【 論 文 】

廃ペットボトルとホタテ貝殻を原料とした 複合材料の基本的特性

廣 瀬 孝*・菊 地 徹*・横 澤 幸 仁**
内 沢 秀 光*・櫛 引 正 剛*・奈良岡 哲 志*

【要 旨】 本研究は、リサイクルが求められている廃ペットボトルとホタテ貝殻を複合した新たな素材の基本的特性評価を目的として行った。具体的内容として、1) 加熱によるホタテ貝殻含有有機基質やホタテ貝殻の物性変化の確認、2) 複合した際の成形品表面の観察や黄色度およびその強度性能について、一般的にフィラー（充填剤）として用いられている炭酸カルシウムを複合した材料との比較を行った。その結果、加熱によるホタテ貝殻含有有機基質の熱分解に起因するホタテ貝殻の黄色度変化は、炭酸カルシウムのそれよりも大きいことがわかった。また、廃ペットボトルとホタテ貝殻を複合した材料の表面は、ホタテ貝殻に存在する有機基質の熱分解ガスに起因する発泡痕等は見られなかったものの、炭酸カルシウムと複合したものと比較して黄色度の高い成形品となった。強度性能は、ホタテ貝殻を複合した方が炭酸カルシウムを複合したものよりも高い値を示した。これらの結果より、廃ペットボトルとホタテ貝殻の複合材料は、炭酸カルシウムと複合したものと比較して、黄色度は高いものの表面に発泡痕等がなく、強度性能は高いことが明らかになった。

キーワード：新素材、廃ペットボトル、ホタテ貝殻、有機基質、複合

1. 緒 言

平成7年6月16日に「容器包装に係わる分別収集及び再商品化の促進に関する法律」、略称「容器包装リサイクル法」が制定され、平成9年4月1日に施行された。容器包装リサイクル法は、廃ペットボトルを、消費者が分別排出、市町村が分別収集、業者が再商品化をそれぞれ実施するものである¹⁾。平成13～15年度の廃ペットボトルの状況²⁾を表1に示した。生産量、市町村分別収集量、回収率、利用量はいずれも伸びているが、利用量を市町村分別収集量で割ったものを利用率とすると、その率は60%弱を推移しており、利用率向上のための新

表1 廃ペットボトルの状況

	平成13年度	平成14年度	平成15年度
生産量 (ton)	442,780	445,873	470,731
市町村別分別収集量 (ton)	161,651	188,194	211,753
回収率 (%)	40.1	45.6	48.5
利用量 (ton)	94,912	112,485	124,298
利用率 (%)	58.7	59.8	58.7

※利用率＝利用量/市町村別分別収集量×100

たな技術開発が求められている。

一方、ホタテ養殖の盛んな青森県では、加工場等から毎年約5万ton³⁾ものホタテ貝殻が排出されている。それらのほとんどは利活用されず、野積み状態のまま放置され続けたため、今では膨大な累積量を抱える事態となっており、新たな利活用方法が求められている。

これまで、ホタテ貝殻をポリプロピレンやポリ乳酸系生分解性プラスチック、エポキシ樹脂等のプラスチック用フィラー（充填剤）として用いる研究が報告^{4,6)}されている。この中で通常フィラーとして用いられる炭酸カルシウムとの比較として、山岸ら⁴⁾は、ホタテ貝殻とポ

原稿受付 2007.6.1 原稿受理 2008.4.12

* 青森県工業総合研究センター

** 青森県工業総合研究センター 弘前地域技術研究所

連絡先：〒030-0113 青森県青森市第二問屋町4丁目11番地6号

青森県工業総合研究センター 廣瀬 孝

E-mail: hirose@aomori-tech.go.jp

リプロピレンを複合した場合、炭酸カルシウムを用いた場合と比べて、ヤング率、強度、白色度は高くなることを報告している。また、可児ら⁵⁾は、ホタテ貝殻とポリ乳酸系生分解性プラスチックを複合した場合、炭酸カルシウムを用いた場合と比べて、強度は同等かそれ以上の値を示すことを報告しており、既往の研究では、炭酸カルシウムを用いた場合よりも強度は高くなると判断されている。

