

## ホタテ貝殻／生分解性プラスチック複合材の材料特性

可児 浩, 山岸 暢, 吉田 昌充  
内山 智幸, 長野 伸泰, 蓑島 裕典

### Properties of Scallop Shell / Biodegradable Plastics Composites

Hiroshi KANI, Tohru YAMAGISHI, Masamitsu YOSHIDA  
Tomoyuki UCHIYAMA, Nobuhiro NAGANO, Hironori MINOSHIMA

#### 抄 録

ホタテ貝殻の粉碎物及び市販炭酸カルシウム粉末を充填材として2種の生分解性プラスチックと複合化し、その材料特性について検討した。ホタテ貝殻の物性に与える効果は生分解性プラスチックや充填材の性状により異なり、特にポリブチレンサクシネート／アジペート系(PBSA)の樹脂では物性向上の効果が大きかった。また、土中分解性は市販炭酸カルシウムを用いた試料と差はみられなかった。

キーワード：生分解性プラスチック，ホタテ貝殻，複合材料

#### Abstract

Composites of biodegradable plastics (polylactide(PLA) and polybutylenesuccinate/adipate(PBSA)) and pulverized scallop shell which were sifted at 2 or 3 different particle sizes were made. In this study, mechanical properties and biodegradation in the soil of the composites were investigated and effects of scallop shell were discussed.

Modulus increased with an increase in the content of scallop shell. Tensile strength of PLA decreased when increasing scallop shell content. But tensile strength of PBSA decreased with an increase in the content of scallop shell up to 20 wt%, whereas it increased in contents higher than 20 wt%. A difference was not observed about biodegradability in soil.

From these results, scallop shell were proved to be effective for biodegradable composites.

KEY-WORDS : Biodegradable plastics, Scallop shell, Composite

#### 1. はじめに

生分解性プラスチックは既存の汎用プラスチックと同様に成形加工や使用が可能であり、かつ使用後は堆肥化等により処理でき、また使用中に予期せず自然環境中に流出した場合でもやがて分解・消滅する。さらに一部の製品は生分解性と

いう特性ばかりでなく、植物の生産するでんぶんを原料としていることから植物性プラスチックとして注目されているものもある。近年この生分解性プラスチックを用いた製品の開発が積極的に行われ、我々も過去に検討を行った育苗ポット<sup>1)</sup>のような生分解性を生かした一次産業用資材や包装資材、さらには植物性つまり非石油系原料を用いたいわゆる環境にやさしいプラスチックとしてノートパソコンやパーソナルオーディオ製品の筐体などに使用されている。しかし、生分解性プラスチックは既存の汎用プラスチックと比較しその

事業名：重点領域特別研究

課題名：ホタテ貝殻未利用資源の有効利用に関する研究

価格は依然高価であり、また機械的特性や耐熱性も十分満足しうるものではない。

北海道においては大量にホタテ貝殻が廃棄物として排出されており、一部は再利用されているが、さらなる利用が求められている。ホタテ貝殻はその構造から粉碎処理によりアスペクト比の大きな棒状の粒子が得られる<sup>2)</sup>。アスペクト比が大きく弾性率の高い材料は、プラスチック等の他の材料と複合化すると一般に用いられている繊維強化材等と同様に機械的物性等の補強効果が期待できる<sup>3-5)</sup>。また市販炭酸カルシウムを充填した試料とは異なり、生物由来の粒子であることからその表面に存在する微量の有機物がマトリックスとの界面となるため、生分解性への影響も考えられる。

本研究では、ホタテ貝殻粉碎物の形状および性質に着目し、それを充填材として生分解性プラスチックと複合化した場合の材料特性および生分解性について、市販炭酸カルシウム粉末を充填した場合と比較検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 試験材料

使用した生分解性プラスチックの種類を表1に示した。充填材はその粒子径の違いを比較するため表2に示す3種類の粉碎物および市販の炭酸カルシウムを使用した。

表1 使用した生分解性プラスチック

略号	種類	銘柄・グレード	メーカー
PLA	ポリ乳酸系	レイシア H-100J	三井化学(株)
PBSA	ポリブチレンサクシネート/アジベート系	ビオノーレ#3020	昭和高分子(株)

表2 使用した充填材

略号	種類	メーカー	銘柄	平均粒子径/ $\mu\text{m}$
CC5	市販炭酸カルシウム	日東粉化工業(株)	NS#100	5
HC5	ホタテ貝殻粉碎物 (5 $\mu\text{m}$ )			5
HC20	ホタテ貝殻粉碎物 (20 $\mu\text{m}$ )			20
HC55	ホタテ貝殻粉碎物 (55 $\mu\text{m}$ ) <sup>2)</sup>			55

