

令和 3 年度

<脱炭素社会を支えるプラスチック等資源循環システム構築実証事業>

(オールバイオマスプラからなる耐衝撃性樹脂の開発と用途展開)

委託業務成果報告書

令和 4 年 2 月

国立大学法人 大阪大学

概要

地球温暖化抑制に寄与できるバイオマスプラは汎用プラスチックと比して物性・性能が劣り、加えてコストアップにつながることから普及が遅れていた。本事業では、代表的なバイオマスプラであるポリ乳酸（PLA）、ポリブチレンスクシネート（PBS）の欠点をトチュウエラストマー（EuTPI）を添加することで改善し、オールバイオマスプラの耐衝撃性樹脂を開発し、実用化を目指す。PLAの耐衝撃性（アイゾット衝撃強度）は約 2kJ/m^2 と低く、代表的な耐衝撃性樹脂である ABS の耐衝撃性（約 28kJ/m^2 ）に及ばない。そこで我々が独自に開発してきた動的架橋技術によりバイオマスプラに ABS を凌駕する耐衝撃性・靱性を付与し、オールバイオマスプラブレンドの製品化・普及を目指す。昨年度は PLA の耐衝撃性を ABS と同等以上に向上させる過酸化物を用いる動的架橋技術を開発した。

本年度は PLA/EuTPI 動的架橋の高性能化とモデル製品開発を検討した。複数企業の PLA 製品を用いて動的架橋ブレンドの作製と物性評価を行った。また、射出成形の繰返しによるマテリアルリサイクルの可能性を検証し、架橋剤の追加添加により物性劣化を抑制した。PLA 用可塑剤であるクエン酸誘導体の添加効果を調べ、ABS の 2 倍以上の耐衝撃性を有する動的架橋ブレンドの開発に成功した。モデル製品開発では単純ブレンド法、動的架橋法、マスターバッチ法の 3 つの方法を用いた。単純ブレンド法では二軸押出機の一回混練により分散相サイズ約 $2\mu\text{m}$ 以下の PLA/EuTPI ブレンドの連続作製を実証した。動的架橋法では、予備混練条件の確定、架橋開始剤配合量とスクリー回転数の最適化及び酸化防止剤選定など一連の条件検討を経て、モデル製品の原料となる PLA/EuTPI 動的架橋ブレンドの作製条件を確定した。さらに単純ブレンド法と動的架橋法で得たブレンドから汎用射出成形機にて 3 種類のモデル製品を作製した。

また、オールバイオマスプラ製品の CO_2 削減量を LCA 手法を用いて評価した。本年度は、開発品とベースラインのリサイクルに着目してモデル化したプロセスから GHG 排出量を求め、このモデルに基づく GHG 削減量を LCA 手法を用いて算定した。主たる成果は以下のとおりである。(1) 開発品はベースラインに比べ、システム全体の GHG 削減効果がある。(2) 基材の候補材であるバイオ PBS の GHG 排出量は文献調査の結果、ベースラインよりも大きいので、GHG 削減効果はないと推察された。(3) 開発品がマテリアルリサイクルされた場合には、GHG 削減効果は大きくなる。(4) 開発品のマテリアルリサイクルに加え、サーマルリサイクルによる削減効果も検討した結果、削減効果に大きな差は無かった。(5) 開発品とベースラインのコスト差を検討した結果、現状では樹脂単価の差が大きいので、普及は難しいが、開発品の普及やリサイクルの促進によりコスト差は削減可能の見込みが得られた。(6) エネルギー起源、非エネルギー起源と区分した分析の結果、開発品のリサイクル比が削減効果に大きく影響する。特に、開発品がリサイクルされない場合には、GHG 削減量は限定される。

Abstract

Resins from biomass (biomass plastic), which can contribute to the suppression of global warming, have inferior physical properties and performance as compared with general-purpose plastics, and also lead to increased costs. In this project, the drawbacks of poly(lactic acid) (PLA) and poly(butylene succinate) (PBS), which are typical biomass plastics, are improved by adding *Eucommia* elastomer (EuTPI), and all biomass plastics with high impact-resistant are developed. The impact resistance of PLA (Izod impact strength: about 2 kJ/m²) is lower than that of ABS, a typical impact-resistant resin (Izod impact strength: about 28 kJ/m²). Therefore, we aim to commercialize and spread all-biomass plastic blends by using our developed dynamic cross-linking technology, to provide biomass plastics with high impact resistance and toughness superior to ABS.

The study in this fiscal year deals with the high performance of PLA / EuTPI dynamic cross-linking and the development of model products. We made dynamic cross-linked blends and evaluated their physical properties using PLA products from multiple companies. The possibility of material recycling by repeating injection molding was also verified. The effect of adding a citric acid derivative, a plasticizer for PLA, was examined. The dynamic blend showing more than twice the impact resistance of ABS was successfully developed. In model product development, we used three methods: simple blending method, dynamic cross-linking method, and masterbatch method. Three types of prototypes were prepared by an injection molding machine from the blends obtained by the simple blend method and the dynamic cross-linking method.

The CO₂ reduction of all biomass plastic products was evaluated using the LCA methodology. In this fiscal year, GHG emissions were calculated from a modeled process focusing on the recycling of developed products and baselines, and the GHG reduction amount based on this model was calculated using the LCA method. The main results are as follows. (1) The developed product has the effect of reducing GHG of the entire system compared to the baseline. (2) In literature search, the GHG emissions of bio-PBS, which is a candidate material for the base material, are larger than the baseline, so it is inferred that there is no GHG reduction effect. (3) If the developed product is recycled, the GHG reduction effect will be greater. (4) There was no big difference in the reduction effect by the examination of the reduction effect by thermal recycling in addition to the material recycling of the developed product. (5) It may be difficult to popularize it because the difference in resin unit price is large at present by the investigation of the cost difference between the developed product and the baseline, but it is expected that the cost difference can be reduced by popularizing the developed product and promoting recycling. (6) As a result of the analysis of energy origin and non-energy origin, the recycling ratio of the developed product has a great influence on the reduction effect. In particular, if the developed product is not recycled, the amount of GHG reduction will be limited.

