

三重県産牡蠣殻粉末を添加した酢酸セルロース樹脂の物性に関する研究

藪谷祐希*, 山本佳嗣*, 西川 孝*, 苔庵泰志*

Study on Physical Properties of Cellulose Acetate Resin Mixed with Mie Prefecture Oyster Shell Powder

Yuki YABUYA, Yoshitsugu YAMAMOTO, Takashi NISHIKAWA and Yasushi KOKEAN

Oyster shells are mainly composed of calcium carbonate and are expected to be useful as inorganic fillers. In addition, their incorporation into biodegradable plastics is anticipated to improve material properties. In this study, the effect of oyster shell powder content on the properties of cellulose acetate (CA) was investigated. Two types of oyster shell powder with different particle sizes, A (600–300 μm) and B (300–150 μm), were used. As a result, the difference in particle size had only a minor effect on the material properties. At an oyster shell powder content of 30 wt%, the tensile strength decreased from 50 MPa (neat CA) to 41 MPa. In contrast, the flexural strength increased from 54 MPa to 64 MPa, and the flexural modulus significantly improved from 1800 MPa to 3900 MPa. Furthermore, the heat deflection temperature increased from 51 °C to 59 °C. The improvements in flexural properties and heat resistance confirmed its usefulness as an inorganic filler.

Key words: Cellulose Acetate(CA), Oyster Shell Powder, Tensile Strength, Bending Strength, Flexural Modulus, Heat Distortion(HDT)

1. はじめに

近年、海洋プラスチック汚染や地球温暖化等の環境問題の深刻化を背景に、生分解性プラスチックの利用やバイオマス素材の有効活用に注目が集まっている¹⁾。しかしながら、生分解性プラスチックは石油由来のプラスチックと比較して、機械的特性や耐熱性が劣ることから、利用拡大が進んでいない²⁾。これらの課題に対して、生分解性プラスチックに無機フィラーを複合化し、物性を向上させる研究が行われている³⁾。

また、三重県では年間 6,000 トンもの牡蠣殻が廃棄物として処理されており、その有効活用が求められている。牡蠣殻は、炭酸カルシウムが主成分であり、無機フィラーとして有用性が期待されている。さらに、生分解性プラスチックと複合化

することで、物性の向上が期待されている⁴⁾。一方で、生分解性プラスチックに充てんした場合の、機械的特性や耐熱性、生分解性に及ぼす影響を検証した報告例は少ない⁵⁻⁷⁾。そこで本研究では、牡蠣殻粉末の充てんによる機械的特性、耐熱性に及ぼす影響を明らかにすることを目的に検討を行った結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 試験体の作製

試験体の材料には、酢酸セルロース樹脂 (NEQAS OCEAN, 株式会社ネクアス製) と、牡蠣殻 (鳥羽かき殻石灰, 鳥羽かき殻加工センター製)、比較対照用の無機フィラーとして、炭酸カルシウム(食品添加物, 富士フィルム和光試薬製)を用いた。また、成形機との摩擦を低減する目的で加工助剤として、ステアリン酸(和光試薬製)を

* ものづくり研究課

用いた。牡蠣殻は横型ブラウン粉砕機（1025-HB、株式会社吉田製作所製）を用いて粉砕し、2種類を調製した。目開き 600 μm の篩を通過し、目開き 300 μm に残ったものを粉末 A、目開き 300 μm の篩を通過し、目開き 150 μm に残ったものを粉末 B とした。なお、加工助剂として用いたステアリン酸は牡蠣殻粉末の添加量に対して 1 wt% を添加した。酢酸セルロース樹脂への牡蠣殻粉末の添加量を、0 wt%、5 wt%、10 wt%、20 wt%、30 wt% と変化させ、一軸押出装置（VUSV40-28 型、ユニオンプラスチック）にて 220 $^{\circ}\text{C}$ で熔融混練し、造粒することで樹脂ペレットを得た。得られた樹脂ペレットを射出成形機（EC100SX II、芝浦機械株式会社製）に投入し、JIS K 7139:2009 多目的試験片 A1 に準拠した試験片（寸法：170 mm $\times$ 10 mm（平行部） $\times$ 4 mm）を成形した。射出成形条件は、シリンダ温度を 220 $^{\circ}\text{C}$ 、金型温度を 40 $^{\circ}\text{C}$ とし、スクリュ回転数を 100 rpm、射出速度を 60 mm/s とした。

