

ホタテ貝殻 / ポリプロピレン複合材の材料特性

山岸 暢, 可児 浩, 吉田 昌充, 内山 智幸
長野 伸泰, 蓑嶋 裕典

Properties of Scallop Shell/Polypropylene Composites

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

抄 録

ホタテ貝殻の粉碎物及び炭酸カルシウム粉末を充填材としてポリプロピレンと複合化し、その材料特性について検討した。曲げおよび引張強さ、弾性率の向上にホタテ貝殻の充填が有効であり、ホタテ貝殻粉碎物の粒径が $20 \mu\text{m}$ の場合に最も高い値が得られた。また、炭酸カルシウムを充填した場合に比べ、成形収縮率が低減し、白色度が向上した。

キーワード：ホタテ貝殻, ポリプロピレン, 複合材料, アスペクト比, 曲げ強さ, 引張強さ, 弾性率, 成形収縮率, 白色度

Abstract

Composites of polypropylene (PP) and pulverized scallop shell which were sifted at 3 different particle sizes were made. The basic properties such as modulus, strength and other characteristics of the composites were investigated and the effects of scallop shell were discussed. Modulus and flexural strength increased with an increase in the content of scallop shell. Tensile strength increased with an increase in the content of scallop shell up to 10 mass%, whereas it decreased in contents higher than 10 mass%. The maximum strength and modulus were obtained for the particle size of $20 \mu\text{m}$. In the case of particle size of $20 \mu\text{m}$, moulding shrinkage showed the minimum value. Whiteness of composites which were added to scallop shell were higher than those to calcium carbonate at all additional rate in this experiment. Thus scallop shell was found effective for reinforcement of PP.

KEY-WORDS : Scallop shell, Polypropylene, Composite, Poisson's ratio, Strength, Modulus, Moulding shrinkage, Whiteness

1. はじめに

北海道におけるホタテ貝の漁獲量は、養殖技術の普及により1970年代以降年々増加し、最近では年間約40万トン程度

で推移しており、基幹水産物の一つとなっている。ホタテ貝の多くは、むき身の状態で出荷されるため、毎年約20万トンの貝殻が廃棄物として排出されており、そのうちの約7万トンがそのままの形態でカキ養殖採苗器、暗渠用疎水材、約3万トンが粉碎等の処理により土壌改良材、石灰原料、食品添加物等として再利用されているが、残りの約10万トンは産業廃棄物となっており、その再利用が求められている。

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

ホタテ貝殻の主な構造は、幅数 μm 程度の短冊状のカルサイトの結晶が規則正しく配列し、カルサイトの結晶間は、タンパク質とキトサンからなるコンキオリンにより結合しているので、粉碎するとカルサイトの結晶の形状によりアスペクト比の大きな棒状の粉碎物が得られる¹⁾。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される。本研究では、ホタテ貝殻の機械的物性について検討するとともに、ホタテ貝殻粉碎物の形状に着目し、それを充填材としてポリプロピレン（以下PP）と複合化した場合の材料特性について、炭酸カルシウム粉末を充填した場合と比較検討した^{2,3,4)}。

2. 実験方法

機械的物性測定用のホタテ貝殻として、猿払産の4年貝の右殻を用いた。ホタテ貝殻の機械的物性は、曲げ強さ、曲げ弾性率で評価した。曲げ試験方法は、貝殻の各部位から幅10mmに切り出した試験片についてJIS K7171に準拠し測定した。

充填材用のホタテ貝殻として平均粒径5, 20, 55 μm の粉碎物（北海道共同石灰株式会社提供，猿払産），炭酸カルシウムとしてNS#100（日東粉化工業株式会社：平均粒径5 μm ），PPとしてJ-721GR（出光石油化学株式会社）を用いた。PPの各物性の測定値を表1に示した。

表1 PPの各物性値

	単位	測定値
MFR	g/10min	11.2
密度	g/cm ³	0.903
引張降伏強さ	MPa	31.8
引張弾性率	GPa	1.2
曲げ強さ	MPa	46.7
曲げ弾性率	GPa	1.8
成形収縮率(MD)	%	1.94
成形収縮率(TD)	%	2.43