目次

第1章 序論

1-1 プラスチックの特性と課題	5
1-2 バイオプラスチック	7
1-3 バイオマスプラスチック	8
1-4 バイオエラストマー	10
1-5 本事業全体の目的	15

第2章 バイオマスプラへの EuTPI 添加による高性能化とモデル製品開発

2-1 動的架橋により作製する PLA/EuTPI ブレンドの高性能化	18
2-1-1 入手可能な PLA の検証	18
2-1-2 EuTPI 以外のエラストマー利用の検証	20
2-1-3 PLA/EuTPI 混練条件の最適化	21
2-1-4 PLA/EuTPI ブレンドのマテリアルリサイクル	23
2-1-5 PLA/EuTPI ブレンドへの可塑剤添加効果	25
2-2 実機向けモデル製品製作	38
2-2-1 前書き	38
2-2-2 単純ブレンド法	40
2-2-2-1 単純ブレンド法によるモデル製品作製プロセス	40
2-2-2-2 単純ブレンド法の製造設備と製造ライン	41
2-2-2-3 単純ブレンド法 PLA/EuTPI 原料ペレットの作製	47
2-2-2-4 単純ブレンド法モデル製品の射出成型	49
2-2-2-5 単純ブレンド法モデル製品の構造形態観察	51
2-2-3 動的架橋法	53
2-2-3-1 動的架橋法モデル製品の作製プロセス	53
2-2-3-2 動的架橋法における連続混練設備と製造ライン	53
2-2-3-3 動的架橋法 PLA/EuTPI ブレンドの製造条件最適化	55
2-2-3-3-1 予備混練条件の確定	55
2-2-3-3-2 予備混練結果からの展開	58
2-2-3-3-3 架橋開始剤配合量とスクリー回転数の最適化	66
2-2-3-3-4 酸化防止剤選定	73
2-2-3-3-5 動的架橋法モデル製品用原料作製	77
2-2-3-4 動的架橋法モデル製品の射出成型	79
2-2-3-5 動的架橋法モデル製品の構造形態観察	82
2-2-4 マスターバッチ法	85

2-2-5	まとめ	86
第3章 CO ₂ 削減量の評価		
3-1	目的	87
3-2	本調査の範囲	87
3-3	ベースライン製品の利用状況と機能単位	89
3-3-1	ABS 樹脂生産と需要	89
3-3-2	機能単位設定の考え方	92
3-3-3	家電製品のリサイクル状況	94
3-3-4	ベースラインのマテリアルリサイクル	111
3-3-5	家電リサイクル工場での入出力データ	115
3-3-6	機能単位の設定	121
3-4	バイオマス製品の利用と LCA	122
3-4-1	プラスチック資源循環戦略	122
3-4-2	バイオプラスチックの生産量	124
3-4-3	PLA (ポリ乳酸)	125
3-4-4	バイオ PBS	130
3-4-5	機能単位の設定	132
3-5	オールバイオマスプラブレンド製品の LCA	133
3-5-1	対象製品	133
3-5-2	機能単位	133
3-5-3	システム境界	134
3-5-4	部品のフロー設定とインベントリデータ	135
3-5-5	LCA 結果 (環境影響評価)	141
3-5-6	LCA 試算結果の討論	144
3-5-7	LCA のまとめ	156
3-6	まとめ	157
参考文献		158

第1章 序論

1-1 プラスチックの特性と課題

プラスチックは高分子に含まれる。人類は古くから天然高分子を日常生活に使ってきた。古代エジプト人は亜麻の繊維を原料とする織物であるリネンを使っており、筆記媒体として植物の地下茎からパピルスを作っていた。紙は中国で発明され、原初には包装用であったが、その後に筆記可能な紙が開発され、製法は世界中に広がった。天然高分子の中で重要な産業用途のある天然ゴムはパラゴムノキの幹から採取されるラテックスから作られる。主たる産地は東南アジアであり、約 70%がタイヤに使われる。

プラスチックは加熱により柔らかくなる熱可塑性を示す物質を意味する。歴史上、商業的に成功した最も古いプラスチックはセルロイドであり、1868 年ジョン・ウェズリー・ハイアットが発明した。セルロイドはニトロセルロースに可塑剤として樟脳を加えて作られ、当時の象牙、亀甲の代替素材として実用化された。その後、写真フィルムとしても用いられたが、可燃性が高いためにあまり使われなくなった。低分子モノマーから製造されるプラスチックで最も古いのがフェノール樹脂であり、1907 年にレオ・ヘンドリック・ベークランドにより発明された。ベークライトという商標で、フェノールとホルマリンから作られた。その後、1930 年代からポリエチレン (PE)、ポリ塩化ビニル、ナイロンなどの工業生産が始まっている。

金属やセラミックと比較したプラスチックの重要な特徴として①軽量、②透明・容易な着色性、③柔らかさ・伸び・しなやかさ、④容易な成形性、が挙げられる[1-1~3]。プラスチックの軽さは金属やセラミックとの大きな違いであり、プラスチックの比重は $0.9\sim 1.8\text{ g/cm}^3$ と小さい。特に PE、ポリプロピレン (PP) の比重は 1 より小さく、河川で浮くためにゴミとして目立つ。一方、プラスチック以外で使われる身近な材料であるガラスの比重 2.5 g/cm^3 、アルミニウムの比重 2.7 g/cm^3 、鉄の比重 7.8 g/cm^3 といずれもプラスチックより大きい。そのため、軽さを求める製品の素材としてプラスチックは欠かせない。

アルミニウム、鉄などの金属製品は透明でなく、ガラスは透明であるが割れやすい。一方、プラスチックの一部は透明であり、金属製品より強度は不足するが、多くの製品に用いられる程度の強度はある。プラスチックの着色は容易であり、意匠性に優れる。また、PE、PP の一部のプラスチックは柔らかく、伸びやしなやかさを有する。これらの特性はタッパなどの容器やバッグ、包装材料に必要不可欠である。

プラスチックの製造エネルギーはガラス、鉄、アルミニウムの数分の一であり、環境負荷が小さい。また、加工温度は多くの場合、 $150\sim 300^\circ\text{C}$ であり、鉄よりも低温で自在な形に成形できる。プラスチックの多様な成形技術によりバラエティー豊富なプラスチック製品が開発され、プラスチックの普及につながった。

世界的な脱炭素社会構築に向け、CO₂ 排出量の削減が社会的に強く求められている。プラスチック製品に対する脱炭素社会構築への貢献や資源循環達成のアプローチとして、サーキュラーエコノミーの重要性が指摘されている。プラスチック用途は約 40%がフィルム・

シート、約 15%が容器類であり、これらの多くは食品用包装材料を中心とするシングルユース用途である。今後、プラスチックの持続的利用に向けたシングルユース用途に対するあるべき姿の提示と対策は喫急に取り組む社会的課題である。