貝殻は、タンパク質等有機基質の膜によって仕切られたコンパートメントの中にカルシウムイオンと炭酸ガスが送り込まれて、炭酸カルシウムの結晶となるバイオミネラル化⁷⁾と呼ばれる過程によって作られる。構成割合として、炭酸カルシウム 92% の無機質成分と 5% の有機基質および 1~3% 程度の水分を含む⁸⁾ という報告がある。上記のプラスチックは 200℃ 以下の融点もしくは硬化温度のものであり、ホタテ貝殻に含まれるタンパク質等有機基質はこの温度域においてプラスチックに影響されない⁴⁾とされている。それに対して廃ペットボトルの融点は 250℃ 付近⁹⁾にあり、ホタテ貝殻をフィラーとして複合する際、ホタテ貝殻に含まれる有機基質が融点付近の温度で熱分解等を起こし、複合した材料の着色性や機械的物性に対して何らかの影響を及ぼすことで、炭酸カルシウムを用いた場合よりも物性低下等の問題を引き起こす可能性が懸念される。

本稿では、利用量の増加や新規利活用方法の創出等を求められている廃ペットボトルとホタテ貝殻の複合材料が、通常フィラーとして用いられる炭酸カルシウムと複合した材料の物性ととの差異を確認するための基本的特性評価を目的として、第一に加熱によるホタテ貝殻含有有機基質やホタテ貝殻そのものに及ぼす影響について検討を行った。第二に廃ペットボトルとホタテ貝殻を複合した素材が炭酸カルシウムを複合したものと比較して表面や着色性、強度性能に違いを有するか、検討を行った。

2. 実験方法

2.1 ホタテ貝殻含有有機基質の物性評価

ホタテ貝殻含有有機基質の物性を評価するために、直径約 2 mm のホタテ貝殻（長慶社製、有機石灰ブロック用）を用いた。基質の評価用のサンプルは、22 L のポリバケツに 20% (w/v) 酢酸水溶液 1 L とホタテ貝殻 200 g を入れて 24 時間放置、吸引ろ過した残渣を洗浄し、それをシャーレに広げて 105℃、12 時間乾燥、得られた乾燥物を遊星ミル（伊藤製作所社製 mini CUP MILL）を用いて 1 分間粉碎して得た。熱分析は、熱分析装置（リガク社製 TG8120）を用いて熱重量（TG）

測定を行った。測定は白金パンにサンプルを約 10 mg 入れて行い、条件は昇温速度 10℃/min. で 100℃ に到達後 30 分維持、続いて昇温速度 10℃/min. で 1,000℃ に到達後 30 分維持であった。

また磁性灰皿に乾燥物を 0.2 g 入れ、100~300℃ の 7 条件の温度にて 1 時間加熱したものをフーリエ変換赤外分光装置（FT-IR パーキンエルマー ジャパン 社製 Spectrum One）を用いて測定し、スペクトル解析を行った。

2.2 ホタテ貝殻のフィラーとしての物性評価

ホタテ貝殻のフィラーとしての物性評価は土壌改良用のホタテ貝殻（長慶社製 イーゼン）を用いた。実験は、貝殻を 105℃、164 時間で乾燥したものを磁性灰皿に 5 g 入れ、550℃、2 時間加熱後¹⁰⁾の重量減少量より求めた有機物含有率、同じく 5 g を 150~300℃ 間の 6 条件の温度にて 1 時間加熱後の重量減少量から求めた重量減少率、SEM 観察（日立製作所社製 走査型電子顕微鏡 S-800）および平均粒子径（堀場製作所社製 LA-300）、比表面積（島津製作所社製 フローソープ II）の測定を行った。比較用サンプルは炭酸カルシウム（白石カルシウム社製 ホワイトン SB 赤）を用いて、前記と同様の方法にて SEM 観察および平均粒子径、比表面積の測定を行った。また、ホタテ貝殻および炭酸カルシウムを廃ペットボトル融点付近で熱処理した際の黄色度の変化についてもデータを得た。実験は、ホタテ貝殻および炭酸カルシウムを磁性灰皿に 5 g 入れ、250℃、1 時間熱処理した。黄色度（YI）は色差計（日本電色工業社製 SpectroColorMeter SE2000）を用いて X, Y, Z 値を得、 $YI=100(1.28X-1.06Z)/Y$ 式より求めた。