PPと各充填材は、2本ロールで200℃で混練後粉碎し、さらに、所定の充填率になるようにPPペレットと混合後、単軸押出機（ブラベンダー社，19/25D型）で混練し複合化した後、射出成形により物性測定用の試験片に成形した。引張試験はJIS K7113、曲げ試験は、JIS K7171にそれぞれ準拠して行った。成形収縮率はJIS K7152-4に準拠して測定した。メルトマスフローレイト(MFR)はJIS K7210に準拠し、試験温度230℃、試験荷重21.2N、試料切り取り時間30秒で測定した。密度はJIS K7112のA法に準拠し、浸せき液とし

てエタノールを用いて測定した。白色度は、測色色差計Z-1001DP型（日本電色工業株式会社）で測定した。

3. 結果および考察

3.1 ホタテ貝殻の機械的物性

図1に、ホタテ貝殻の各部位で矢印の方向に切り出した試験片の曲げ強さを、図2に曲げ弾性率を示した。貝殻の縦方向に切り出した試験片の方が横方向に切り出した試験片より曲げ強さおよび曲げ弾性率が高い傾向を示した。これは、貝殻を構成しているカルサイトの結晶が貝殻の先端に向かって配向して成長することによると考えられる。

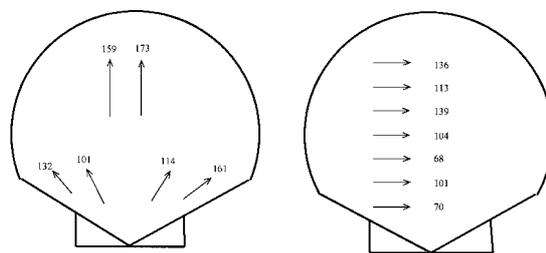


図1 ホタテ貝殻の曲げ強さ (MPa)

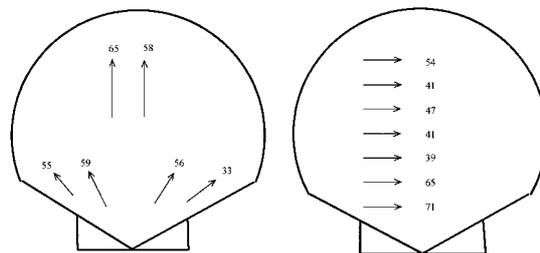


図2 ホタテ貝殻の曲げ弾性率 (GPa)

図3に各種の材料の曲げ弾性率を示した。ホタテ貝殻の曲げ弾性率は、アルミニウムやガラスに近く、プラスチック等の他の材料と複合化すると、補強効果により機械的物性の向上が期待される。

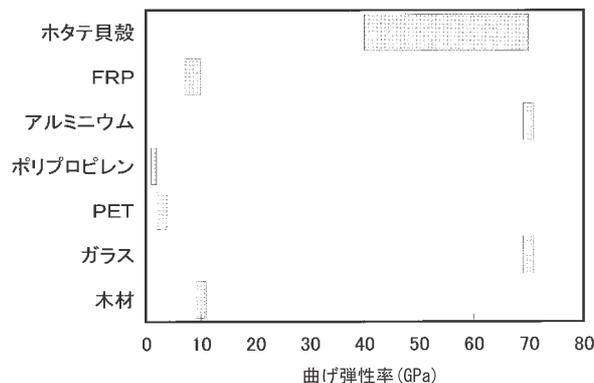


図3 各材料の曲げ弾性率

3.2 複合材の引張特性

図4に、ホタテ貝殻粉砕物および炭酸カルシウムのPPとの複合材の充填率と、引張試験で得られた初期の応力-歪みの関係から算出した引張弾性率の関係を示した。炭酸カルシウムよりもホタテ貝殻粉砕物を充填した方が高い引張弾性率が得られた。また、ホタテ貝殻粉砕物の粒径により引張弾性率が異なり20 μm の場合が最も高くなった。