2.2 牡蠣殻粉末および炭酸カルシウムの外観観察と粒度分布測定

調製後のの外観を確認するため、電界放出型 SEM(JSM-7001F、日本電子株式会社製)を用いて、観察を行った。また、粒度分布を確認するために、レーザー回折式粒度分布計（SALD-2100、株式会社島津製作所）を用い、粒度分布測定を行った。分散液には、メタリン酸ナトリウム水溶液を用いた。



図 1 荷重たわみ温度測定装置

2.3 力学特性の評価

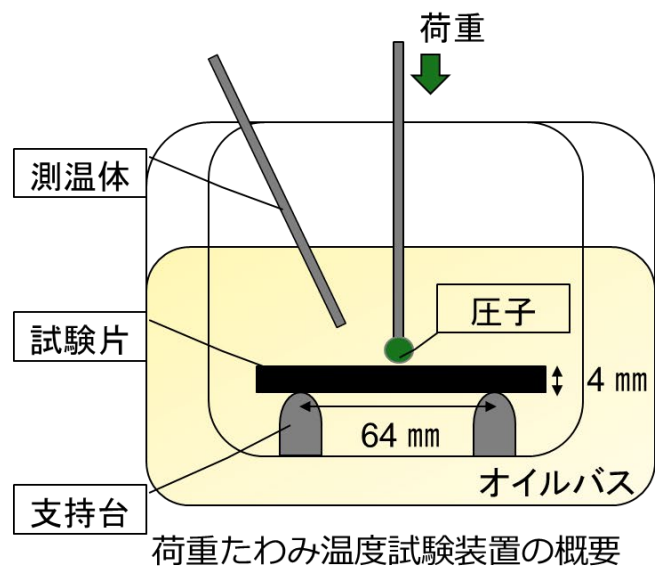
引張強さ及び曲げ強さは、多目的試験体を用い、万能試験機（AG-100kNXplus、株式会社島津製作所）を使用して測定した。万能試験機による試験は、JIS K 7161-1:2014 における引張強さ、JIS K 7171:2016 における曲げ強さに準じて測定した。衝撃試験は、4 J のハンマーを取り付けた計装化衝撃試験システム(CHEAST 社製 Resil-25 型)を用いて、JIS K 7111-1:2012 におけるシャルピー衝撃強さを計測した。

2.4 熱的特性評価

熱的特性は、短冊形状（寸法：80 $\times$ 10 $\times$ 4 mm）の試験片を用いて、JIS K 7191-2:2015 における荷重たわみ温度（HDT）を測定した。Fig.1 に示す HDT 試験装置（ヒートディストーションテスター、株式会社安田精機製作所製）を用い、曲げ試験片に 1.80 MPa の応力を負荷した状態で 120 $^{\circ}\text{C}$ /h の速度で昇温した。試験片のたわみがフラットワイズ方向で 0.34 mm に達する温度を荷重たわみ温度とした。

2.5 破面観察及び EDX 分析

引張試験後の試験片破面の観察を行った。破面観察は、マイクロ스코プ（J スコープ HF-1000M、株式会社佐藤商事）及び電界放出型 SEM(JSM-7001F、日本電子株式会社製)を用いて、試験片中央付近を観察し、SEM 観察と同時に EDX 分析を行った。



3. 結果と考察

3.1 力学特性および粒子の評価結果

力学特性の評価結果として、引張強さ及び曲げ強さ、曲げ弾性率の牡蠣殻粉末及び炭酸カルシウムの添加量に対する変化を図2、図3、図4に、シャルピー衝撃強さの牡蠣殻粉末及び炭酸カルシウムの添加量に対する変化を図5に示す。なお、図中のエラーバーは標準偏差を示している。引張強さは、未添加では 51 MPa であり、充てん材の添加量が増えると、30 wt%で 40 MPa と低下がみられた。曲げ強さにおいては、未添加で 51 MPa、充てん材の添加量 30 wt%で 58 MPa であり、曲げ弾性率は、未添加で 1900 MPa、添加量 30 wt%で 3900 MPa まで向上した。シャルピー衝撃強さは、未添加で 12 kJ/m²、添加量 30 wt%では 2.0 kJ/m² になり、充てん材の添加量が増えるとシャルピー衝撃