サーキュラーエコノミーの実践に向けて、プラスチックの完全資源循環のための技術開発が進んでいる。ポリエチレンテレフタレート（PET）はリサイクル率が高く、ケミカルリサイクルやマテリアルリサイクルができるが、他のプラスチックには同様の技術が適用できない。この課題を解決できる新たな技術としてプラスチックの油化とクラッキングを組み合わせたケミカルリサイクルが注目されている。

三井化学はネステ社（フィンランド）の植物油廃棄物や残渣油を原料とするバイオナフサのクラッキングによりバイオ由来オレフィンモノマーを 2021 年から製造している。この技術により、従来は実用化が困難とされたバイオ PP やバイオアクリル酸の製造が可能となる。将来的には、これらの技術によりプラスチックの完全資源循環が構築できる可能性があり、不足する部分はバイオマス資源からのプラスチック原料の生産で補う。プラスチックの製造も全て再生可能エネルギーを利用することで、石油等の化石資源の使用をゼロにすることが可能となる（図 1-1）。

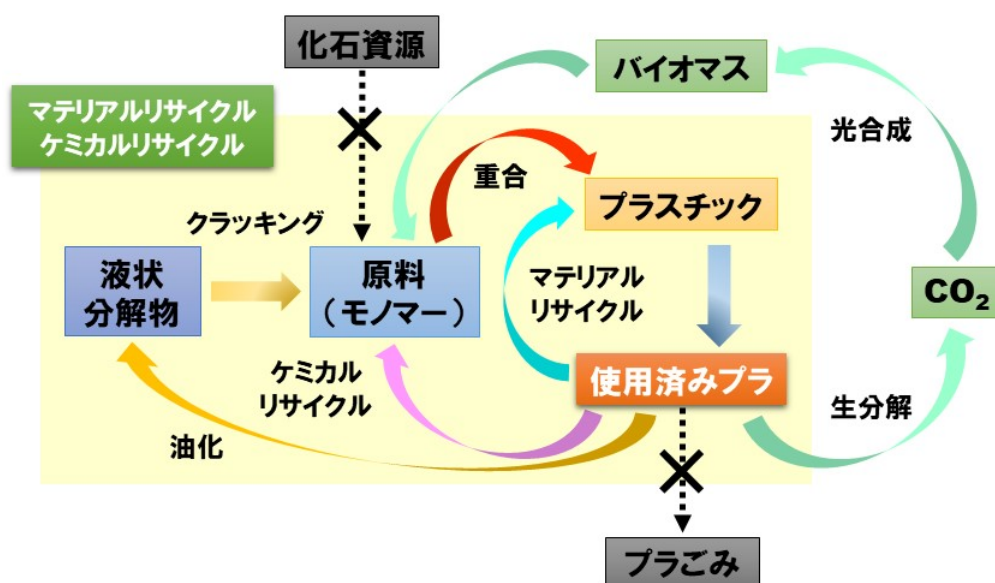


図 1-1 プラスチックの循環モデル

地球環境保全に向けて海洋に流出したプラスチックごみへの対策も必要となる。現存するプラスチックごみの多くは非生分解性であるため、地道に収集して廃棄するしか方策が無い。一方でプラスチック廃棄に対するエチケット教育が世界的に進んでも、海洋に流出するプラスチックごみを完全にゼロにすることはできない。そのため、シングルユースを中心として、海洋生分解性プラスチックの実用化・社会普及は今後も取り組むべきである。

1-2 バイオプラスチック

2002 年に日本政府の総合戦略「バイオマスニッポン」が発表されて以来、バイオマスの利活用による持続的に発展可能な社会の実現に向けた政策が立案され、実施されてきた。この戦略は、バイオマスの有効利用に基づく地球温暖化防止や循環型社会形成の達成、さらには日本独自のバイオマス利用法の開発による戦略的産業の育成を目指すものである。また、地球規模での環境保護の観点から、日本のみならず、世界中から入手できる安価かつ豊富なバイオマス資源の積極的な利用が求められている。

環境に優しいプラスチックとして位置づけられるバイオプラスチックは、再生が可能な有機資源を原料に社会的に有用なプラスチックを持続的に作ることで枯渇性の化石資源の使用削減に貢献するバイオマスプラスチック（入口原料の有意性）と、微生物により分解するという機能の特長から主には廃棄時の環境負荷低減が期待される生分解性プラスチック（出口機能が鍵）に大別される（図 1-2）[1-4～8]。



図 1-2 バイオプラスチック

現時点ではプラスチックの大半が石油由来であり、非生分解性である（表 1-1）。わが国では 1970 年頃からの廃棄プラスチックの環境への悪影響の問題から、生分解性プラスチックの開発研究がスタートした。当時は炭素循環という考えが一般的で無かったため、開発・上市された生分解性プラスチックは石油由来のものと植物由来（バイオベース）のものに分かれる。バイオマスプラスチックは樹脂原料に関わる分類であり、樹脂の物性・機能は問われない。ポリ乳酸（PLA）をはじめとしてバイオマスプラスチックの多くは生分解性を示すが、後述するバイオ PE やバイオポリトリメチレンテレフタレート（PTT）のように非生分解性のものもある。一方、生分解性は樹脂の機能に関するものであり、生分解性プラスチックではその構成成分が全て生分解性であることが必要である。

表 1-1 バイオプラスチックの分類

	バイオマス資源	石油資源
生分解性	ポリ乳酸、 微生物産生ポリエステル	ポリカプロラクトン、 芳香族/脂肪族ポリエステル
非生分解性	バイオPE、バイオPET、 バイオナイロン	汎用プラスチック (PE、PP、PET)

1-3 バイオマスプラスチック

21 世紀になり、石油・石炭や天然ガスなどの枯渇性資源対策と地球温暖化問題が社会的にクローズアップされるにつれ、循環型社会構築に向けた取組みとして、バイオマスを利用したエネルギー生産が注目されるようになった。バイオマスとは、植物の光合成によってつくり出され、生物由来の有機性資源と定義され、枯渇性資源には限りがあることと対照的に、バイオマスは太陽と水と植物があるかぎり、持続的に再生できる資源である。バイオマスは食品廃棄物、家畜排泄物、建設発生木材、製材工場残材、下水汚泥等の廃棄系バイオマス、稲わら、もみ殻、間伐材等の未利用バイオマス、飼料作物、デンプン系作物等の資源作物に分類される。バイオマスは二酸化炭素を固定化したものであり、バイオマスから作ったエネルギーを使用して二酸化炭素を排出したとしても、地球上の二酸化炭素濃度が上昇しない（図 1-3）。バイオマスエネルギーはカーボンニュートラルと捉えられ、バイオマスエネルギーの利用は石油由来資源の枯渇対策としても重要である。オイルリファイナリーの中でエネルギー利用と並んで重要なプラスチックについても、バイオリファイナリーへのシフトが社会的に強く求められている。オイルリファイナリーと異なり C3 ベースの製品体系を含んでおり、新しい基盤技術の構築が必要である。