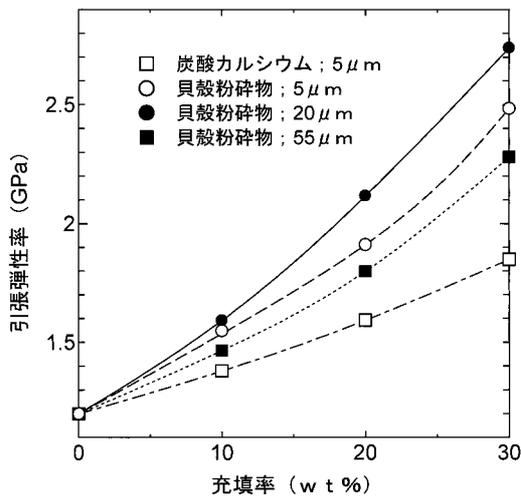


図4 充填率と引張弾性率の関係

図5の(a)に炭酸カルシウム、(b)に5 μm 、(c)に20 μm 、(d)に55 μm のホタテ貝殻粉砕物の拡大写真を示した。ホタテ貝殻粉砕物はアスペクト比を有した形状をしており、炭酸カルシウムよりも補強効果の高いことが示唆された。ホタテ貝殻粉砕物は粒径により形状が異なり、5 μm の小さい粒径ではアスペクト比が小さい。また、55 μm の大きい粒径ではカルサイトの結晶が十分に分割されておらず塊状でアスペクト比が小さい。20 μm では、最もアスペクト比が大きいため機械的物性の補強効果も高くなると考えられる。図6に炭酸カルシウム、図7に5 μm 、図8に20 μm 、図9に55 μm のホタテ貝殻粉砕物を充填した複合材の引張試験により得られた代表的な荷重-変位曲線を示した。PP単独の場合、荷重を負荷し降伏点より変位が大きくなると冷延伸するが、破壊に至るまで荷重はほぼ一定であり、高荷重のまま急激に破壊した。炭酸カルシウムを充填した場合、冷延伸時の荷重はPPとほぼ同じで一定であるが、充填率が高くなるに従って破壊までの変位は小さくなった。また、降伏時の最大荷重は、充填率が高くなるに従って低下した。ホタテ貝殻粉砕物を充填した場合、降伏時の最大荷重は10%充填の場合にはPP単独の場合より高くなり、30%充填の場合には低くなった。また、破壊までの変位は、ホタテ貝殻粉砕物の粒径が大きくなるに従って小さくなった。