2.3 複合材料の成形および物性評価

複合材料の成形は、廃ペットボトルとホタテ貝殻もしくは炭酸カルシウムを混練・ペレット化し、射出成形にて行った。成形用のペレットは、事前乾燥として廃ペットボトルフレックを 120℃、12 時間、ホタテ貝殻および炭酸カルシウムを 100℃、12 時間行い、二軸混練押出機（ベルストルフ社製 ZE40A×40D）を用いて、樹脂温度 260℃、重量比 10/0、9/1、8/2、7/3（廃ペットボトルフレック/ホタテ貝殻もしくは炭酸カルシウム、フィラーの混合率として 0%、10%、20%、30%）で複合して得た。これらをペレット化して 120℃、8 時間にて事前乾燥させ、射出成形機（クロックナー社製 F40）を用いて、成型温度 260℃、金型温度 25~35℃ で JIS K 7113 1 号試験片を成形した。表面観察および外観観察はホタテ貝殻および炭酸カルシウムの混合率 30% 成形品を使用し、

表面観察はレーザ顕微鏡（キーエンス社製 VK-9500）を用いて、標線間距離の中央付近を観察部位とした。また、各混合率サンプルの黄色度は色差計（MINOLTA 社製 CR-200）を用いて X, Y, Z 値を得、上記計算式より算出し、強度性能はオートグラフ（島津製作所社製 AGS-10kNG）を用いて JIS K 7113 に準じて引張試験、JIS K 7171 に準じて曲げ試験を行った。また、引張試験後の破断面を SEM 観察した。

3. 結果および考察

3.1 ホタテ貝殻含有有機基質の物性評価

図 1 にホタテ貝殻含有有機基質評価用サンプルの TG 曲線を示した。100℃で 30 分維持後の重量減少は水分と考えられ、減少率は -8.2%，また、1,000℃で 30 分後の残存物は酸化カルシウムと考えられ、減少率は -76.9（残存率 23.1%）であった。これらの結果より、水分を除いた評価用サンプル中、炭酸カルシウムの割合が式 (1) から 44.9% と算出され、残りの 55.1% が有機基質と推察された。

$$\begin{aligned} [\text{炭酸カルシウムの割合}(\%)] &= [Mw(\text{CaCO}_3)] / \\ & [Mw(\text{CaO})] \times [1,000^\circ\text{Cの残存率}(\%)] / \\ & (100 + (100^\circ\text{Cの減少率}(\%))) / 100 \end{aligned} \quad (1)$$

ここで、 $Mw(\text{CaCO}_3)$ は炭酸カルシウムの分子量 100、 $Mw(\text{CaO})$ は酸化カルシウムの分子量 56 である。図 2 に、ホタテ貝殻含有有機基質評価用サンプルを 100~300℃間の 7 条件の温度にて 1 時間加熱したものの FT-IR スペクトルを示した。評価用サンプルに含まれている炭酸カルシウムは C-O や C=O の伸縮を示すと

図 1 含有有機基質の TG 曲線

考えられるが、本実験中の温度条件内で炭酸カルシウムの重量変化はほとんどなく¹¹⁾、また炭酸カルシウムの IR ピークは無機炭酸塩の吸収の $1,430 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ および $870 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$ であること^{12,13)}より、図 2 のスペクトル変化は有機基質のものと判断された。スペクトルは、温度が高くなるにしたがって、特に 200℃以上において吸光波数 $1,520 \text{ cm}^{-1}$ 付近および $1,060 \text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収ピークが減少する傾向を示した。貝殻含有有機基質はタンパク質、炭水化物および脂質によって構成されている¹⁴⁾。 $1,520 \text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収ピークの減少は、グリシンを主要な構成とする¹⁴⁾タンパク質のペプチド結合に関連する部位が温度の上昇に伴って切断、分解された結果、アミドカルボン酸の N-H 変角振動¹³⁾に帰属する吸収が小さくなったためと考えられた。また、 $1,060 \text{ cm}^{-1}$ 付近は、炭水化物や脂質の構成に関連する部位が温度の上昇に伴って切断、分解された結果、脂肪族第 1 級アルコールの C-O の伸縮、O-H の変角振動¹³⁾の吸収が小さくなったためと考えられた。これらの結果より、ホタテ貝殻含有有機基質に対して、特に 200℃以上の温度を加えるとその物性は変化することが示唆された。