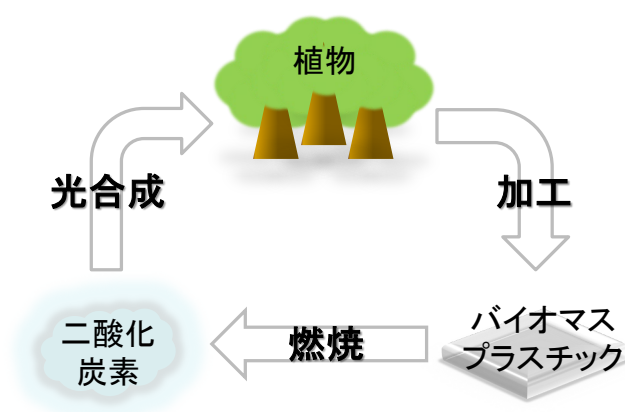


図 1-3 カーボンニュートラル

バイオマスから得られるプラスチック（バイオマスプラスチック）の種類は構造や製造方法により分類される（図 1-4）。製造工程の観点からは、①バイオマスを産出する植物中で生産されるもの（一段階合成）、②バイオマスを原料として微生物が生産するもの（二段階合成）、③バイオマスを原料として発酵生産したケミカルをモノマーとして生産するもの（三段階合成）に分類される。①は植物にプラスチックを直接生産させるものであり、天然ゴムやトチュウエラストマーが代表例である。ポリヒドロキシアルカン酸を遺伝子組換え植物中で合成する研究が行われているが、現時点では生産性が低いために実用性は乏しい。②の代表例としてポリヒドロキシアルカン酸のような微生物産生ポリエステルが挙げられ、糖や植物油を原料として微生物中でプラスチックが生産される。③の代表例は PLA であり、バイオマスの発酵により乳酸を生産し、これを化学プロセスで変換・重合して PLA を製造する。

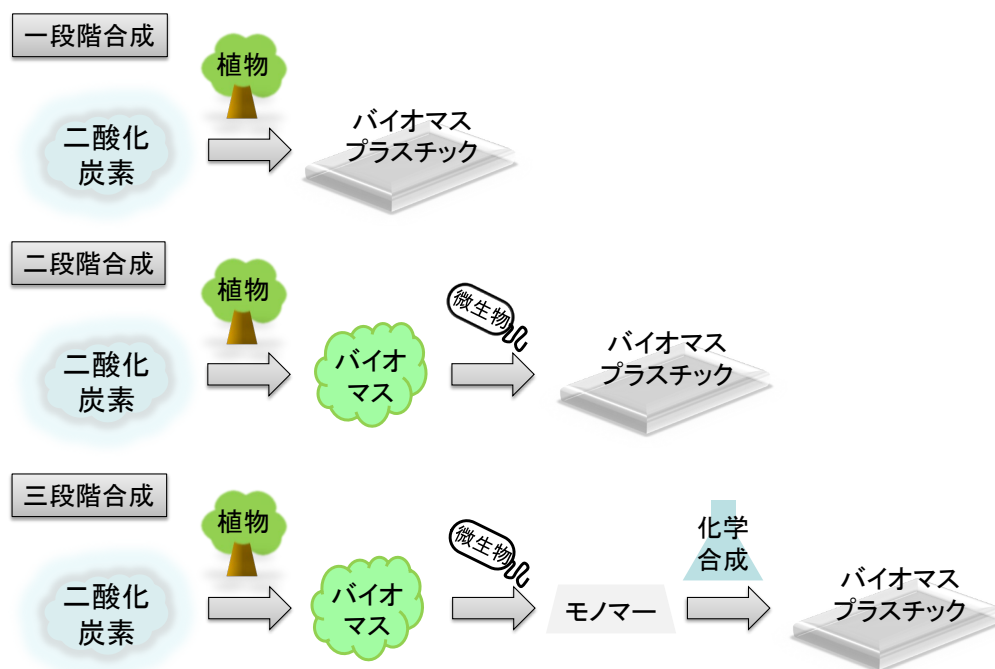


図 1-4 バイオマスプラスチックの製造ルート

最近、プラスチックのバイオ化に関する技術開発が急速に進んでいる。バイオエタノールを原料とするバイオ PE は石油由来の PE と同等の取り扱いができるため、その普及が期待されている。バイオ PE は 1 キロ当たり 4.3～4.9 キロの二酸化炭素排出を削減でき、約 70～74 %温室効果ガスを削減できるとされる。バイオマス由来原料を用いたプロピレンやブタジエンの工業生産が検討され、これらを基にバイオポリオレフィンの開発が進むと予測されている。芳香族系ポリエステルについては、アメリカで 1,3-プロパンジオールをバイオマス原料から発酵生産する技術が開発され、この 1,3-プロパンジオールを用いたバイオ PTT

が上市された。PLA や微生物産生ポリエステルと異なり、モノマーの一方 (テレフタル酸) が石油由来であるため、バイオマス度は 37% である。自動車分野での用途開発が進み、フロアマット、シート表皮や内装表皮に利用されている。最近、バイオマス由来のプロピレンを用いたバイオ PP が開発され、自動車部材をはじめ、医療、家電、住宅、食品分野まで、幅広い用途に使用されることを期待できる。

バイオプラスチック (バイオマスプラスチック、生分解性プラスチック) の識別は日本バイオプラスチック協会が行っている。バイオマスプラスチックは原料として再生可能な有機資源由来物質を含み、化学的または生物学的に合成することにより得られる高分子材料と定義される。バイオマスプラスチック度が 25% 以上のものを「バイオマスプラ」と識別している。100% バイオマス由来原料から作られるバイオプラスチックの例として PLA、ポリヒドロキシアルカン酸、バイオ PE などが挙げられ、部分的にバイオマス原料を用いた例は酢酸セルロース、バイオ PET、バイオ PTT、バイオナイロン (ナイロン 610、ナイロン 1010)、ポリエステル鎖を含むバイオポリウレタン、バイオ不飽和ポリエステル、バイオカーボネート、バイオポリブチレンスクシネート (PBS) などである。