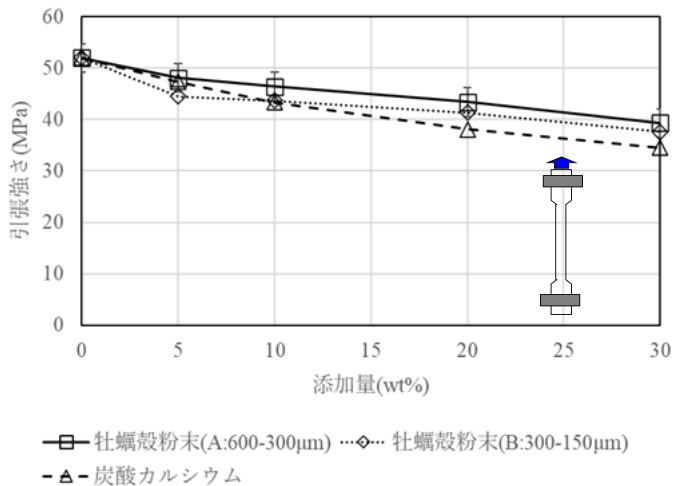


図2 牡蠣殻粉末及び炭酸カルシウムの添加量と引張強さの関係 (n=3)

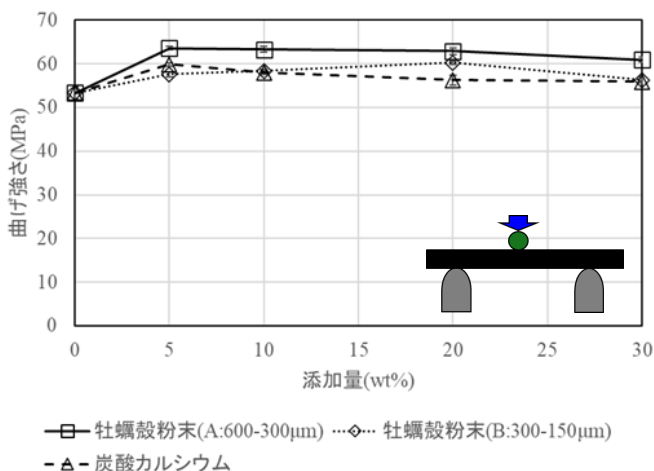


図3 牡蠣殻粉末及び炭酸カルシウムの添加量と曲げ強さの関係 (n=3)

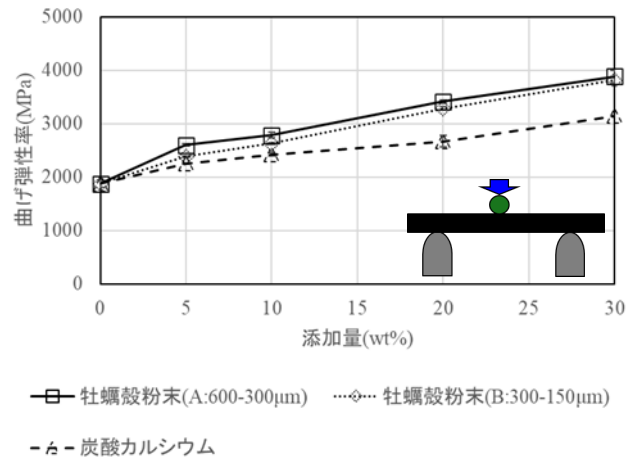


図4 牡蠣殻粉末及び炭酸カルシウムの添加量と曲げ弾性率の関係 (n=3)

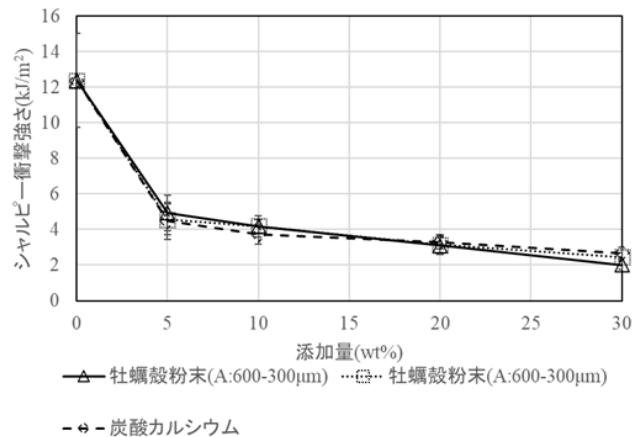


図5 牡蠣殻粉末及び炭酸カルシウムの添加量とシャルピー衝撃強さの関係 (n=10)

