

# ホタテ貝殻／ポリプロピレン複合材料の特性評価 — 二軸押出機で調製した複合材料の特性 —

吉田 昌充, 山岸 暢, 金野 克美, 大市 貴志, 内山 智幸

## Properties of Scallop Shell / Polypropylene Composites — Properties of composites prepared by twin-screw extruder —

Masamitsu YOSHIDA, Tohru YAMAGISHI, Katsumi KONNO,  
Takashi OHICHI, Tomoyuki UCHIYAMA

### 抄 録

北海道内においてホタテガイの貝殻が大量に排出され、この有効利用が期待されている。ホタテ貝殻をプラスチックの充填材に利用することを目的に、ホタテ貝殻の粉砕物をポリプロピレンと複合化し、その材料特性を評価した。この複合材料は炭酸カルシウムを充填した場合に比べ機械的特性や線膨張係数が向上することを確認した。

キーワード：ホタテ貝殻, プラスチック, ポリプロピレン, 複合材料, 機械的特性

### Abstract

A large amount of scallop shells abandoned in Hokkaido are requested to be recycled. We examined properties of composites made from polypropylene using scallop shell as filler was developed for their recycling. Pulverized scallop shell / PP composites were prepared by the twin-screw extruder and injection molded. We confirmed that flexural strength and modulus, tensile modulus and Izod impact strength of scallop shell / PP composites were higher than calcium carbonate /PP composites.

KEY-WORDS : Scallop shell, Plastics, Polypropylene, Composite, Mechanical property

## 1. はじめに

ホタテガイは全国の約8割の約40万トンが毎年北海道で漁獲されており、道内の基幹水産物のひとつである<sup>1,2)</sup>。ホタテガイの多くは、むき身の状態で出荷されるため、道内では年間約20万トンの貝殻が排出されている<sup>3)</sup>。ホタテ貝殻は従来より石灰質肥料やカキ養殖用採苗器、暗渠資材などに利用されており、近年では当工業試験場も開発に携わった横断歩道用路面標示塗料やチョーク等<sup>4)</sup>にも利用され始めているが、なお未利用の貝殻が多くあり、その有効利用が求められている。

プラスチック材料は、機械強度や寸法、耐熱性、電気特性、耐燃性などの特性を改質するため、粉体や繊維等の様々な形

状の無機・有機材料を充填材として複合化を行い使われる場合がある。アスペクト比が高いガラス繊維などと複合化したプラスチック材料は、機械的特性が向上することから様々な用途に使われている。

ホタテ貝殻は重質炭酸カルシウムが主成分で、この粉砕物はアスペクト比のある棒状粒子であり<sup>5)</sup>、同成分からなる石灰石粉末と形状が異なる。このためプラスチックにホタテ貝殻粉砕物を複合化することで、プラスチック材料の機械的特性の向上等が期待される。

本報では、先の報告<sup>6)</sup>に引き続き、二軸押出機を使ってポリプロピレン（以下、PP）とホタテ貝殻粉砕物を複合化した材料について、炭酸カルシウムを複合化した材料と特性比較を行った。

事業名：職員研究奨励事業

課題名：ホタテ貝殻の有効利用に関する研究（平成23年度）

## 2. 試験方法

### 2.1 材料

試験に使用したPPには、射出成形に適したメルトフローレート（MFR）のブロック共重合体（以下、ブロックPP）とランダム共重合体（以下、ランダムPP）の2種類を使用した。表1に、このPPの概要を示す。また充填材には粒度が異なるホタテ貝殻の粉碎物を2種類使用し、比較の材料として石灰石の粉碎物である重質炭酸カルシウム（以下、炭酸カルシウム）を使用した。表2に使用した充填材の平均粒子径、また図1に形状を示す。

表1 使用したプラスチック材料

材 料	メーカー	グレード	特性
ポリプロピレン ブロック共重合体	㈱プライムポリマー	J715M	射出成形用 MFR=9(g/10min.)
ポリプロピレン ランダム共重合体	㈱プライムポリマー	J721GR	射出成形用 MFR=11(g/10min.)