PLA は最も代表的なバイオプラスチックである。光合成により二酸化炭素を固定化したバイオマスを原料に製造されるため、PLA の燃焼や生分解により二酸化炭素が大気中に放出されても、二酸化炭素量は増えない。このように PLA はカーボンニュートラルな物質循環型プラスチックである。乳酸はその化学構造から L 体と D 体があり、現在、L 体乳酸からなる樹脂が工業化されている。米国ではトウモロコシ由来のデンプンを原料に 14 万トンのプラントで生産されている。タイでも同規模のプラントが稼働しつつあり、今後、世界的に生産量が増大すると予想されている。

1-4 バイオエラストマー

エラストマーは工業的に重要なポリマーであり、熱可塑性樹脂と合成ゴムの中間的な製品に位置付けられる。熱可塑性エラストマーはスチレン系、オレフィン系、塩ビ系、ウレタン系、アミド系等が製造され、家電・事務機器部品、自動車部品、電気・電子部品、医療部品、衛生部品等、用途は多岐に渡る。しかし、これらの多くが石油由来の樹脂から製造されているのが現状である。

石油由来の代表的な耐衝撃性樹脂である ABS はアクリロニトリル(A)、ブタジエン(B)、スチレン(S)の三元共重合体である。これら三つのモノマー組成を変えることにより用途に応じた物性を変えることができ、化学めっきが容易である。耐衝撃性に加え、成形時の良流動性、寸法安定性にも優れ、自動車部材、家電部材、建材・雑貨等の幅広い用途があり、我々の生活に欠かすことができない樹脂である (図 1-5)。



図 1-5 ABS の代表的な製品例

バイオマスプラスチックの開発が活発に行われる以前より人類は自然界が生み出すバイオベースポリマーを利用してきた。その代表例がパラゴムノキの天然ゴムである。天然ゴムはゴムの樹液に含まれるシス型ポリイソプレンであり、タイ、インドネシア、マレーシアが主要生産国で年間 1000 万トンに達する。シス型構造がゴム弾性の発現に重要であり、トランス型のグッタペルカはゴム弾性を示さない。シス型ポリイソプレンはゴム樹液中にラテックス状で存在する。天然ゴムに実用的なゴム弾性を付与するため、硫黄で架橋（加硫）して利用される。ポリマー中の二重結合のごく一部の間に硫黄による橋かけ構造を導入することで弾性が大幅に向上する。タイヤ用途ではさらにカーボンブラックを添加して、ゴムの機械的強度を高めている。

ゴムは天然ゴムとブタジエン系を中心とする合成ゴムがあり、用途により使い分けられてきた。しかし、ゴム産業における循環型社会構築に向けたバイオマス利用への意識の高まりから天然ゴムが見直され、天然ゴムの生産性向上等の研究が行われている。天然ゴムには樹液に含まれるタンパク質や脂質が微量含まれ、これらがゴムの物性に重要な役割を果たすことが知られている。このことから現在でも天然ゴムと合成ゴムの生産比率はほぼ等しい関係にある。また、最近では、タンパク質を除去しつつ、ゴム物性を維持する技術が開発され、天然ゴムに含まれるタンパク質によるアレルギーを低減するゴム手袋などが実用化されている。

トランス型ポリイソプレンはトチュウ (*Eucommia ulmoides* Oliver)、バラタゴムノキ等の植物が産生する。近年、トチュウから得られるトランス型ポリイソプレン（トチュウエラストマー、EuTPI）を工業化する研究開発が行われている[1-9~12]。トチュウは中国を起源とし、海拔 2,500m 以下の山間地に分布する樹高 20m 以上の落葉性喬木である。雌雄異

株であり風媒受精し繁殖する。栽培分布は東アジア全域の広範囲に適応する。トランス型ポリイソプレンの産生植物として産業的に利用されてきたグッタペルカノキやバラタゴムノキは熱帯域で生育するのに対し、トチュウは広く温帯域で生育するため、広大な半乾燥の未利用地での栽培が可能である。トチュウには葉や樹皮、根、果皮など全草に EuTPI を含んでいるが、器官により含有量や分子量・分子量分布が異なる特徴がある。樹皮や根を起源とした場合には、伐採手段が必要となるため持続可能でなく不適となる。一方、永年結実する種子をバイオマス原料とすることは持続可能な手段として有効である（図 1-6）。しかも、種子の果皮に含まれる EuTPI の含有量は 10%を超え、その分子量は 100 万を超すことから産業化に好適であり、理想的な非可食性バイオマスと考えられる。すなわち、トチュウを傷つけることなく目的となるバイオマスを安定確保することができる。



図 1-6 トチュウの種子

トチュウに含まれる EuTPI は単乳管細胞内で結晶化しており繊維状として含まれるため、乳液のようにタッピングで回収することは困難である。日立造船は環境負荷をかけずに安全かつ簡便な単離方法として、木材腐朽菌によるバイオエンジニアリングによって、EuTPI 含有量 85%以上を主成分とする製造方法を報告した。この手法では木材腐朽菌によりセルロースやリグニン等の一部を軟弱に分解した後、水洗により除去することで EuTPI が単離されるが、大量生産には不向きである。そこで EuTPI の抽出や精製を目標に装置の設計、検証を行ってきた。高純度で生産できる精製装置開発において、溶媒抽出プロセスを実現するためには溶解度の向上に加えて、分離、濃縮、溶媒回収までの工程を最小限のエネルギーで機能させる総合的な技術開発が求められる。抽出システムについては、再利用や分離精製のしやすさを考慮して多くの候補から最適溶媒の選定が行われた。エーテル系溶媒を用い

た装置設計に加え、トチュウ果実を打撃、破碎し、果実の割れた隙間から不要な子葉を除去する脱穀手法を採用することで、年産 10 トン規模の EuTPI を高効率に抽出できる精製装置を開発している（図 1-7）。



図 1-7 ベンチプラント

このように日立造船ではこれまでに EuTPI 生産の事業化体制を整え、パイロットスケールでの生産・販売事業を開始できる状況である。ゴルフボール（図 1-8）、3D プリンターフィラメントの実用化を端緒として EuTPI の事業化に向けた取り組みを積極的に進めており、国内外にフィールドワークを行うための研究施設、試験場（図 1-9）を所持している。パイロットスケールから開始し、現在ではトチュウエラストマーの生産拠点（図 1-10）も国内外に有する。



図 1-8 EuTPI の製品例（ゴルフボール）



図 1-9 トチュウ試験農園



図 1-10 トチュウエラストマー海外工場

EuTPI の良溶媒としてはクロロホルムやトルエン、THF などが挙げられ、メタノールやアセトンには溶解しない。EuTPI には一部、良溶媒にも溶解しない画分（ゲル画分）が少量含有する。FT-IR 分析から、EuTPI とほぼ同じ構造であることがわかっているが、架橋