3.2 ホタテ貝殻のフィラーとしての物性評価

ホタテ貝殻を 550℃、2 時間熱処理し、その重量減少量よりホタテ貝殻中の有機基質含有率を求めると、重量減少率は 2.7% であった。文献において貝殻の有機基質含有率は 5% という報告⁸⁾より、ホタテ貝殻には数% の有機基質の含有が示唆された。図 3 にホタテ貝殻の熱処理温度と重量減少率との関係を示した。重量減少率は、熱処理温度が高くなるに従って大きくなる傾向を示した。これは、前述した有機基質の分解が原因と考えられ、廃ペットボトルの融点付近である 250℃の重量減少率は 0.7% 程度であった。図 4 にホタテ貝殻および炭酸カル

図 2 含有有機基質加熱後の FT-IR スペクトル

図3 熱処理温度と重量減少率との関係

シウムの 250℃ 熱処理前後の黄色度を示した。ホタテ貝殻の黄色度は熱処理前が 12.1 であったのに対して、熱処理後は 17.2 となった。それと比較して、炭酸カルシウムの黄色度は熱処理前が 1.8 であったのに対して、熱処理後は 2.5 とほとんど変化しなかった。これは、3.1 で考察したような変化がホタテ貝殻中の有機基質に起こり、貝殻が褐変したためと考えられた。以上の結果より、ホタテ貝殻は廃ペットボトルと複合する際、ホタテ貝殻に含まれる有機機質が黄色度を高める熱分解を起こし、その結果、複合材料の黄色度が高まると考えられた。

図 5 にホタテ貝殻および炭酸カルシウムの SEM 観察結果を示した。SEM 像よりホタテ貝殻の外観は炭酸カルシウムよりも比較的表面上に凹凸が多く、また、ホタテ貝殻、炭酸カルシウムそれぞれのアスペクト比は 4.5、1.5 であった。表 2 にホタテ貝殻および炭酸カルシウムの物性を示した。ホタテ貝殻の平均粒子径は 36 μm 、比表面積は 6.9 m^2/g であり、炭酸カルシウムのそれぞれの値 4.5 μm 、5.6 m^2/g と比べてホタテ貝殻の方が大きい値を示した。SEM 観察結果により確認されたホタテ

図4 ホタテ貝殻および炭酸カルシウムの 250℃ 熱処理前後の黄色度

貝殻の表面形状が、炭酸カルシウムと比較して比表面積を大きくしている一因と考えられた。フィラーの作用に関して、体積、形状、表面、粒子のそれぞれに効果がある¹⁵⁾とされている。具体的にはその中の形状効果として、アスペクト比が大きくなるほどマトリックス分子の自由運動が抑制され、結果としてヤング率や融点が増昇し、力学的あるいは熱的性質が向上する、あるいは表面効果として表面積が高いほど表面活性が高くなり、フィラーとマトリックスの間の相互作用が強くなって機能の発現力が増すと¹⁵⁾されている。また、山岸らは、ポリプロピレンにフィラーとして平均粒子径 5 μm 、20 μm 、55 μm

表2 ホタテ貝殻および炭酸カルシウムの物性

	平均粒子径 (μm)	比表面積 (m^2/g)
ホタテ貝殻	36	6.9
炭酸カルシウム	4.5	5.6

図5 ホタテ貝殻および炭酸カルシウムの SEM 写真

ホタテ貝殻

炭酸カルシウム

図6 ホタテ貝殻および炭酸カルシウムの混合率 30% 成形品の表面観察

のホタテ貝殻を添加し、強度物性を測定したところ、アスペクト比の一番高い $20\mu\text{m}$ を添加したものが最も補強効果が高かったと報告⁴⁾している。前記より、ホタテ貝殻は炭酸カルシウムと比較して高比表面積で高アスペクト比であることから、プラスチック用フィラーとしての優位性を有することが十分に期待された。

