

経常研究

リサイクル樹脂を用いた抗菌性樹脂の開発

八丁 佳功* 小林 愛雲* 佐伯 和彦*

Development of Antibacterial Resin using Recycled Polypropylene
HATCHO Yoshinaru, KOBAYASHI Azumi and SAEKI Kazuhiko

県内産鉱物のドロマイトを焼成した焼成ドロマイトを抗菌性付与のためのフィラーとして用い、バージンポリプロピレン及びリサイクルポリプロピレンとコンポジット化した抗菌性樹脂の開発を目指した。本研究において、焼成ドロマイトを 10 mass%含有したコンポジットペレットを作製することができた。さらに、コンポジットペレットから、圧縮成形機によりコンポジットシートの作製にも成功した。得られたコンポジットシートについて抗菌性試験を行った結果、バージンポリプロピレンを用いたシートは抗菌性を示したが、リサイクルポリプロピレンを用いたシートは抗菌性を示さなかった。両者のコンポジットシートの表面を観察したところ、リサイクルポリプロピレンを用いたシートの表面は粗いことから、シートの表面状態も抗菌性発現の重要なファクターであることがわかった。

Key words: ドロマイト, ポリプロピレン, リサイクルポリプロピレン, 抗菌性樹脂

1 はじめに

地球温暖化など気候変動に対する社会的な関心が高まり、世界的にカーボンニュートラルへの取り組みが急速に展開されている。こうした動きを受け、日本においても「2050年カーボンニュートラル実現」の目標を掲げている。様々な産業がこの世界的な潮流に影響されつつあり、プラスチック産業においても、マイクロプラスチックの海洋汚染問題への対応など環境に配慮した取り組みが必要とされている¹⁾。

このような背景の下、本研究ではプラスチックのリサイクルに組み込み、プラスチックの資源循環を目指す。近年、衛生意識の高まりから抗菌性を有した製品が注目され市場が拡大している²⁾。しかし、トレイや文房具、ハンガーなどの日用品では、リサイクル品の衛生面での負のイメージが普及の障壁要因になっている。また、リサイクルはコスト増の要因となり得るため、製品の価格競争力が課題となる。このため、製品に新たな機能を付与することにより付加価値を高めた製品開発が望まれる。

そこで本研究では、リサイクル樹脂に抗菌性を付与することで、消費者の衛生意識に対応して付加価値を高めるとともに環境に配慮した樹脂の開発を行う。抗菌性を付与する材料には、県内産鉱物のドロマイトを焼成した焼成ドロマイト³⁾をフィラーとして用い県内産鉱物資源

の有効利用にも貢献することが期待される。

2 研究の方法

2. 1 原料ドロマイトの焼成条件の検討

表1に原料ドロマイト (CaMg(CO₃)₂) の組成を示す。ドロマイトは、炭酸カルシウム (CaCO₃) と炭酸マグネシウム (MgCO₃) が 1:1 の割合の復塩であり、理想的な Ca/Mg モル比は 1 である。本研究で用いた原料ドロマイトは Ca/Mg=1.4 であり、ドロマイトに炭酸カルシウムを含有している。

表1 原料ドロマイトの組成 mass%

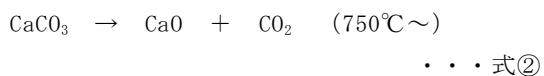
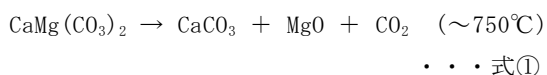
CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Ig. loss
34.1	17.6	1.3	0.6	0.1	46.3

上記の組成を有する原料ドロマイトを、湿式ボールミル粉碎により粒度調整を行った。湿式粉碎後、原料ドロマイトの粒子径を粒度分布測定装置 ((株) 堀場製作所 LA-350) により測定し、走査型電子顕微鏡 (以下、SEM) (日本電子(株) JSM-IT200LA) により形態観察を行った。

原料ドロマイトは焼成温度の上昇につれて式①、②のように2段階で分解することが知られている。式①の段階において、MgCO₃が熱分解し酸化マグネシウム (MgO) が得られる焼成条件を調査するため、湿式粉碎した原料ドロマイトを様々な焼成温度及び時間で焼成し、得られた焼成ドロマイトについて X 線回折測定 (以下、XRD)