表2 使用した充填材

材 料	平均粒子径	備 考
ホタテ貝殻粉碎物	6 $\mu$ m	—
	1 $\mu$ m	—
重質炭酸カルシウム	4 $\mu$ m	旭鉦末(株)製 ミクロンカルMC-120
	2 $\mu$ m	三共精粉(株)製 エスカロン#2300

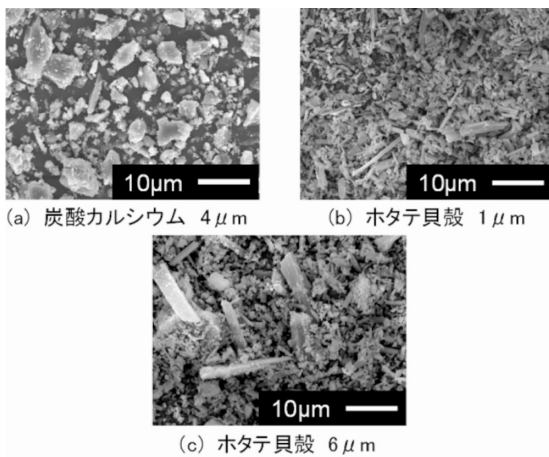


図1 各充填材の形状

### 2.2 複合材料の調製

PPと充填材を、二軸押出機（東芝機械㈱製 TEM-26SS）を用いてシリンダ設定温度200～220℃で熔融混練・均質化し、ストランドを水槽内で冷却固化した後、付属のペレタイザーでカットすることで、充填材比率10～50重量%のペレット状材料を作製した（図2、図3）。図4に作製した複合材料の一例を示す。

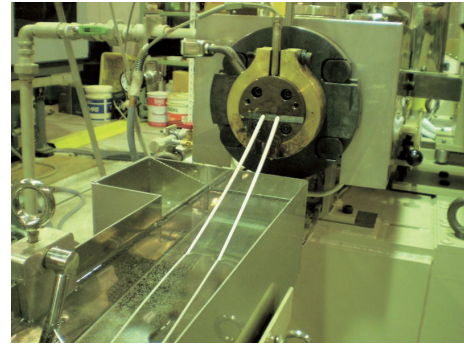


図2 二軸押出機による複合材料の作製  
(材料の熔融混練および水槽での冷却固化)

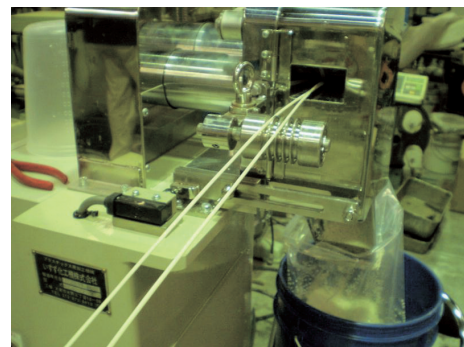


図3 二軸押出機による複合材料の作製  
(ペレット状材料の作製)



図4 作製したホタテ貝殻複合材料

### 2.3 試験片の作製

JIS K7162に規定されている金型を使用し、厚さ4mmの1A型試験片を作製した。この試験片の成形には、射出成形機（東芝機械㈱製EC100SX-3 A 100トン電動式）を使用し、シリンダ温度210～220℃、金型温度20～30℃に設定して行った。図5に作製した試験片形状を示す。以降に示す各種の特性試験には、この試験片を使用した。