構造等の詳細は不明である。EuTPI にはイリドイドやテルペノイド系の多種な天然由来の抗酸化成分やその一部を含んでいるが、変異原性と皮膚感作性に関する評価はともに陰性であり、ヒトへの健康被害を有する化合物は含んでいない。

EuTPI の重量平均分子量は樹皮で 3.3×10^5 、葉で 2.2×10^5 であり、樹皮は単峰性、葉は二峰性を示す。EuTPI はトチュウ果皮を由来としており、その分子量は 1.8×10^6 で単峰性を示し、葉や樹皮よりも分子量が高い。EuTPI は NMR 分析からトランス-1,4-イソプレン骨格のみからなる直鎖構造であることが確認されており、酵素反応によって規則正しく重合したためと考えられる。

EuTPI は融点を持つことから結晶性ポリマーに分類され、融点は約 60°C と比較的低い。そのため、低温での加工・成形が容易であると考えられる。ガラス転移点は約 -60°C である。熱重量分析における分解開始温度は約 320°C であった。脆化温度は -51°C と PP より低く、低温での使用が可能である。機械的特性として、初期ひずみに対して高い応力があり、ヤング率は高い。引っ張り特性は LDPE や PP などに近く、曲げ弾性率は LDPE に近い。アイゾット衝撃強度は HDPE や PP より高く、ABS 樹脂や耐衝撃性ポリスチレンに近い。ため、EuTPI は耐衝撃性に優れる素材と考えられる。これらの機械的性質の評価から、EuTPI は PE や PP などのプラスチックに近い物性を示し、高い耐衝撃性を有するため、耐衝撃性に劣るプラスチックの改質剤などの用途が想定される。これらの性質を元にした EuTPI の成形加工に関し、融点が約 60°C であるため、 80°C 程度のロール表面温度でゴムと同様にオープンロールによる練りに対応できる。そのため、様々な樹脂、ゴム、フィラー、各種薬品との混練による高性能化・高機能化に向けた検討が行われている。オープンロールにより得られたシートは約 100°C の熱プレスにより板成形が可能であり、各種物性試験の試験片を作製することができる。

1-5 本事業全体の目的

トランスポリイソプレンは石油由来イソプレンの化学的重合による製品が実用化されているが、構造が不均一、分子量が高くないといった問題点から用途が限定されている。一方、EuTPI は天然ゴム、合成ゴムと異なる性質を有することから、我々は EuTPI の利用技術に焦点を当て、PE、PP、PLA、PBS に添加（ブレンド）することでこれら樹脂の物性を改善することに成功している[1-13~15]。しかし、EuTPI の工業用途の開発に必要な樹脂とのブレンド成形技術（実用的なコンパウンド技術）は開発検討が不十分であり、EuTPI を用いた工業製品の開発は進んでいない。その理由として EuTPI の大量生産・精製技術が開発途上であったため、石油由来汎用樹脂への添加といった大規模用途に対する製品開発も遅れていたことがあげられる。日立造船において EuTPI の大量生産に目途がたったため、そこで本事業では樹脂とのブレンドに焦点を当てて、実用化に向けた応用研究・用途開発を実施する。具体的には PLA あるいは PBS に EuTPI をブレンドし、実用レベルの耐衝撃性と靱性を有するオールバイオマスプラブレンド材料を開発する。

本事業の概要を図 1-11 に示す。上述の EuTPI の特性と EuTPI を利用した開発成果を活かし、耐衝撃性樹脂の置換えに焦点を当てたバイオマスプラとの実用的ブレンド（混練）技術、成形技術を開発し、工業化につなげることを目的とする。そのために大阪大学がラボレベルでのブレンド技術と成形技術の基盤を構築し、日立造船が具体的な用途を想定した技術開発に拡張する。本事業後には、日立造船が各社商品を上市するためのモデル製品を協働で試作に展開する。