3.3 複合材料の物性評価

図6にホタテ貝殻および炭酸カルシウムの混合率 30% 成形品の表面観察写真を示した。表面は、ホタテ貝殻および炭酸カルシウムの形状が影響していると思われる凹凸は観察されるものの、両サンプルとも発泡痕等は観察されなかった。このことより、懸念されたガスの発生は、成形品の表面状態に対して影響を及ぼす可能性は少ないと考えられた。図7にフィラーの混合率と黄色度との関係を示した。黄色度はいずれの混合率においても、ホタテ貝殻を複合したものの方が炭酸カルシウムを複合したものよりも高い値を示した。図8にホタテ貝殻および炭酸カルシウムの混合率 30% 成形品の外観観察を示した。観察すると、ホタテ貝殻を複合したものの方が炭酸カルシウムを複合したものよりも黄色味を帯びた状態であった。これらホタテ貝殻複合成形品の黄色変化はホタテ貝殻と廃ペットボトルを複合した時に熱影響を受け、黄色度が高まったためと考えられ、3.2における考察と一致した。白色重質炭酸カルシウムと呼ばれる炭酸カルシウムは、フィラーとしてゴム・プラスチック用、製紙用、塗料用、ラテックスコンパウンド用に使われ、白色度の品質が厳しく求められる場合がある¹⁶⁾。これは白色度の高い製品への要望や着色する際のプラスチックのくすみを防ぐためである。廃ペットボトルとホタテ貝殻の黄色度が炭酸カルシウムとの複合材料より高いことは、白色度を厳しく求められる用途への利用を制限される可能性があるものの、色味等の要求が厳しい場面以外で用いるなど使用用途に関して考慮することで、使われる可能性は高いと考えられた。図9～11にフィラーの混

図7 フィラーの混合率と黄色度との関係

図8 ホタテ貝殻および炭酸カルシウムの混合率 30% 成形品の外観観察

合率と引張強度、曲げ強度および曲げヤング率との関係を示した。引張強度、曲げ強度、曲げヤング率はフィラーの混合率の高まりとともに大きくなる傾向を示した。ホタテ貝殻および炭酸カルシウムを 30% の混合率で複合したものを比較すると、ホタテ貝殻の方が引張、曲げ強度で 11%、曲げヤング率で 34% 程度高い値を示した。図12にホタテ貝殻、炭酸カルシウムを廃ペットボトルと混合率 30% で複合し、射出成形したものの引張試験

図9 フィラーの混合率と引張強度との関係

図10 フィラーの混合率と曲げ強度との関係

図11 フィラーの混合率と曲げヤング率との関係

後の破断面を示した。炭酸カルシウムはプラスチックからの剥離が観察されたが、ホタテ貝殻の方はプラスチックと良好に密着していた。よって、炭酸カルシウムを複合したものと比較して、ホタテ貝殻を複合したものが高い強度性能を示した理由は、ホタテ貝殻の表面効果等が発現したためであることが破断面観察より確認できた。

4. 結 言

本研究は、利用量の増加が求められている廃ペットボトルとホタテ貝殻を複合し、新たな素材を開発することを目的として、加熱によるホタテ貝殻含有有機基質やホタテ貝殻への影響、廃ペットボトルと複合した際の成形品の外観や黄色度、強度性能に及ぼすホタテ貝殻の影響について検討した。その結果、以下のような知見を得た。

1) ホタテ貝殻の黄色度は、熱処理前よりも熱処理

ホタテ貝殻

炭酸カルシウム

図12 引張強度後破断面のSEM写真

後の方が高くなった。

- 2) 成形品の表面に複合時に発生すると想定されるガスに起因する発泡痕等は見られなかった。
- 3) ホタテ貝殻を廃ペットボトルと複合した材料は炭酸カルシウムを複合したものと比較し、黄色度の高い成形品となった。
- 4) 強度性能はホタテ貝殻を複合した方が炭酸カルシウムを複合したものと比べて高い値を示した。