* 栃木県産業技術センター 県南技術支援センター

((株)マック・サイエンス MXP3HF) により結晶相を同定した。



2. 2 焼成ドロマイト充填コンポジットのシート作製条件の検討

前項で得た焼成ドロマイト（以下、Cal-Dolo）をバージンポリプロピレン（以下、バージン PP；サンアロマー（株）PM600A）とドライブレンドし、二軸混練押出機（芝浦機械（株）TEM-18DS）を用いて、焼成ドロマイトを 10 mass% 含有したコンポジットペレットを作製した。同様の方法で、バージン PP を射出成形して得られた成形品のランナー（以下、リサイクル PP）と焼成ドロマイトとのコンポジットペレットを作製した。上記で得られた 2 種のコンポジットペレットについて、Cal-Dolo の PP への分散状態を SEM により観察した。

バージン PP 及びリサイクル PP を用いたコンポジットペレットについて、圧縮成形機（（株）東洋精機製作所 ファインラボプレス SAP-1）を用いて、寸法が 50mm×50mm×1mm のコンポジットシートを作製した。

2. 3 リサイクル樹脂を用いたコンポジットシートの抗菌性試験

前項で得られたコンポジットシートについて、「JIS Z 2801 抗菌加工製品—抗菌性試験方法・抗菌効果（フィルム密着法）」を参考にし、抗菌性試験を実施した。コンポジットシートと大腸菌液との密着時間を 15 分間とし、密着後の大腸菌の培養条件については、温度 35℃、湿度 90%以上、24 時間とした。

3 結果及び考察

3. 1 原料ドロマイトの焼成条件

湿式粉碎後の粒度測定結果と SEM 観察像をそれぞれ図 1 と図 2 に示す。粒子径はメディアン径 2.0 μm の分布を有し、SEM 観察像でも同様な粒子径を有する粒子が観察された。

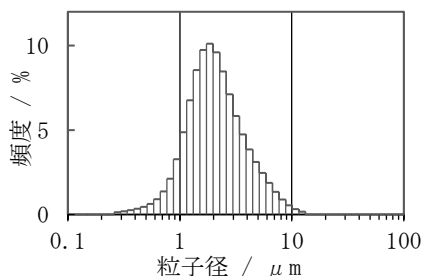


図 1 原料ドロマイトの粒子径分布

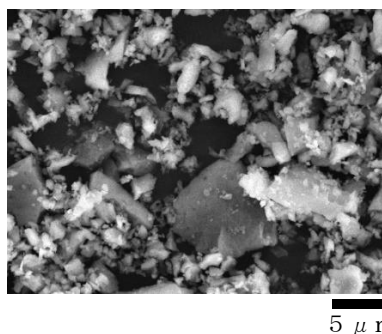


図 2 原料ドロマイトの SEM 観察像

原料ドロマイト、及び 770℃で 45 分間焼成して得られた焼成ドロマイトの X 線回折測定結果を図 3 に示す。図より、770℃で 45 分間の焼成条件において、MgCO₃ が全て分解され、MgO が生成されることがわかった。原料ドロマイト中の CaCO₃ の分解が進み CaO が生成されると水和が促進され、PP 中の焼成ドロマイトの分散が阻害されると考えられるため、バージン PP 及びリサイクル PP への混練にはこの条件（770℃、45 分間）の焼成ドロマイトを用いた。

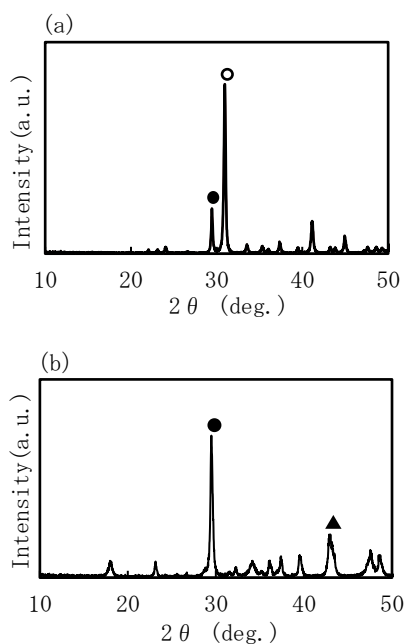


図 3 原料ドロマイトと焼成ドロマイトの X 線回折図
(a)原料ドロマイト、(b)焼成ドロマイト（770℃、45 分間）
○ドロマイト、●CaCO₃、▲MgO

3. 2 焼成ドロマイト充填コンポジットシート作製

二軸混練押出機を用いてバージン PP に前項の最適焼成条件で焼成したドロマイト（Cal-Dolo）を 10 mass% 混合したペレットの作製について検討した。その結果、混練温度 165℃、スクリー回転数 100rpm の混練条件でペレット（Cal-Dolo/PP）を作製できた。更に、同じ混練条件によりリサイクル PP もペレット（Cal-Dolo/RePP）