強さが低下する傾向がみられた。

図6に牡蠣殻粉末および炭酸カルシウムの外観をSEM観察した結果を、図7に粒子径分布を示す。図6より、牡蠣殻粉末は角柱状、炭酸カルシウムは粒子状の形態であった。SEM観察では、牡蠣殻AおよびBの粒子径はそれぞれ600-300 μmおよび300-150 μm程度であることが確認された。一方、粒度分布測定(図7)では牡蠣殻粉末の粒子径分布は、牡蠣殻粉末A(600 μm-300 μm)、牡蠣殻粉末B(300 μm-150 μm)ともに同様の分布傾向を示したが、両試料とも20 μm付近に分布する傾向がみられた。この差異は、粒度分布測定時に試料の分散処理や攪拌によって粒子間の凝集体が解砕され、SEM観察および篩分け結果と粒度分布測定結果との間に差異が生じた可能性がある。なお、

炭酸カルシウムは粒子径 $20\ \mu\text{m}$ 付近に分布する傾向がみられた。今回調製した 2 種類の牡蠣殻粉末と炭酸カルシウムの充てんが各種特性への影響については、これらの粒子径の違いも考慮する必要がある。

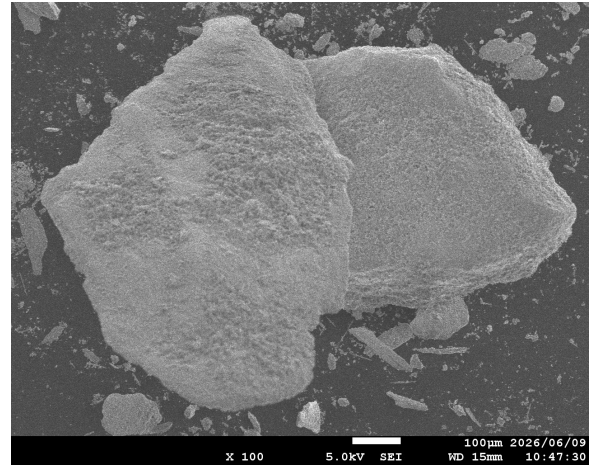
引張・曲げ及び衝撃特性について、今回調製した牡蠣殻粉末 A($600\ \mu\text{m}$ - $300\ \mu\text{m}$)、牡蠣殻粉末 B($300\ \mu\text{m}$ - $150\ \mu\text{m}$) の 2 種類の粉末サイズが物性に及ぼす影響は小さく、炭酸カルシウムを充てんした場合でも同様の傾向であった。一方で、曲げ強さおよび曲げ弾性率は向上した。これは、マトリックス樹脂である酢酸セルロース樹脂よりも硬い牡蠣殻粉末が応力を支えるために改善したと考えられる。炭酸カルシウムを充てんした場合は、牡蠣殻粉末よりも粒子径が相当小さいことから、牡蠣殻粉末を充てんした場合より曲げ弾性率が低い値を示した。牡蠣殻や炭酸カルシウムなどをプラスチックの充てん材として用いる場合、マトリックス樹脂との界面のぬれ性や分散性が力学的特性に影響を及ぼすことが知られており^{8), 9)}、引張強さやシャルピー衝撃強さの低下の要因となったと考えられる。さらに、牡蠣殻粉末の充てん量が増加すると牡蠣殻粉末とマトリックス樹脂との間に欠陥が増え、強度特性の低下につながる可能性が示唆された。

