁残渣が亀裂の起点になることが大きい影響を与えたと考えられる。

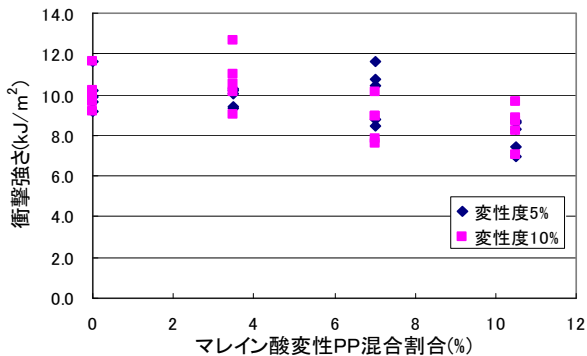


図 11 青汁搾汁残渣 30%混合 PP のマレイン酸 PP 混合割合と衝撃強さ

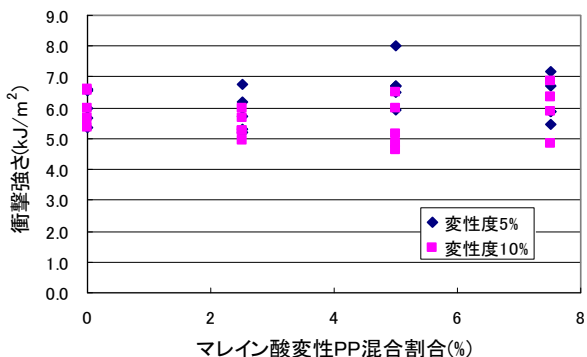


図 12 青汁搾汁残渣 50%混合 PP のマレイン酸 PP 混合割合と衝撃強さ

3. 食品廃棄物の処理

(1)ボールミルによる粉砕

曲げ試験、衝撃試験の結果から、食品廃棄物を PP

に混合させた場合、曲げ強さと比べて衝撃強さの低下が大きかった。また、曲げ強さを増加させるにはマレイン酸変性 PP を使用することで効果が発揮されたが、衝撃強さについてはマレイン酸変性 PP を使用しただけでは改善されず、別の方法を検討する必要があった。そこで、食品廃棄物自体を処理することで衝撃強さの改善を試みた。

食品廃棄物の処理は青汁搾汁残渣を用いた。樹脂中に食品廃棄物の固まりが存在するために衝撃強さが低下するのではないかと推測し、青汁搾汁残渣をボールミルにより粉砕した後、目の開きが 400 μm、180 μm、100 μm のふるいを通した。ふるいを通した青汁搾汁残渣を 50%、PP を 45%、変性度が 5%のマレイン酸変性 PP を 5%の割合で混合し、衝撃強さを測定した結果を図 13 に示す。

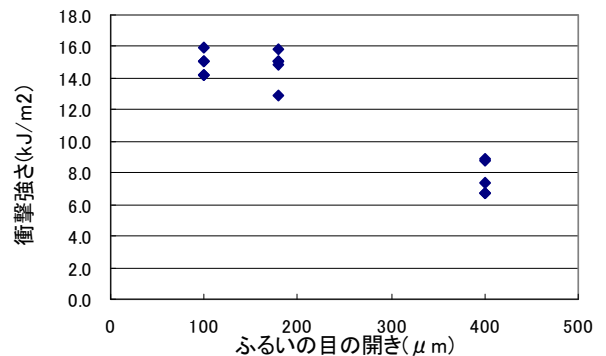


図 13 粒度と衝撃強さ

図 13 から、粒度が小さい青汁搾汁残渣を混合した方が、衝撃強さは向上した。粒径が小さくなることで分散性が向上し、青汁搾汁残渣の固まりが減少し、PP に混合した青汁搾汁残渣が衝撃試験時の亀裂の起点になる場合が少なくなったことが影響しているものと考えられる。

(2)高温水蒸気及びステアリン酸処理

蒸気処理により木質系材料の自己接着成形体の開発などが行われており³⁾蒸気処理によるセルロース系材料の性質改善が期待できることから、高温水蒸気処理を試みた。また、無機系のフィラーに脂肪酸処理を施すことでプラスチックの衝撃強度を改善している⁴⁾ことから、食品廃棄物への脂肪酸処理により衝撃強度の改善を試みた。

具体的には、目の開きが 100 μm のふるいを通した青汁搾汁残渣に対して、オートクレーブを用いた高温水蒸気処理とステアリン酸を用いた処理を行った。ステアリン酸の量は、青汁搾汁残渣 100g に対して 5g とした。