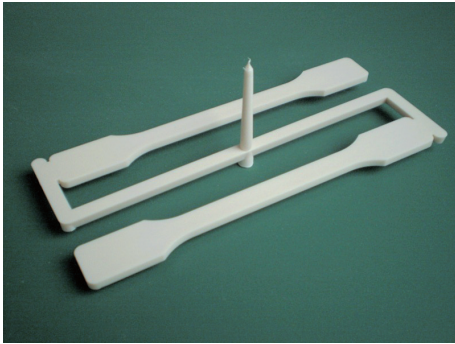


図5 作製した試験片（スプルー・ランナー付きの状態）

## 2.4 引張試験

引張強さと引張弾性率の評価は、JIS K 7161に準拠して行った。引張試験は、万能材料試験機（株式会社島津製作所製オートグラフAG-250kND）を用い、試験片数は5片とした。試験速度は引張強さの測定が50mm/min、引張弾性率の測定は1mm/minとした。

## 2.5 曲げ試験

曲げ強さと曲げ弾性率の評価は、JIS K 7171に準拠して行った。曲げ試験は、万能材料試験機を用いて支点間距離は64mm、試験速度は2mm/min、試験片数は5片とした。

## 2.6 アイゾット衝撃強さ

アイゾット衝撃強さの測定は、衝撃試験機（株式会社安田精機製作所製万能衝撃試験機No.258）を使用し、JIS K 7110に準拠して行った。なお試験片はタイプAノッチ付を使用し、試験片数は7片とした。

## 2.7 線膨張係数

熱変位測定装置（エスアイアイナノテクノロジー株式会社製EX STAR TMA/SS6100）を使用し、昇温速度5℃/minで、30～80℃における平均線膨張係数を求め、これを線膨張係数とした。測定試料には2.3に示したJIS K7162の1A型試験片を使い、試験片の長手方向を流れ方向として、厚さ方向と共に二つの方向で測定した。

# 3. 試験結果

## 3.1 曲げ強さ

図6にブロック共重合体PP（以下、ブロックPP）をベースポリマーに使用した時のホタテ貝殻粉砕物及び炭酸カルシウムの充填率と複合材の曲げ強さの関係を示した。ブロックPP系複合材の曲げ強さは、ホタテ貝殻粉砕物と複合化することで未充填時に比べ高くなり、平均粒子径6μmのホタテ貝殻粉砕物を使用した場合、充填率30重量%のときに最高値を示した。ホタテ貝殻を複合化した材料は、同じ充填率で炭

酸カルシウムを複合化した場合に比べ曲げ強さが高い値を示した。

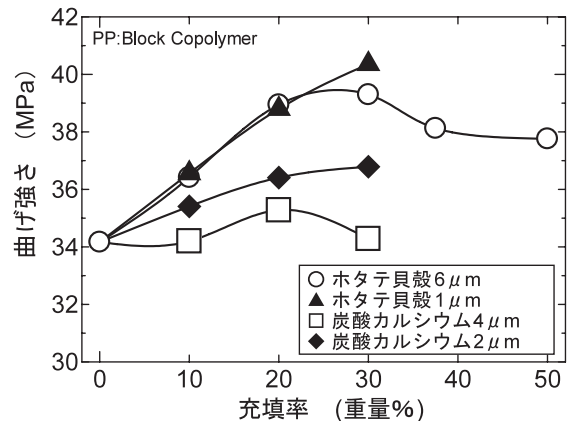


図6 充填率と曲げ強さ（ブロックPP系）

図7にランダム共重合体PP（以下、ランダムPP）をベースポリマーに使用した場合のホタテ貝殻粉砕物及び炭酸カルシウムの充填率と複合材の曲げ強さの関係を示す。ランダムPPの複合材の曲げ強さは、先に示したブロックPP系の複合材と同様に、充填率が30重量%まではホタテ貝殻粉砕物の充填率の増加とともに高くなる傾向を示した。また同じ充填率の炭酸カルシウム複合化材に比べ高い値を示すことが分かった。

ホタテ貝殻粉砕物を充填した複合材料の曲げ強さが、炭酸カルシウム複合材よりも高くなったのは、ホタテ貝殻粉砕物がアスペクト比の高い粒子形状であるため、射出成形時にホタテ貝殻粉砕物が試験片の中で配向したためであると推察される。