3.2 熱的特性の評価結果

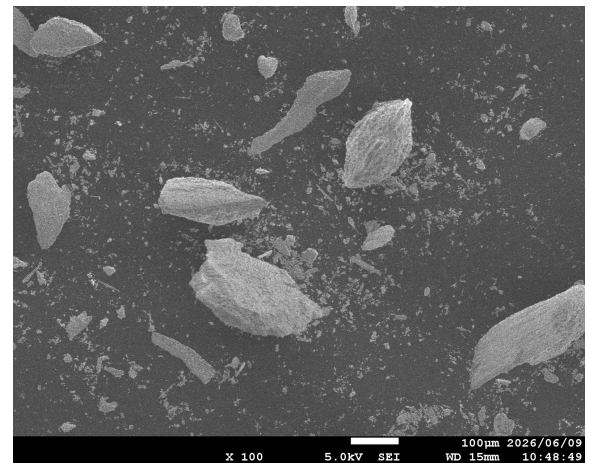
荷重たわみ温度測定を実施した結果を図 8 に示す。図中のエラーバーは標準偏差を示している。未添加の荷重たわみ温度は $50\ ^\circ\text{C}$ 、 $30\ \text{wt}\%$ で $59\ ^\circ\text{C}$ まで向上し、牡蠣殻粉末の添加量 $5\ \text{wt}\%$ でも $10\ ^\circ\text{C}$ 程度向上することがわかった。今回、粉碎サイズを調製した牡蠣殻粉末 A($600\ \mu\text{m}$ - $300\ \mu\text{m}$)、牡蠣殻粉末 B($300\ \mu\text{m}$ - $150\ \mu\text{m}$) のサイズが熱的特性に及ぼす影響の差は小さかった。

3.3 破面観察及び EDX 分析結果について

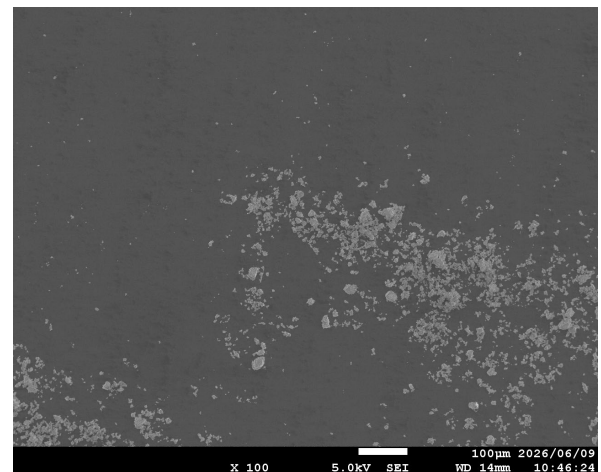
引張試験後の試験片破面の観察を行った結果を図 9、図 10 に示す。図 9、図 10 より、未添加の破面は延性的な破壊様相を示した。牡蠣殻を $30\ \text{wt}\%$ 添加した破面には、凹凸が確認でき、牡蠣殻粉末が樹脂界面から脱落した破壊様相であった。EDX 分析の結果から凹凸破面付近に牡蠣殻や炭酸カルシウム由来の Ca 元素の存在が確認できた。添加量 $30\ \text{wt}\%$ での引張強さの低下は、樹脂と牡蠣殻の界面密着性が影響しているものと考えられる。



a) 牡蠣殻粉末 (A: $600\text{--}300\ \mu\text{m}$)

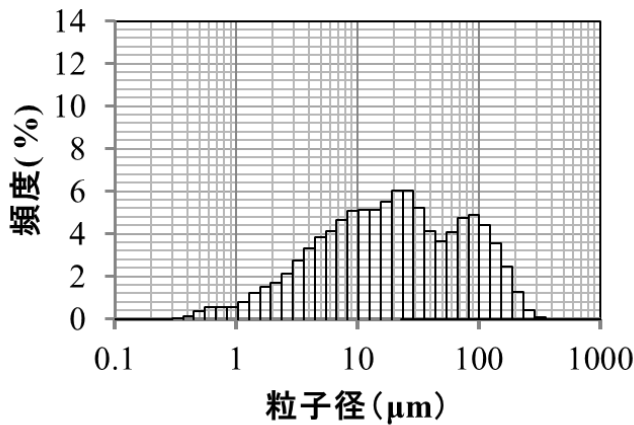


b) 牡蠣殻粉末 (B: $300\text{--}150\ \mu\text{m}$)