以上の知見より、廃ペットボトルとホタテ貝殻を複合した材料は炭酸カルシウムを複合したものと比較して、黄色度は高いものの表面に発泡痕等の存在もなく、高い強度性能を示したことから、実用に耐えうる材料であることが示唆された。

参考文献

- 1) 大前 巖：プラスチックリサイクルをどうするか，化学工業日報社，pp.89-99 (2000)
- 2) 環境省総合環境政策局：平成 17 年度 環境統計集，pp.76-78 (2005)
- 3) 青森県農林水産部：青森県ホタテ貝殻利活用促進計画，pp.2-3 (2003)
- 4) 山岸 暢，可見 浩，吉田昌充，内山智幸，長野伸泰，蓑嶋裕典：ホタテ貝殻を利用した複合材料の開発，CON-EX 講演要旨集，第 48 巻，pp. I.29.1-I.29.2 (2003)
- 5) 可見 浩，山岸 暢，吉田昌充，内山智幸，長野伸泰，蓑嶋裕典：ホタテ貝殻/生分解性プラスチック複合材の材料特性，北海道立工業試験場報告，第 303 巻，pp.75-80 (2004)
- 6) 小山信次，藤田成隆：ホタテ貝殻を含む高分子材料の変形特性，八戸工業大学紀要，第 21 巻，pp.185-188 (2002)
- 7) 由井 浩：初歩から学ぶ複合材料，工業調査会，pp.114-115 (1997)
- 8) 和田浩爾：真珠組織形成と細胞の働き，表面，第 24 巻，pp.648-657 (1986)
- 9) 伊保内賢：改訂版プラスチック入門，工業調査会，p.191 (1970)
- 10) 納豆試験法研究会編：納豆試験法，pp.5-6 (1990)
- 11) X. Xiao: Determination of Kinetic Parameters Using Differential Thermal Analysis. Application to the Decomposition of CaCO_3 , Metallurgical and Materials Transactions. B. Process Metallurgy and Materials Processing Science, pp.1157-1164 (1997)
- 12) H. Boeke: Quantification of CaCO_3 - $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Mixtures by FTIR Analysis and its ANN Model, Materials Letters, Vol.58, pp.723-726 (2004)
- 13) 堀口 博：赤外吸光図説総覧，三共出版(株)，pp.371-382 (1973)
- 14) 渡部哲光：バイオミネラルゼーション，東海大学出版会，pp.119-123 (1997)
- 15) 相馬 勲，永田員也，野村 学：初歩から学ぶフィルター活用技術，工業調査会，pp.17-20 (2003)
- 16) 小関宣裕：技術のかけ橋 今を支え明日に伝える 大量消費型から付加価値型に向かう炭カル，Journal of the Society of Inorganic Materials, Vol.9, pp.283-287 (2002)

Basic Characteristic of Composite Material Made from Post-consumer PET Bottles and Scallop Shells

Takashi Hirose*, Tooru Kikuchi*, Yukihiro Yokosawa**, Hidemitsu Uchisawa*
Masanori Kushibiki* and Tetsushi Naraoka*

* Aomori Industrial Research Center

** Aomori Industrial Research Center, Hirosaki Technical Laboratory

† Correspondence should be addressed to Takashi Hirose :
Aomori Industrial Research Center
(4-11-6 Daini-tonyamachi, Aomori 030-0113 Japan)

Abstract

This study clearly introduces the basic characteristics of a new material composed of post-consumer PET (polyethylene terephthalate) bottles and scallop shells as its raw materials. The influence of heat on the scallop shells and the organic substances contained in them was investigated. Comparisons were made regarding the degree of yellowing and the strength of the materials made from post-consumer PET bottles, scallop shells and also calcium carbonate. It was found that the degree of yellowing caused by thermolysis of the organic substances contained in the scallop shells is greater than that of the calcium carbonate. Moreover, no trace of foaming attributed to thermolysis gas of the organic substance was confirmed for those materials made from post-consumer PET bottles and scallop shells. The properties of these materials indicate that the composite of the scallop shell has a higher degree of yellowness and strength than that of calcium carbonate. These results show that the composite from post-consumer PET bottles and scallop shells could possibly be utilized.

Key words : new material, post-consumer PET, scallop shell, organic substances, composite