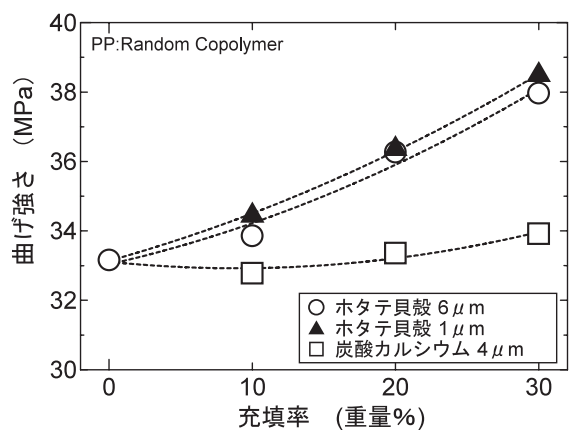


図7 充填率と曲げ強さ（ランダムPP系）

## 3.2 曲げ弾性率

図8にブロックPPをベースポリマーに使用した場合のホタテ貝殻粉砕物及び炭酸カルシウムの充填率と複合材の曲げ弾性率の関係を示す。ブロックPP系複合材の曲げ弾性率は、

ホタテ貝殻粉砕物の充填率が増加すると高くなる傾向を示し、同じ充填率の炭酸カルシウム複合材に比べ高い値を示した。またホタテ貝殻粉砕物の粒子径  $1\ \mu\text{m}$  を充填した方が、粒径の大きい  $6\ \mu\text{m}$  ホタテ貝殻粉砕物を充填した時に比べ曲げ弾性率が高くなる傾向を示した。

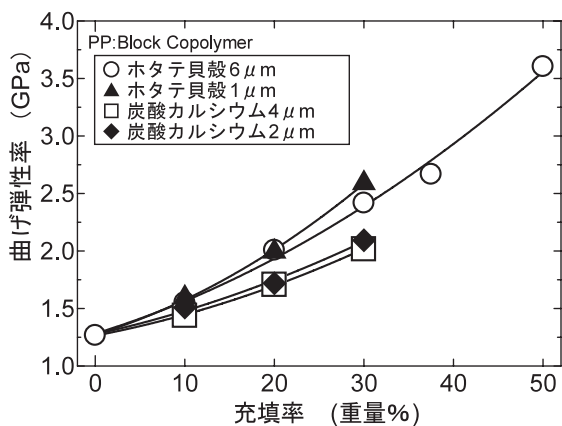


図8 充填率と曲げ弾性率 (ブロックPP系)

図9にランダムPPをベースポリマーに使用した場合のホタテ貝殻粉砕物及び炭酸カルシウムの充填率と複合材の曲げ弾性率の関係を示す。ランダムPP系複合材の曲げ弾性率は、ホタテ貝殻粉砕物の充填率が増加すると高くなり、同じ充填率の炭酸カルシウム複合材に比べ高い値を示した。ブロックPP系複合材でもみられたこの傾向は、曲げ強さの場合と同様にホタテ貝殻粉砕物がアスペクト比の高い粒子形状であるため、この配向によるものであると推察される。

またホタテ貝殻の粒子径についても、粒子径の小さい  $1\ \mu\text{m}$  の粉砕物を充填した方が、 $6\ \mu\text{m}$  ホタテ貝殻粉砕物を充填した時に比べ曲げ弾性率が高くなる傾向を示した。

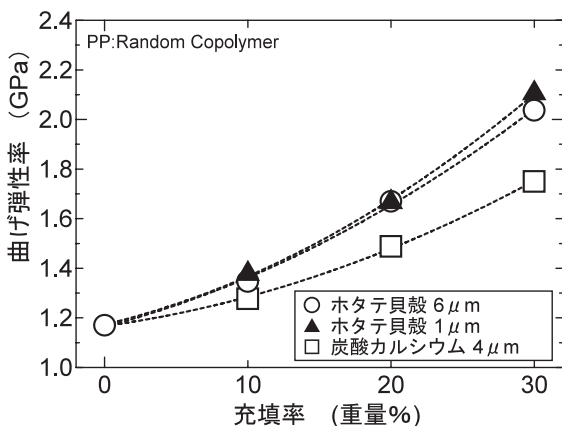


図9 充填率と曲げ弾性率 (ランダムPP系)