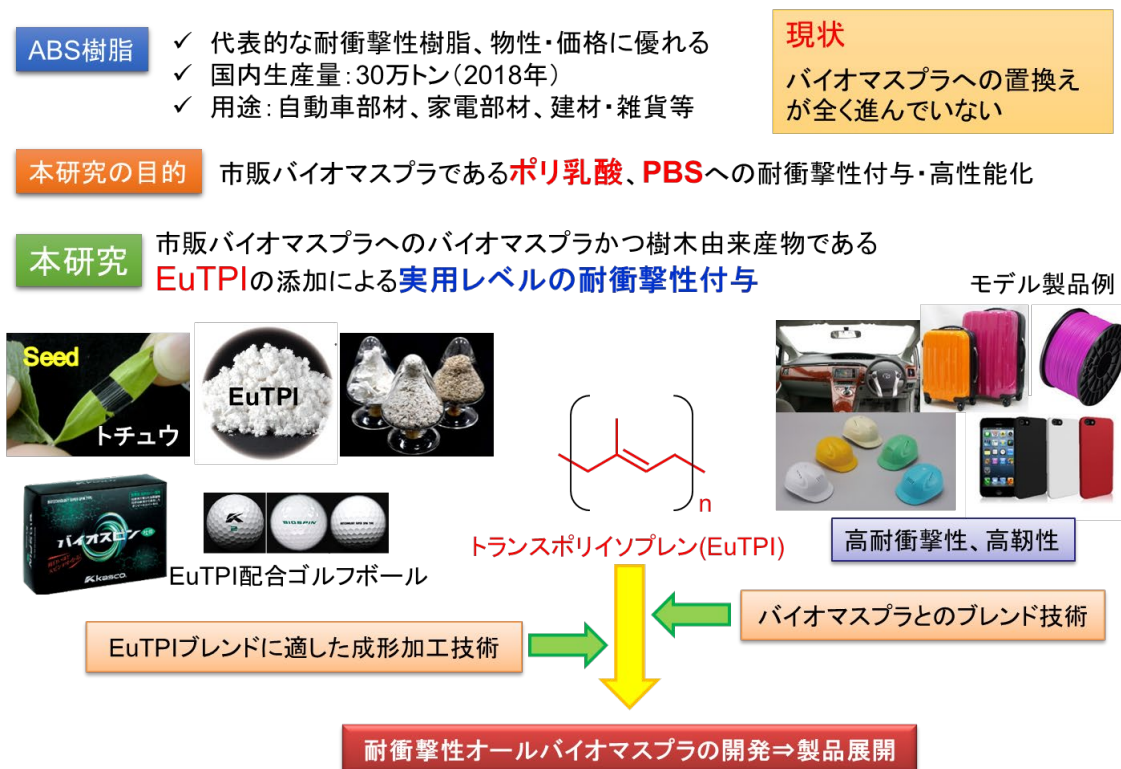


図 1-11 事業概要

PPをはじめとする汎用樹脂は一般に耐衝撃性が低いため、耐衝撃性用途には ABS が幅広く用いられている。国内の樹脂生産量の約 4%を占め、用途は OA 機器、自動車部品、建築部材、電気製品、日用品（雑貨）、家具、機械部品と幅広い。一方で耐候性、耐熱性等が劣り、国内での生産量は減少している。また、PLA を代表例とするバイオマスプラは植物バイオマスを原料として製造されるため、EuTPI と同じく地球温暖化抑制、化石資源枯渇対策の観点からその普及が急がれている。しかし、PLA を例にすると耐熱性、柔軟性、成形サイクル等に課題があり、プラスチック製品への適用範囲は限定される。本事業ではこのような樹脂の課題を EuTPI を用いて解決することで、EuTPI の工業用途の開拓を目指す。図 1-12 に EuTPI/PLA ブレンドで想定するモデル製品を示す。本事業ではモデル製品の開発を通して、実用化の可能性を探る。

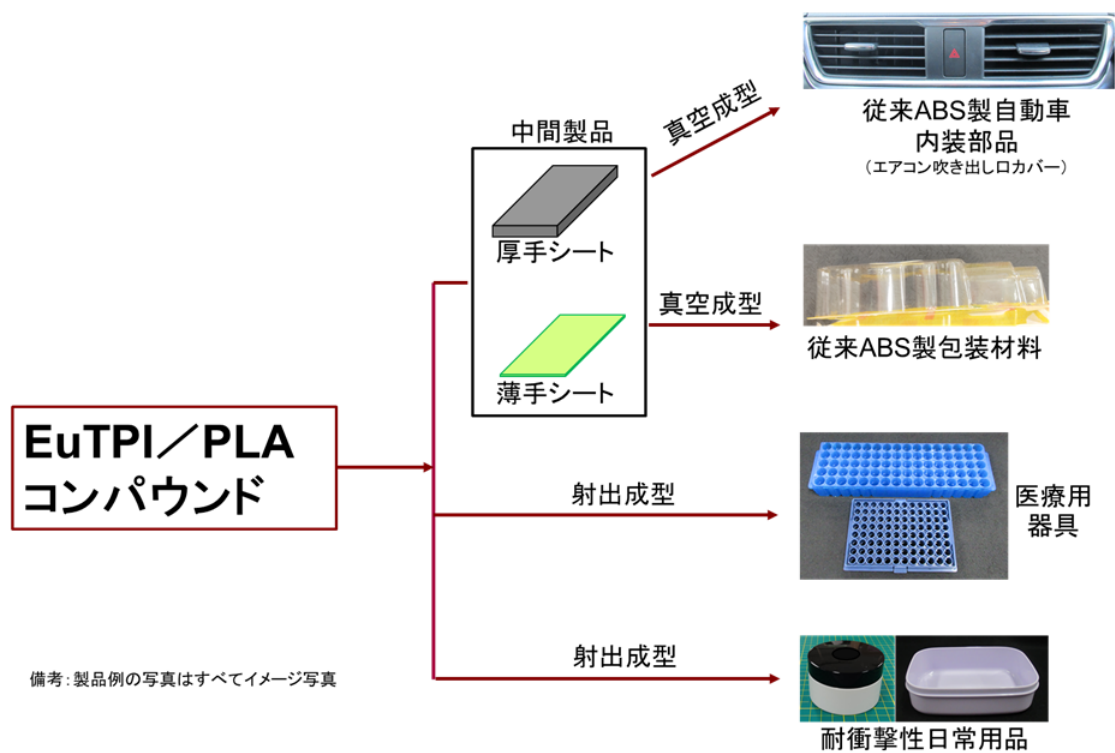


図 1-12 EuTPI/PLA ブレンドから試作するモデル製品例 (計画)

第2章 バイオマスプラへの EuTPI 添加による高性能化とモデル製品開発

2-1 動的架橋により作製する PLA/EuTPI ブレンドの高性能化

今年度は耐衝撃性オールバイオマスプラスチックの実用レベルの技術開発を目的として、バイオポリエステルに PLA を用いて EuTPI との動的架橋を行い、ブレンドへの実用レベル性能の付与による高性能化を目指した。

2-1-1 入手可能な PLA の検証

PLA の工業生産は Nature Works (アメリカ)、Total Corbion (タイ)、浙江海正生物材料 (中国)、安徽豊原生物材料 (中国)、Weforyou Group (オーストリア) などが行っている。生産量は Nature Works 15.8 万トン/年 (2018 年)、Total Corbion 7.5 万トン (2018 年)、浙江海正生物材料 1.5 万トン (2018 年)、安徽豊原生物材料 (中国) 5 万トン (2020 年)、Weforyou Group 1 万トン (2019 年) であり、今後、新たな製造企業の参入を含め、世界的に生産量の増加が見込まれている。PLA の価格はアメリカ等で需要が逼迫したことから高価格となり、現状 6~8 ドル/kg と言われている。

PLA は単独で使用することが難しく、添加剤を含めたコンパウンドも市販されている。日本ではユニチカからは「テラマック」という商標で様々な工業用途に適した PLA コンパウンドが市販されている。

本事業では昨年まで主に Nature Works 製の「Ingeo Biopolymer 2003D」(フィルム・シート用途) を使ってきたが、今年度はユニチカの「テラマック TE-2000」(標準、透明) と安徽豊原生物材料製 PLA を取り扱う High Chem から入手した「FY-601」(射出成形用) を用いた。ユニチカのコンパウンドは Nature Works 製 PLA から製造されている。

PLA はデンプンを原料として製造される (図 2-1)。デンプンを糖化してグルコースに変換し、乳酸菌等の微生物により乳酸を発酵合成する。通常の工業用途の乳酸製品は光学純度が問われない場合が多いが、PLA 用途の乳酸は極めて高い光学純度が要求される (99%)。乳酸の直接重縮合によって PLA が得られるが、安価な効率的な製造が困難であるため、ラクチド法が用いられる。乳酸の加熱により生じる乳酸オリゴマーの解重合により乳酸の環状 2 量体であるラクチドを合成し、その開環重合により PLA が製造される。ラクチドの光学純度が PLA の性質に大きく影響を及ぼすことから、光学純度の高いラクチド合成が高品質 PLA 製造の重要と言われる。Nature Works 製 PLA の光学純度は 98% であり、豊原製 PLA の光学純度は 99% と高く、融点も約 10℃ 高い。