降伏時の最大荷重を試験前の試験片の断面積で除して算出した引張降伏強さと、ホタテ貝殻粉砕物および炭酸カルシウ

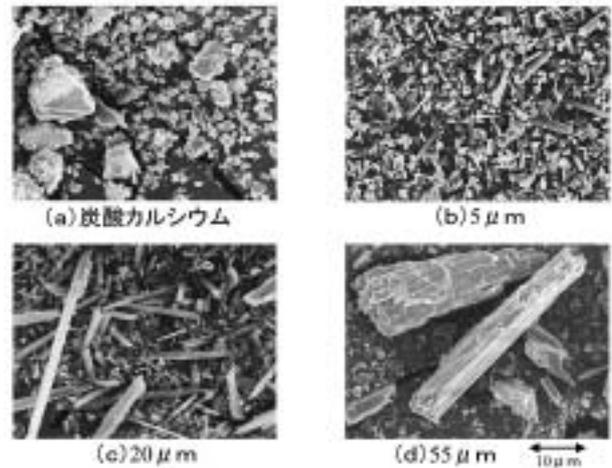


図5 各充填材の走査型電子顕微鏡写真

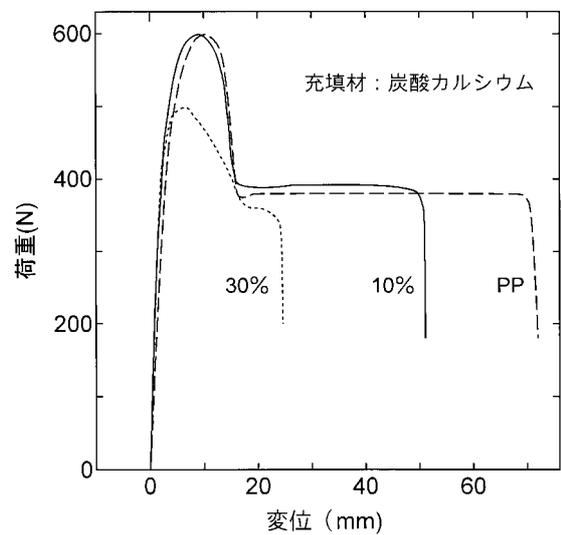


図6 荷重-変位曲線

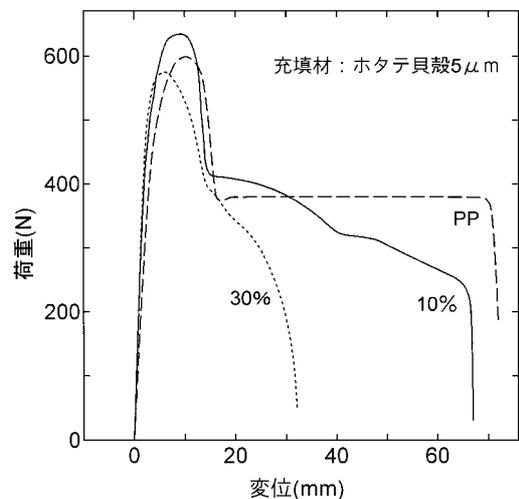


図7 荷重-変位曲線

ムの充填率の関係を図10に示した。炭酸カルシウムよりもホタテ貝殻粉砕物を充填した方が高い引張降伏強さが得られた。また、ホタテ貝殻粉砕物の粒径により引張降伏強さが異