### 3.3 引張強さ

図10にブロックPPをベースポリマーに使用した場合のホタテ貝殻粉砕物及び炭酸カルシウムの充填率と複合材の引張

強さの関係を示す。ブロックPP系複合材の引張強さは、ホタテ貝殻粉砕物の充填率が増加すると未充填時に比べ低くなる傾向を示した。ホタテ貝殻を複合化した材料は、同じ充填率で炭酸カルシウムを複合化した時に比べ引張強さが高い値を示した。

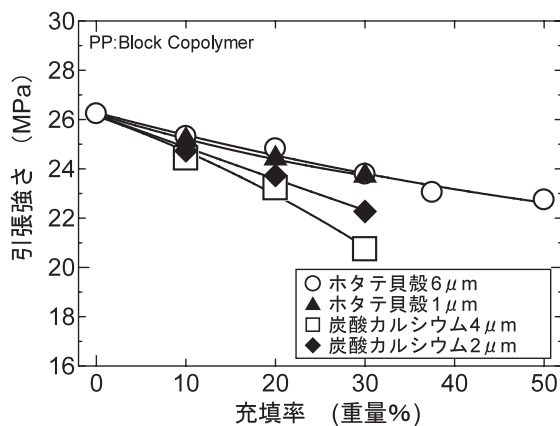


図10 充填率と引張強さ (ブロックPP系)

図11にランダムPPをベースポリマーに使用した場合のホタテ貝殻粉砕物及び炭酸カルシウムの充填率と複合材の引張強さの関係を示す。ランダムPP系複合材の引張強さは、図10に示したブロックPP系複合材と同様にホタテ貝殻粉砕物の充填率が増加すると未充填時に比べ低くなる傾向を示した。しかしながらホタテ貝殻を複合化した材料は、同じ充填率で炭酸カルシウムを複合化したときに比べ引張強さが高い値を示した。

これまでにPPに炭酸カルシウムを複合化する場合、PPの変性や炭酸カルシウムの表面処理、第3成分の添加などを行うことで機械的特性が向上する報告もあることから、本結果はPPとホタテ貝殻や炭酸カルシウムとの界面のぬれ性に起因するものと考えられる。ホタテ貝殻/PP複合材料の引張強さは、上記の方法により向上できる可能性があり、今後の検討課題である。

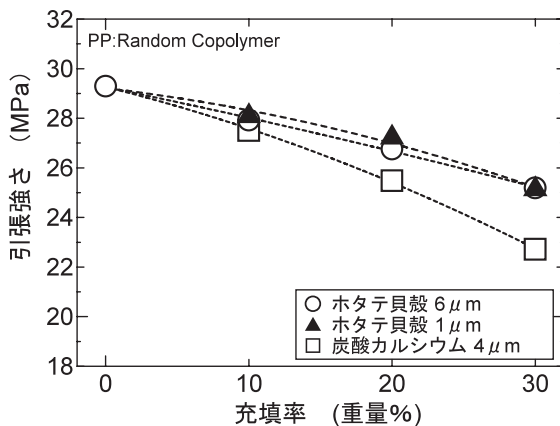


図11 充填率と引張強さ (ランダムPP系)

### 3.4 引張弾性率

図12にブロックPPをベースポリマーに使用した場合のホタテ貝殻粉砕物及び炭酸カルシウムの充填率と複合材の引張弾性率の関係を示す。ブロックPP系複合材の引張弾性率は、ホタテ貝殻粉砕物の充填率が増加すると共に高くなる傾向を示し、同じ充填率の炭酸カルシウム複合材に比べ高い値を示した。