無処理、高温水蒸気処理、ステアリン酸処理を行った青汁搾汁残渣について前掲のボールミルによる粉砕のときと同じ条件で試験片を作成し、衝撃試験を行っ

た。試験は5回ずつ行い、衝撃強さの平均値を算出した。表1に試験結果を示す。

表1 青汁搾汁残渣を処理した試験片の衝撃強さ

処理方法	無処理	高温水蒸気	ステアリン酸
衝撃強さ (kJ/m ²)	16.1	18.2	20.7

表1の結果から、高温水蒸気処理とステアリン酸処理の両方とも衝撃強さに改善効果が見られた。高温水蒸気処理に比べてステアリン酸処理の方に改善効果が大きかったことから、青汁搾汁残渣100gに対してステアリン酸量を1g、5g、10gと変化させたときの効果を調べた。その衝撃試験結果を図14に示す。青汁搾汁残渣100gに対してステアリン酸を5g用いて処理したときの衝撃強さが一番向上していた。

今回の結果から食品廃棄物のようなセルロース系のフィラーでもステアリン酸の添加により衝撃強さの向上が期待できることが確認できた。

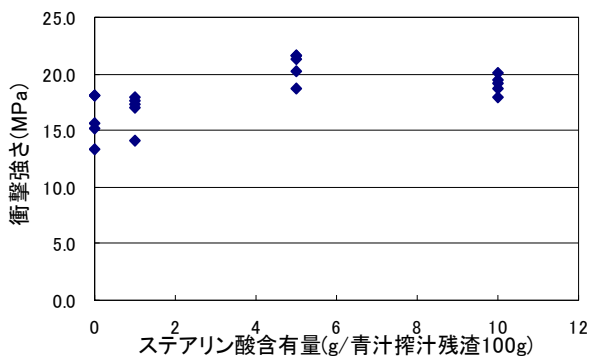


図14 ステアリン酸含有量と衝撃強さ

まとめ

食品廃棄物を混合したPP樹脂材料の曲げ強さ、衝撃強さについて、以下のような結果を得た。

1. 食品廃棄物の混合割合が増すに従い剛性は大きくなるが、曲げ強さはある混合割合まで大きくなった後、減少していくことが分かった。
2. マレイン酸変性PPを混合することで、青汁搾汁残渣混合樹脂の曲げ強さ、曲げ弾性率が改善した。
3. 食品廃棄物の混合割合が増すに従い、衝撃強さは大きく低下した。
4. 青汁搾汁残渣を混合する場合、その粒度が小さいほど衝撃強さは向上し、更にステアリン酸で処理することにより衝撃強さを改善することができた。

今回の食品廃棄物を混合した樹脂製品の開発研究で得られた一連の成果は、例えば、愛媛県の主要産業である紙の生産工程から排出される製紙スラッジに応用することが考えられる。製紙スラッジには、製紙工程でリグニンが除去されたパルプ(セルロース繊維)や、填料として使用される無機物(炭酸カルシウムなど)が含まれており、炭酸カルシウムは樹脂製品の増量材として使用でき、セルロース繊維も増量や補強材としての可能性がある。また、これまで課題とされてきた木材粉などの有機物を混練した樹脂成形時の熱による異臭発生(熱による有機物の分解)が、製紙スラッジではリグニン等が取り除かれているため少ないことが予想され、異臭防止技術開発が容易であると考えられることから、園芸用品などへの利用を目的に、引張強さ、曲げ強さがPPと同程度、衝撃強さがPPの80%以上、かつ低コスト製造を目標に、製紙スラッジ-PP樹脂混練技術を開発し、樹脂量を少なくした(目標30%減)異臭のない代替製品を目指していきたい。

謝 辞

本研究を行うにあたり、青汁残渣を提供して頂いたJA えひめ中央及びくみあい食品工業株式会社並びにみかん搾汁残渣を提供して頂いたえひめ飲料株式会社の関係各位に感謝致します。

文 献

- 1)加工技術：竹の高度利用－持続的再生産可能天然資源としての竹の有効利用－,42-4,233-245(2007).
- 2)亀岡啓,浦元明：食品廃棄物を混合した樹脂製品の作製(第1報),愛媛工業系試験報告,46,43-46(2008)
- 3)高橋勤子,高須恭夫,福田徳生：木質系材料のみからなる自己接着成形体の開発－蒸気処理木粉の含水率と熱流動性－,愛知県産業技術研究所研究報告,5,10-13(2006)
- 4)安田篤司,今西秀明：炭酸カルシウム添加によるポリ塩化ビニルの衝撃特性の改善,愛知県工業技術センター研究報告,37,(2001)