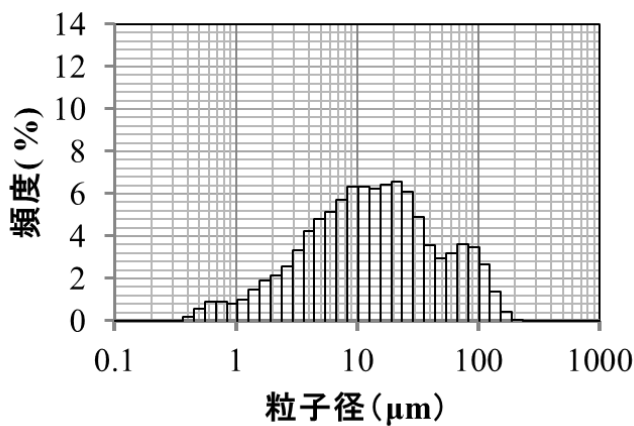


c) 炭酸カルシウム

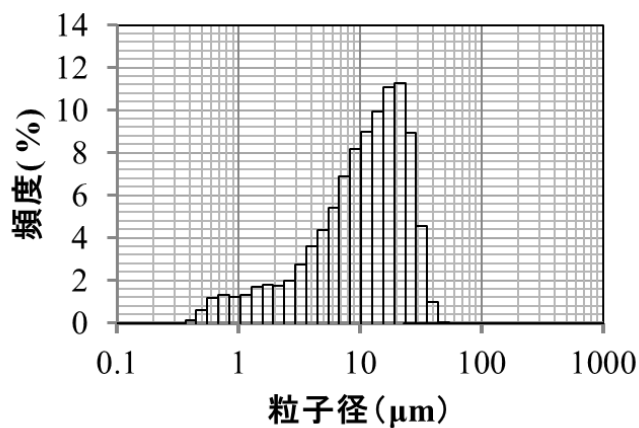
図 6 牡蠣殻粉末および炭酸カルシウムの外観観察結果 (SEM)



a)牡蠣殻粉末 (A:600-300 μm)



b)牡蠣殻粉末 (B:300-150 μm)



c)炭酸カルシウム

図 7 牡蠣殻粉末および炭酸カルシウムの粒子径分布

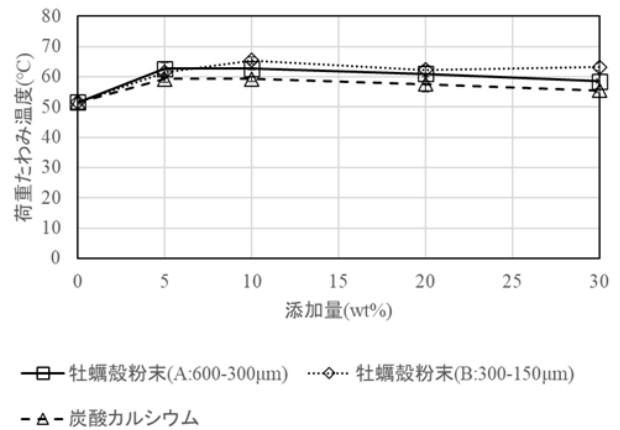


図 8 牡蠣殻粉末及び炭酸カルシウムの添加量と荷重たわみ温度の関係 (n=3)

4. まとめ

本研究では、牡蠣殻粉末を添加した酢酸セルロース樹脂について、粉砕サイズを2種類に調製した牡蠣殻粉末の添加量が物性に及ぼす影響について評価した。その結果、以下の知見が得られた。

- ・引張強さは、牡蠣殻粉末の添加量が増加すると低下した。これは、樹脂と牡蠣殻の界面密着性が影響している可能性が考えられる。

- ・曲げ弾性率は、牡蠣殻粉末の添加量が多いほど向上する傾向であった。

- ・耐熱性は、未添加の荷重たわみ温度は 50 °C であった。添加量 30 wt% では 59 °C まで向上した。

- ・粉砕サイズを調整した牡蠣殻粉末 A(600 μm -300 μm)、および牡蠣殻粉末 B(300 μm -150 μm) の両者のサイズが熱的特性に及ぼす影響は小さかった。

- ・牡蠣殻粉末は、無機フィラーとして樹脂の曲げ弾性率の向上及び耐熱性の向上に有効であることが示唆された。

謝辞

本研究は、公益財団法人岡三加藤文化振興財団研究助成の支援により行われた。また、研究の実施にあたっては、ケアシェル株式会社 山口氏に、牡蠣殻に関するご助言・ご協力をいただきました。ここに謝意を表します。