注) PBSA のみに使用

生分解性プラスチックと充填材は二軸ロール(株)上島製作所製、3×8 Test Roll) および押出機(ブラベンダー社製、PL2000)で混練・均質化しペレット状材料に成形した。この材料を射出成形機(東芝機械(株)製、IS125A)により2mm厚の試験片形状(JIS K7113 1号形および40mm×120mmの平板)に成形し供試体とした。

### 2.2 初期物性の測定

#### 1) 質量測定

試験片の質量は恒温恒湿室(23℃, 50% RH)に2週間

以上放置した後に測定した。

#### 2) 引張試験

2.1において成形した試験片をそのまま引張試験に供した。ただし、充填物を混合しないPBSAは材料の伸びが大きく、JIS K7113 1号形では引張強さ測定の際に材料試験機の能力を越えるため、切削加工により小型試験片(JIS K7113 1(1/2)号形)を作製し用いた。各樹脂の試験条件を下記に示した。

試験速度：引張弾性率 1mm/min (規定歪み：0.005～0.025)

引張強さ PBSA：50mm/min (ただし1(1/2)号形は25mm/min),  
PLA：10mm/min

測定温度：23℃

測定機器：オートグラフ AG-250kND(株)島津製作所製)

#### 3) 荷重たわみ温度

射出成形した平板から切削加工により試験片(15mm×120mm×2mm)を作製し、高温H.D.Tテスター(株)東洋精機製作所、S3-HT)により荷重たわみ温度を測定した。

試験方法はJIS K7191-2 Be法に準拠し、昇温速度120℃/hr、エッジワイズ、曲げ応力0.45MPaとした。

#### 4) 分子量

分子量はポリスチレン(東ソー(株)製)を標準試料とし、クロロホルムを溶離液としてサイズ排除クロマトグラフィー(カラム：東ソー(株)製TSKgel GMH<sub>HR</sub>-M×2)により求めた。

### 2.3 土壌埋設試験

#### 1) 土壌埋設

屋外試験では任意の時期に試験を開始することができず、また気候の影響も受けるため、本研究ではそれらの影響のない実験室内での分解試験を行った。

土壌埋設試験に用いた試験土壌は市販の黒土と腐葉土を容積比で1対1に混合し、目開き2mmの篩を通過したものを用いた。この土壌を蓋付ポリプロピレン製容器に約15cmの深さで充填し、予め質量を測定した試験片を3枚一組として表層から約5cmの深さに埋設し、上記恒温恒湿室に設置した。なお、この土壌の含水比<sup>6)</sup>は約50%となるよう調整し、試験期間中に蒸発した水分は適宜補給した。

各試験片を所定期間経過後掘り出し、試験に用いた。

#### 2) 生分解性評価

##### ・質量保持率

埋設した試験片を所定期間経過後取り出し、水洗してから恒温恒湿室に2週間放置し、その後質量を測定して最初の質量と埋設後の質量の比から質量保持率を算出した。

##### ・分子量

所定期間埋設後分子量を測定した。この測定値と埋設前に測定した分子量の比から分子量保持率を算出した。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 充填材の引張物性への影響

各生分解性プラスチックの樹脂単体の場合の典型的な引張応力-変位曲線を図1に示した。PLAが引張強さが大きい破断伸びが小さいのに対し、PBSAは引張強さはPLAほど大きくないが破断伸びが大きい樹脂であり、樹脂の特徴が全く異なることがわかる。なお、PBSAは冷延伸が連続的ではなく波状に起こり、図1に示したとおり独特の引張応力-変位曲線を示す。