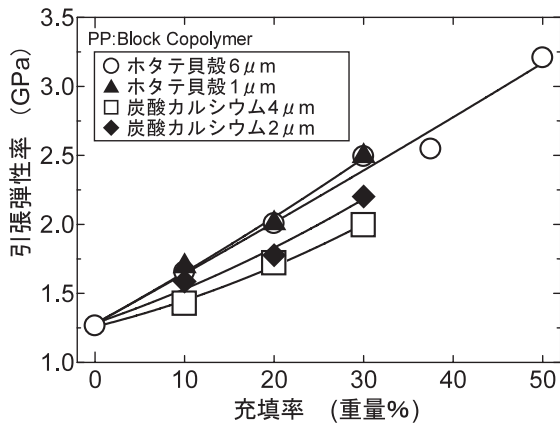


図12 充填率と引張弾性率 (ブロックPP系)

図13にランダムPPをベースポリマーに使用した場合のホタテ貝殻粉砕物及び炭酸カルシウムの充填率と複合材の引張弾性率の関係を示す。ランダムPP系複合材の引張弾性率は、図12に示したブロックPP系複合材と同様にホタテ貝殻粉砕物の充填率が増加すると高くなる傾向を示した。ホタテ貝殻を複合化した材料は、同じ充填率で炭酸カルシウムを複合化したときに比べ引張弾性率が高い値を示した。ブロックPP系複合材でもみられたこの傾向は、曲げ弾性率の時と同様にホタテ貝殻粉砕物がアスペクト比の高い粒子形状であるため、この配向によるものと推察される。

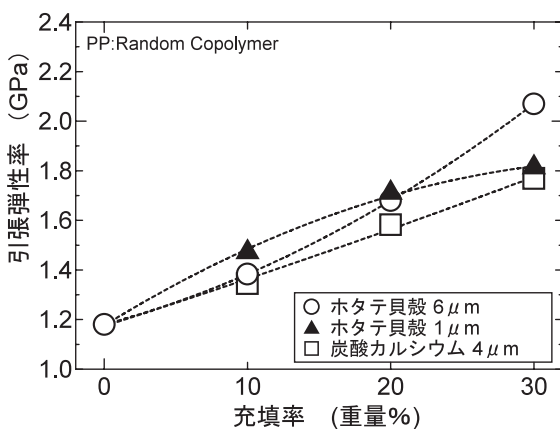


図13 充填率と引張弾性率 (ランダムPP系)

### 3.5 アイゾット衝撃強さ

図14にブロックPPをベースポリマーに使用した場合のホ

タテ貝殻粉砕物及び炭酸カルシウムの充填率と複合材のアイゾット衝撃強さの関係を示す。ブロックPP系複合材のアイゾット衝撃強さは、ホタテ貝殻粉砕物や炭酸カルシウムの充填率が増加するのにもない低下する傾向を示した。ホタテ貝殻複合材では粒子径 1 μmの方が 6 μm粒子径の場合よりも衝撃強さが高い傾向にあった。

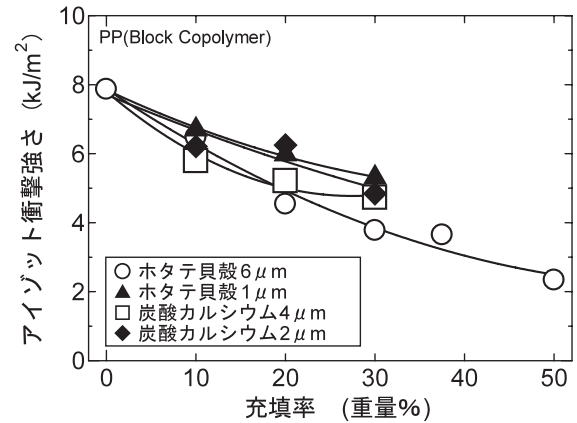


図14 充填率とアイゾット衝撃強さ (ブロックPP系)