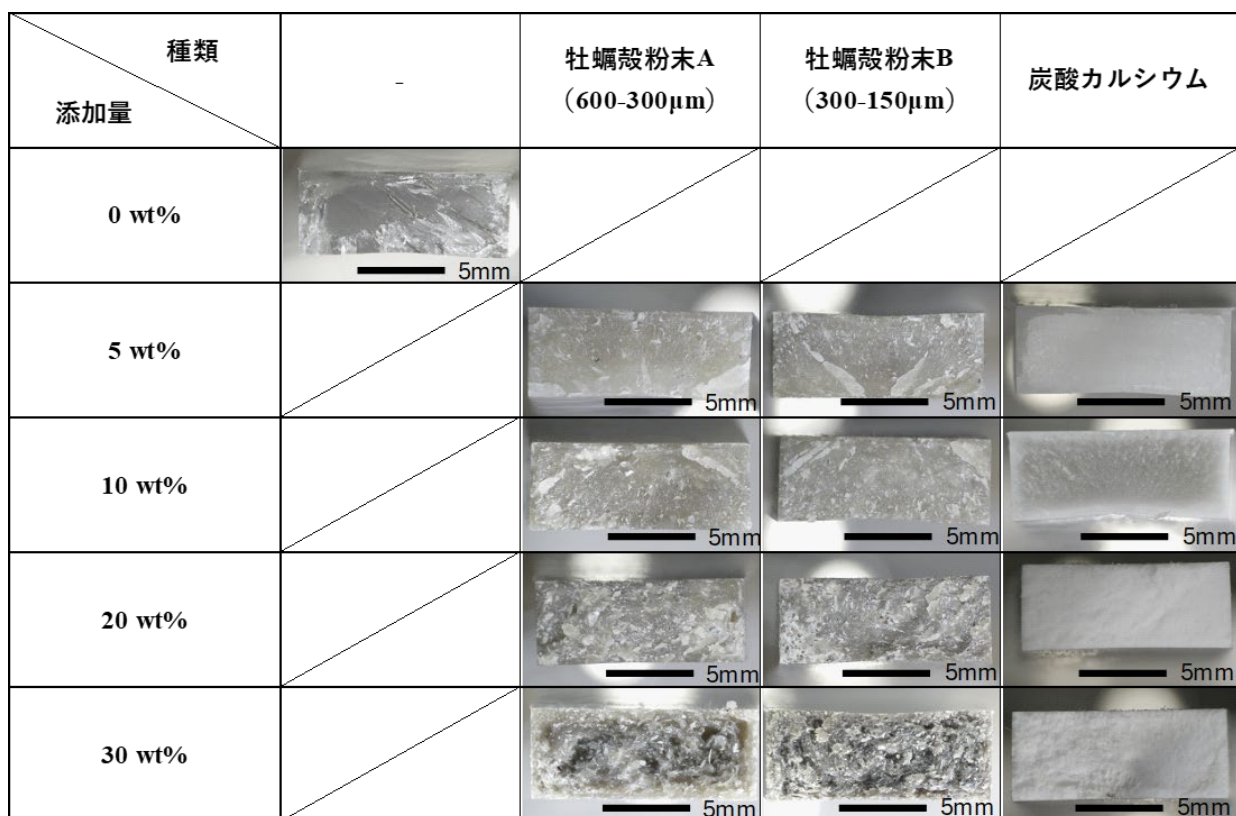


図 9 引張試験後の破面観察結果(マイクロスコープ)