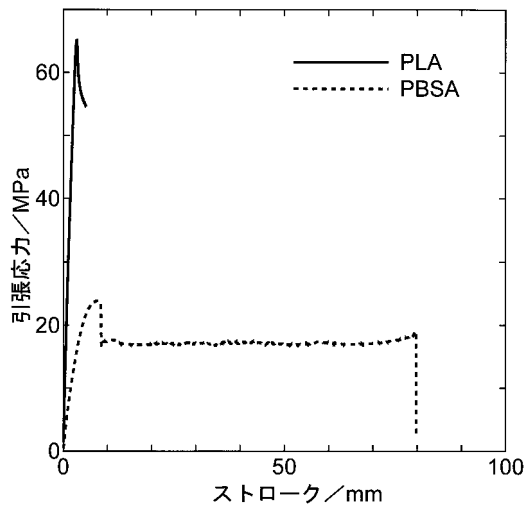


図1 引張応力-変位曲線

各生分解性プラスチックに各充填材を混合した試料における充填率と引張降伏強さの関係を図2～3に示した。図2に示したPBSAでは充填量が10wt%程度までは引張降伏強さは低下するが、10～20wt%で極小値となり再び増加する。ホタテ貝殻を充填した試料は全て市販炭酸カルシウム充填試料と同等かそれ以上の値を示し、特に充填材としてHC5を30wt%充填した試料では樹脂単体の引張降伏強さを上回る数値が得られ、その効果はHC5 > HC20 > HC55 = CC5の順となった。充填材の充填量を増加させると引張強さが一旦減少その後増加に転じる現象は軟質のポリ塩化ビニル樹脂にも見られる場合があり、充填材の粒径が小さいほどその傾向が強い<sup>7)</sup>が、今回のPBSAにおいても同様に最も粒子径の小さいHC5が引張強さを増す効果が大きかった。しかし粒径がHC5と同等であるCC5では大きな効果を示さないことから、粒径以外にも引張降伏強さに関与する要素が存在する。

図3に示したPLAでは、いずれの充填材を使用した場合も充填率が増えるに従い引張降伏強さは低下し、充填材の種類

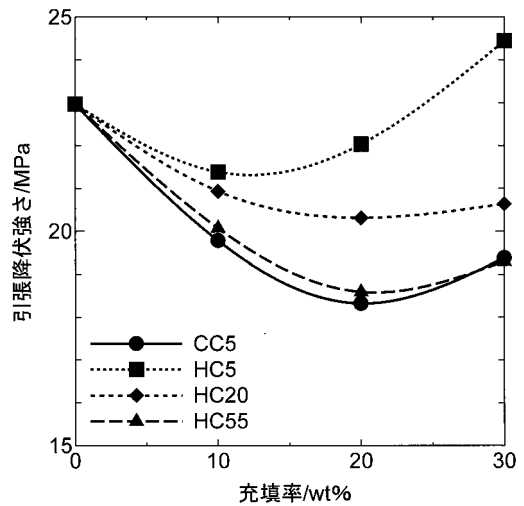


図2 充填率と引張降伏強さの関係 (樹脂: PBSA)

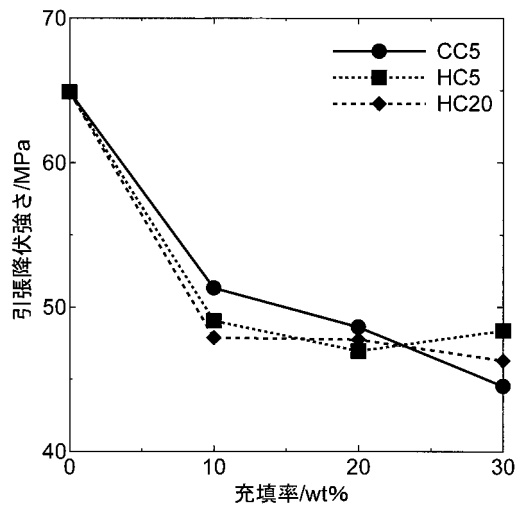


図3 充填率と引張降伏強さの関係 (樹脂: PLA)

および粒径による影響もみられなかった。

図4～5に各生分解性プラスチックに各充填材を混合した試料の充填率と引張弾性率の関係を示した。図4に示したPBSAは充填率が大きくなるに従い引張弾性率は増加し、特にホタテ貝殻を充填した試料は全て市販炭酸カルシウム充填試料以上の値を示した。また、その効果はHC20 > HC5 > HC55の順となった。

図5に示したPLAでもいずれの充填材を使用した場合も充填率が大きくなるに伴い引張弾性率は増加し、ホタテ貝殻を充填した試料は市販炭酸カルシウムを充填した試料よりも大きな値となった。

本研究で充填材として使用した平均粒径5μmの市販炭酸カルシウム(CC5)、平均粒径5μm(HC5)、平均粒径20μm(HC20)および平均粒径55μm(HC55)のホタテ貝殻粉砕物それぞれの電子顕微鏡写真を図6に示した。市販炭酸カルシウムは縦横比(アスペクト比)のない塊状の粒子であるのに対し、ホタテ貝殻粉砕物は棒状でアスペクト比を有した形