図15にランダムPPをベースポリマーに使用した場合のホタテ貝殻粉砕物及び炭酸カルシウムの充填率と複合材のアイゾット衝撃強さの関係を示す。ランダムPP系複合材のアイゾット衝撃強さは、ブロックPP系複合材と傾向が異なり、ホタテ貝殻粉砕物や炭酸カルシウムを充填することで未充填時に比べ高くなる傾向を示した。中でも平均粒子径 6 μmのホタテ貝殻粉砕物を用いた場合の衝撃強さは、炭酸カルシウムとの複合材に比べ高く、充填率が20重量%の時が最も高い値を示した。この傾向は、ホタテ貝殻粉砕物が高いアスペクト比の粒子形状であり、これらが配向することによる補強効果と推察される。

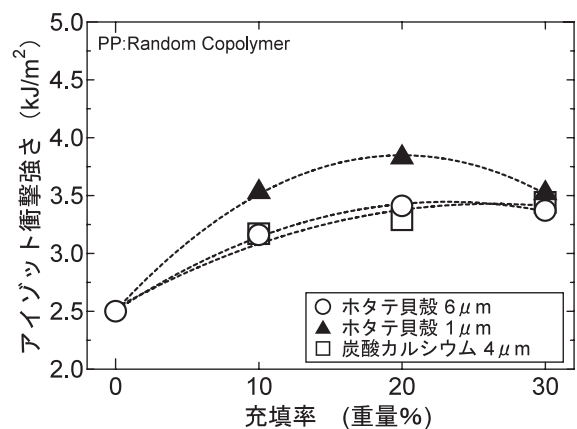


図15 充填率とアイゾット衝撃強さ (ランダムPP系)

### 3.6 線膨張係数

図16にブロックPPをベースポリマーに使用した場合のホ

タテ貝殻粉砕物及び炭酸カルシウムの充填率と複合材の流れ方向の線膨張係数の関係を示す。ブロックPP系複合材の流れ方向の線膨張係数は、ホタテ貝殻粉砕物や炭酸カルシウム充填率が増加すると共に未充填時に比べ小さくなる傾向を示した。ホタテ貝殻を複合化した材料は、同じ充填率で炭酸カルシウムを複合化した場合と比較し線膨張係数が小さい値を示した。中でも平均粒子径が1 $\mu$ mのホタテ貝殻を複合化した材料が最も線膨張係数が小さくなる傾向であった。

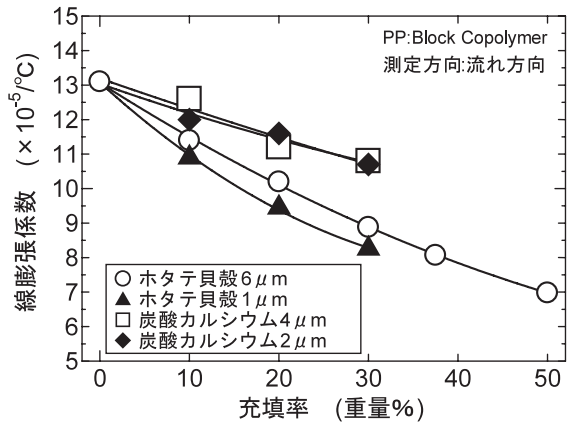


図16 充填率と線膨張係数 (ブロックPP系, 測定方向:流れ方向)

図17にブロックPPをベースポリマーに使用した場合のホタテ貝殻粉砕物及び炭酸カルシウムの充填率と複合材の厚さ方向の線膨張係数の関係を示す。ブロックPP系複合材の厚さ方向の線膨張係数は、ホタテ貝殻粉砕物や炭酸カルシウム充填率が増加すると共に未充填時に比べ小さくなる傾向を示した。ホタテ貝殻を複合化した場合は、同じ充填率で炭酸カルシウムを複合化した場合と比較し、線膨張係数が大きい値を示した。