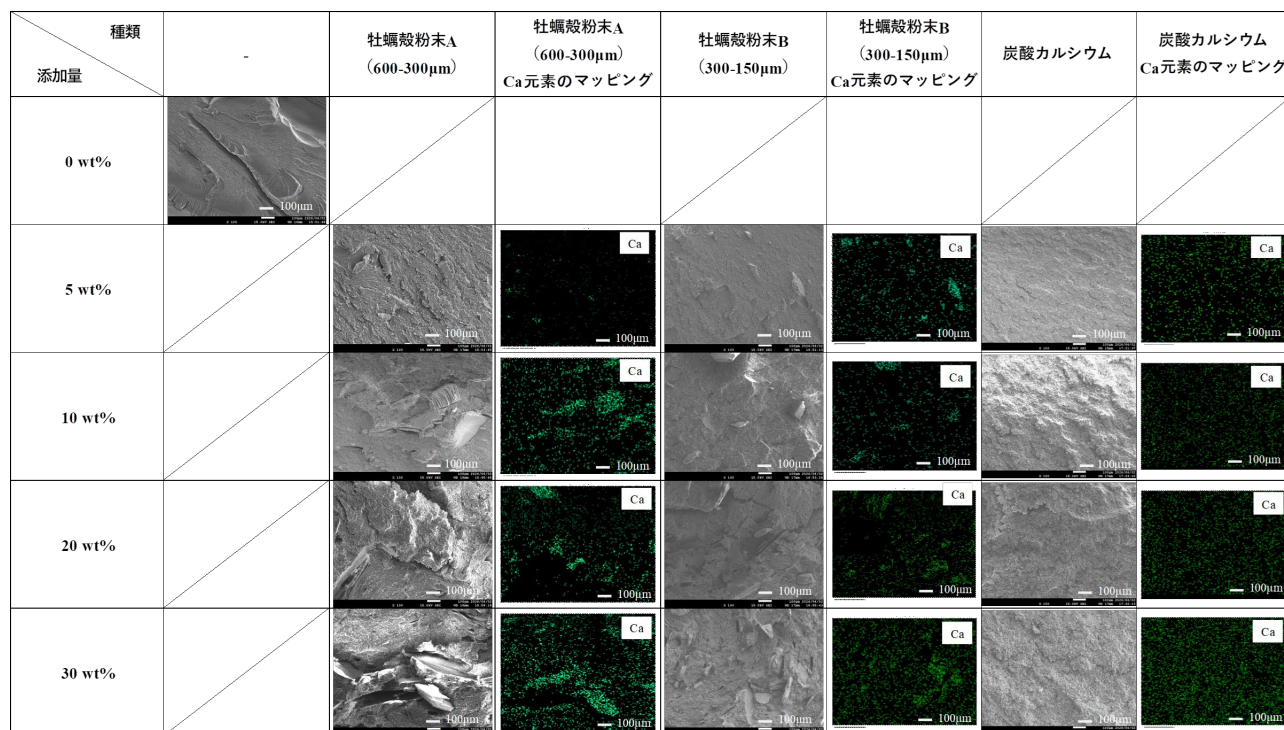


図 10 引張試験後の破面観察および EDX 分析結果 (SEM/EDX)

参考文献

- 1) 吉田正俊：“バイオプラスチックの開発と展望”，廃棄物資源循環学会誌，30，(2)，p123-130(2019)
- 2) 樋澤健太：“木材パルプ／バイオプラスチック積層複合材料の表面処理による力学特性の改善”，Seikei-Kakou, 35, (5), p173-177(2023)
- 3) 大森和宏，男澤 嶺，益子朱音，渡辺克人，八丁佳功，池添 亮，太田好和，小橋川 浩，谷越健太，高橋慶多，高松健司：“海洋生分解性バイオマスプラスチック／天然鉱物複合材料の開発”，栃木県産業技術センター 研究報告 (20)，p10-15(2023)
- 4) 藤田健一，鳥居隆司，柴田実紀，平原敦子，村上かおり：“牡蠣殻粉碎微粉末充てん複合材料の力学特性について”，Journal of the Japan Research Association for Textile End-Uses, 46, p297-306(2005)
- 5) 島本 周，岡田 静，中村敏和：“酢酸セルロースの特徴と新展開”，紙パルプ技術協会誌，68，(9)，p58-64(2014)
- 6) 宗綱洋人，小島洋治，倉本恵治，谷口勝得，岩本有司：“海洋資材（かきパイプ）への生分解性プラスチック活用技術の開発”。広島県立総合技術研究所西部工業技術センター研究報告，65，p12-14(2022)
- 7) 宗綱洋人，小島洋治，下原伊智朗，倉本恵治，谷口勝得，岩本有司：“海洋分解性かき養殖用パイプ材料の開発（第2報）”。広島県立総合技術研究所西部工業技術センター研究報告，67，p12-16(2024)
- 8) 吉田昌充，山岸 暢，金野 克美，大市貴志，内山智幸：“ホタテ貝殻/ポリプロピレン複合材料の特性評価”，311，p45-50(2012)
- 9) 高橋 智，木村光平：“カキ殻粉末／PLA 複合材料の強度評価”，石巻専修大学研究紀要，32，p117-120(2021)