を作製することができた。

得られたペレットについて、Cal-Dolo の PP への分散状態を SEM により観察した結果を図 4 に示す。バージン PP 及びリサイクル PP とともに Cal-Dolo は目立った凝集は無く、良好に分散していることが分かった。

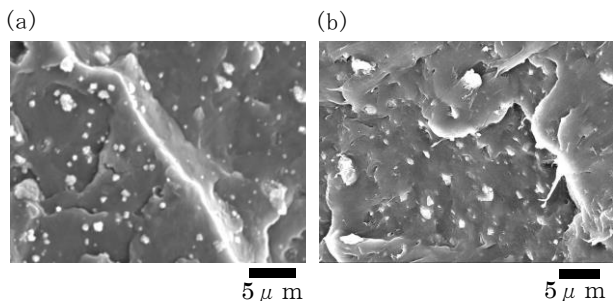


図 4 焼成ドロマイト充填コンポジットの SEM 像
(a) Cal-Dolo/PP, (b) Cal-Dolo/RePP

次に、バージン PP を用いたペレットについて、圧縮成形機によるシート (50mm×50mm×1mm) 作製について検討した。その結果、加圧推力 70kN, 180℃で 5 分間プレスすることでシート作製が可能であることを確認した。リサイクル PP についても検討した結果、同じ条件でシート作製が可能であった。得られたシートの外観を図 5 に示す。

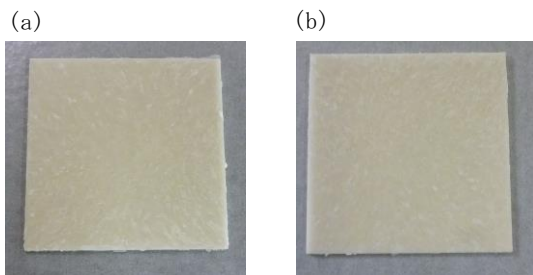


図 5 焼成ドロマイト充填コンポジットシートの外観
(a) Cal-Dolo/PP シート, (b) Cal-Dolo/RePP シート

3.3 リサイクル樹脂を用いたコンポジットシートの抗菌性評価

前項で得られたコンポジットシートの抗菌性試験を行った。大腸菌の菌液をシートに滴下し、15 分間密着させた。密着後の大腸菌液の培養は 35℃, 湿度 90%以上, 24 時間行った。その後、菌液を回収し培養して抗菌性の評価を行った。抗菌性評価は、抗菌加工試験片のコロニー数を、無加工試験片のコロニー数で除した値を算出して行った。Cal-Dolo/PP シート及び Cal-Dolo/RePP シートの結果を表 2 に示す。Cal-Dolo/PP シートの方は抗菌性を示したが、Cal-Dolo/RePP の方は抗菌性を示さな

かった。

表 2 抗菌試験における大腸菌の生存率

Cal-Dolo/PP シート	0.7
Cal-Dolo/RePP シート	抗菌性無し

抗菌性発現の違いの要因を検討するために、コンポジットシートの赤外吸収分光測定を行った。図 6 に示したように、2 つのスペクトルはほぼ同じであることから、構造の化学的状態はほぼ同じであり、シートの化学的状態が抗菌性の違いの要因ではないと考えられる。また、図 4 に示したように焼成ドロマイトの分散状態も同様であることから、分散状態の違いの影響とも考えられない。

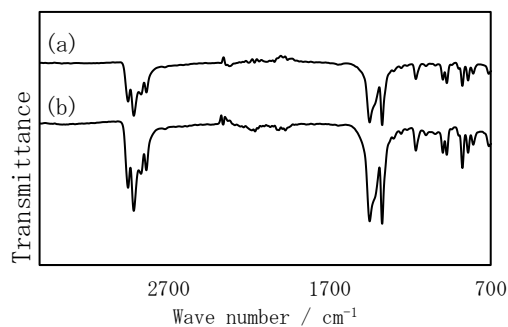


図 6 焼成ドロマイト充填コンポジットシートの赤外分光測定結果
(a) Cal-Dolo/PP シート, (b) Cal-Dolo/RePP シート

シート表面の任意の箇所をマッピング分析した結果を図 7 に示す。この結果から、両者のシートに、Ca 及び Mg の分散状態に差異がないため、MgO 及び CaO の分散性の違いが抗菌性発現の差の原因とは言えない。