ホタテ貝殻複合材の線膨張係数は、流れ方向の方が厚さ方向よりも小さくなる傾向にあった。この傾向は、未充填のPPでも見られている。またガラス繊維を複合化したプラスチック材料の射出成形品でもよく見られる傾向である。このこと

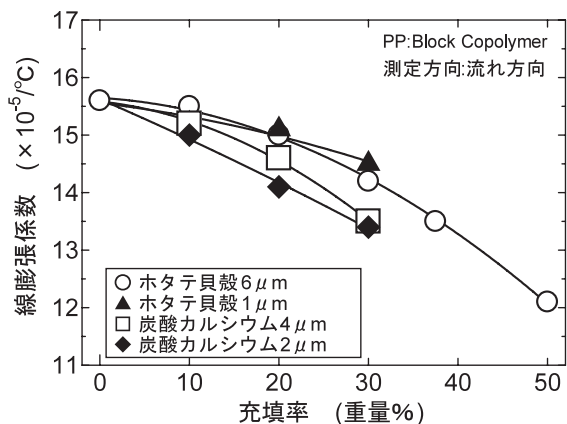


図17 充填率と線膨張係数 (ブロックPP系, 測定方向:厚さ方向)

から、射出成形によるポリマー自身の配向に加えホタテ貝殻粉砕物の配向に起因するためと考える。

#### 4. まとめ

二軸押出機を使ってポリプロピレンにホタテ貝殻粉砕物を複合化した材料の特性について、炭酸カルシウムを複合化した材料と比較し各種の特性試験を行った結果、次の結論が得られた。

- (1) ホタテ貝殻/ポリプロピレン複合材料の曲げ強さ・弾性率及び引張強さ・弾性率は、同率で炭酸カルシウムを複合化した材料に比べいずれも高い値が得られることがわかった。
- (2) ホタテ貝殻/ポリプロピレン複合材料はポリプロピレンの種類にかかわらず、曲げ強さ・曲げ弾性率、引張弾性率が、ホタテ貝殻を複合化することで向上することがわかった。
- (3) ホタテ貝殻/ポリプロピレン複合材料のアイゾット衝撃強さは、ブロック共重合体ポリプロピレンを使用した系ではホタテ貝殻の充填率が増加するにつれ低下するが、ランダム共重合体ポリプロピレンを使用した系ではホタテ貝殻と複合化することで高くなる傾向にあった。
- (4) ホタテ貝殻/ポリプロピレン複合材料の線膨張係数はホタテ貝殻の充填率が増加するにつれ低くなる傾向にあり、流れ方向では同率で炭酸カルシウムを充填した場合に比べ低くなることがわかった。

以上のことから、ホタテ貝殻をポリプロピレンの充填材に活用することの有効性が確認された。

#### 謝辞

本研究で複合材料の調製に使用した二軸押出機と試験片の作製に使用した射出成形機は、地域産学官共同研究拠点整備事業により整備されました。記して感謝いたします。

#### 引用文献

- 1) 北海道水産林務部：北海道水産現勢
- 2) 農林水産省：海面漁業生産統計調査
- 3) 北海道水産林務部：水産系廃棄物発生状況
- 4) 若杉郷臣, 内山智幸, 作田庸一：水産系廃棄物の有効利用, 冷凍, No.975, pp35-40 (2009)
- 5) 内山智幸, 山岸暢, 長野伸泰, 柿本雅史, 清水英樹, 濱岡直裕：ホタテ貝殻の有効利用に関する研究, 実用産業情報, No.303, pp34-43 (2004)
- 6) 山岸暢, 可児浩, 吉田昌充, 内山智幸, 長野伸泰, 蓑嶋裕典：ホタテ貝殻/ポリプロピレンの複合材料の材料特性, 北海道立工業試験場報告, No.303, pp59-66 (2003)