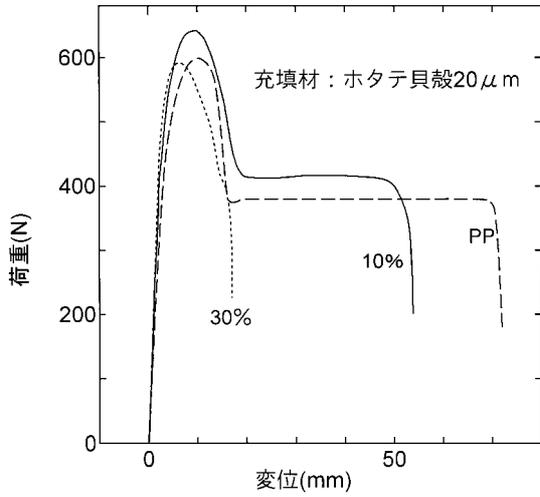


図8 荷重-変位曲線

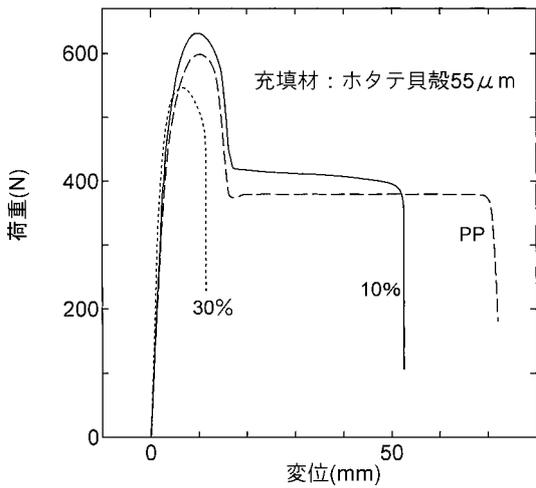


図9 荷重-変位曲線

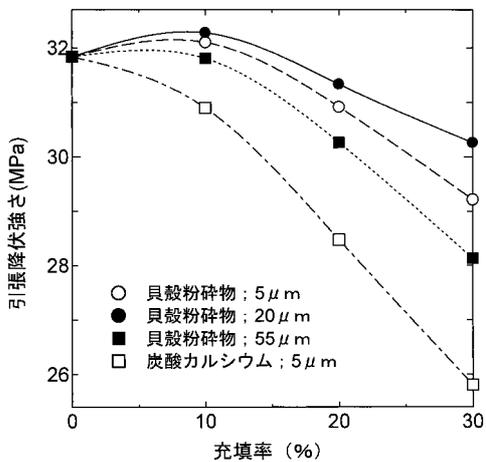


図10 充填率と引張降伏強さの関係

なり、20 μ mの場合が最も高くなった。これは粉砕物のアスペクト比による補強効果の違いと考えられる。ホタテ貝殻充填の場合10%までは充填率の増加につれて降伏強さは向上する傾向を示し、これを越えると何れの場合も低下した。

図11に、引張破壊伸びと、ホタテ貝殻粉砕物および炭酸カルシウムの充填率の関係を示した。炭酸カルシウムよりも5 μ mのホタテ貝殻粉砕物を充填した方が引張破壊伸びが大きくなった。また、ホタテ貝殻粉砕物は粒径が大きい程、引張破壊伸びが小さくなった。これは、複合化の過程で生じる複合材中の欠陥が大きく影響していると考えられる。

図12の(a)に炭酸カルシウム、(b)に5 μ m、(c)に20 μ m、(d)に55 μ mのホタテ貝殻粉砕物をそれぞれ10%充填した複合材の表面を顕微鏡で観察した結果を示した。炭酸カルシウムを充填した場合、粒子が集塊しており、その周りに気泡が観察された。5 μ mのホタテ貝殻粉砕物を充填した場合、複合材中に粉砕物粒子の集塊や気泡は少なく、均一に分散していた。この原因として、ホタテ貝殻粉砕物の表面にはタンパ

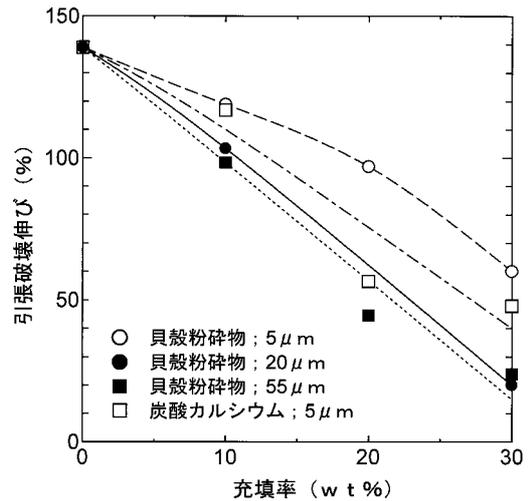


図11 充填率と引張破壊伸びの関係

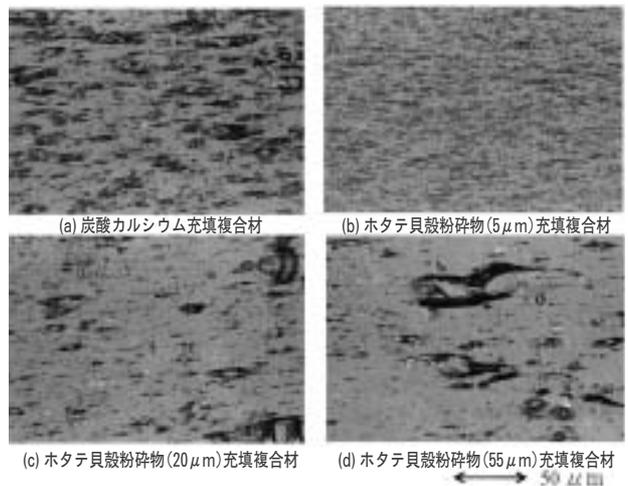


図12 各複合材の表面