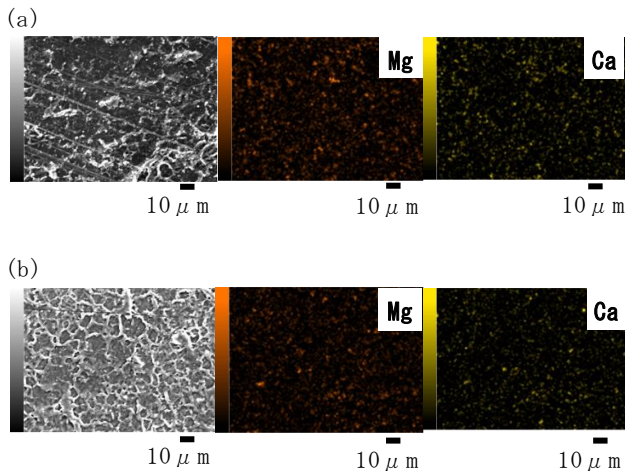


図 7 焼成ドロマイト充填コンポジットシートのマッピング分析結果
(a) Cal-Dolo/PP シート, (b) Cal-Dolo/RePP シート

次に、シート表面のSEM観察結果を図8に示す。表面状態が異なり、Ca1-Dolo/RePPシートの方はCa1-Dolo/PPシートに比べて表面に凹凸が観察され粗い表面状態である。既報⁴⁾において、固体表面に付着した細菌は粗い表面の方が棲み易く生存率が高いことが報告されている。したがって、本研究においてリサイクルPPが抗菌性を示さなかったのは、粗い表面が大腸菌にとって生存し易い環境であったことが一因であると推測される。

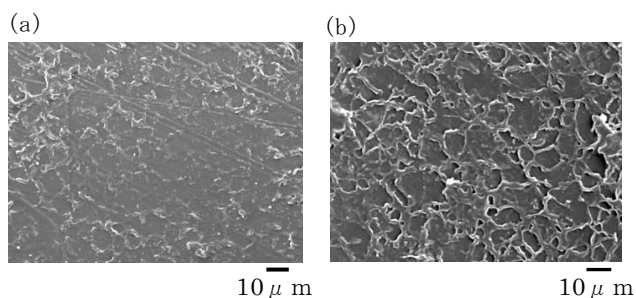


図8 焼成ドロマイト充填コンポジットシートの表面SEM観察像

(a) Ca1-Dolo/PPシート, (b)Ca1-Dolo/RePPシート

4 おわりに

県内産鉱物ドロマイトを焼成した焼成ドロマイトを抗菌性付与のためのフィラーとして用い、バージン及びリサイクルプロピレンとコンポジット化した抗菌性コンポジットシートの作製について検討し、以下の知見を得た。

(1) 混練温度 165℃、スクリュウ回転数 100rpm の混練条件により、二軸混練押出機を用いて、焼成ドロマイトを 10 mass%混合したバージンPPコンポジットペレットを作製できることがわかった。同様の条

件により、リサイクルPPにおいてもコンポジットペレットの作製が可能であることがわかった。

- (2) バージンPPを用いたコンポジットペレットについて、加圧推力 70kN、180℃、5分間のプレス条件により、コンポジットシート作製が可能であることがわかった。リサイクルPPの方についても、同じ条件でコンポジットシートを作製することができた。
- (3) バージンPPを用いたコンポジットシートは抗菌性を示したが、リサイクルPPを用いたコンポジットシートは抗菌性を示さなかった。細菌を制御するためには、抗菌剤自身の有効性だけでなく、抗菌剤を固定した基材の表面の粗さも重要なファクターであることが分かり、課題解決のための重要な知見を得ることができた。

謝 辞

抗菌試験に多大なご助言、ご協力を頂いた国立大学法人宇都宮大学大学院工学研究科 准教授 諸星 知宏氏、ドロマイトをご提供頂いた駒形石灰工業株式会社に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 環境省他. “プラスチック資源循環戦略” (2019)
- 2) 特許庁. “ニーズ即応型技術動向調査「抗菌・抗ウイルス素材」” (2020)
- 3) 澤井 淳: “J. Soc. Inorg. Mater. Jpn”, 13, 261-267 (2006)
- 4) 磯部 賢治: “表面科学”, 22, 652-662 (2001)