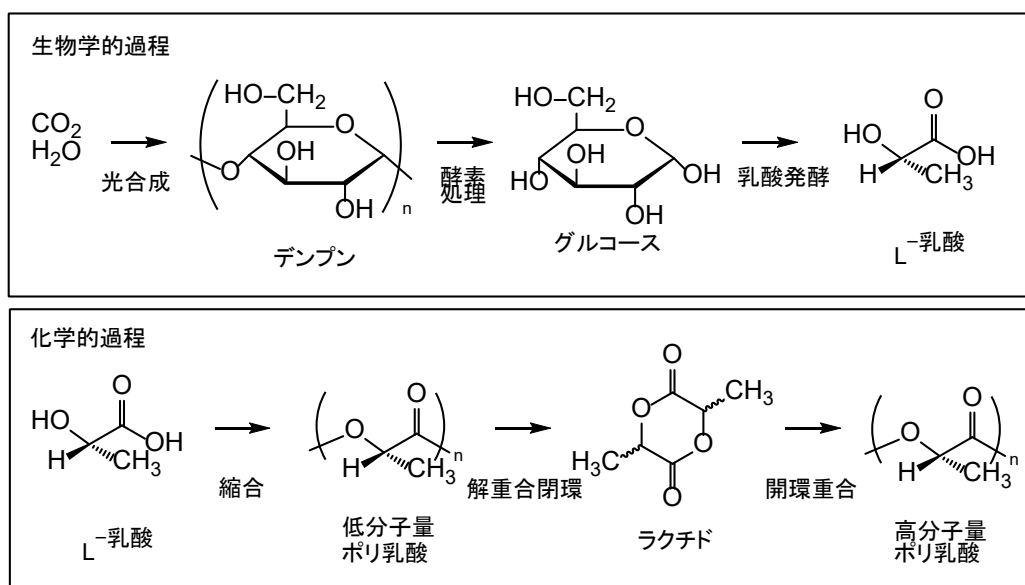


図 2-1 PLA の合成ルート

図 2-2 に PLA の異なる 3 グレードを用いて作製した PLA/EuTPI ブレンドの靱性と耐衝撃性を示す。過酸化剤として 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexane (Luperox101) を使い、PLA と EuTPI を重量比 90:10 (wt%) でブレンドした。Luperox101 は樹脂に対し 1.25% 添加した。いずれの PLA を用いた場合も PLA に EuTPI を添加することで靱性と耐衝撃性が向上し、さらに動的架橋により両物性が向上した。今回用いた PLA の中ではユニチカ製が最も良い結果を与えた (表 2-1)。これらのサンプル作製条件では、ユニチカ製を用い、動的架橋することで ABS に匹敵する耐衝撃性が得られた。

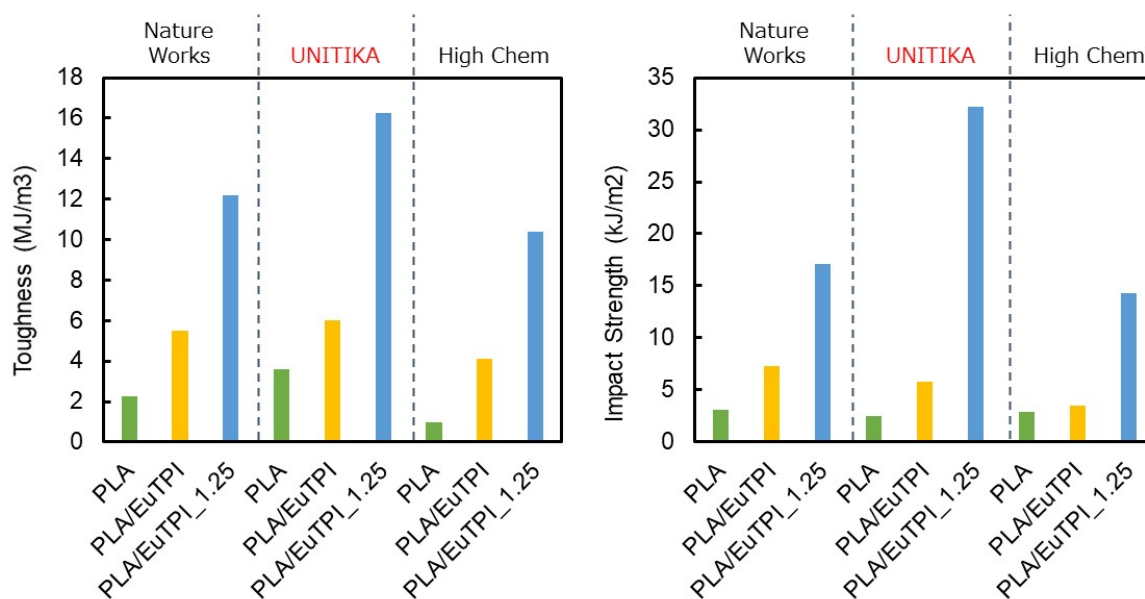


図 2-2 PLA の種類による動的架橋 PLA/EuTPI ブレンドの靱性 (左) と耐衝撃性 (右) への影響

表 2-1 PLA の種類による動的架橋 PLA/EuTPI ブレンドの靱性と耐衝撃性への影響

PLA	Sample	Toughness (MJ/m ³)	Impact strength (kJ/m ²)
Nature Works	PLA	2.3 ± 0.1	3.1 ± 0.1
	PLA/EuTPI	5.5 ± 0.9	7.2 ± 0.3
	PLA/EuTPI_1.25	12.2 ± 0.9	17.1 ± 0.9
UNITIKA	PLA	3.6 ± 0.4	2.5 ± 0.1
	PLA/EuTPI	6.0 ± 0.4	5.8 ± 0.2
	PLA/EuTPI_1.25	16.3 ± 0.4	32.2 ± 1.0
HighChem	PLA	1.0 ± 0.2	2.9 ± 0.2
	PLA/EuTPI	4.1 ± 0.7	3.5 ± 0.1
	PLA/EuTPI_1.25	10.4 ± 0.5	14.3 ± 0.8

2-1-2 EuTPI 以外のエラストマー利用の検証

PLA/EuTPI ブレンドにおいて動的架橋により物性が向上するのは、過酸化物により発生したラジカルに対して高い反応性を有する不飽和基が EuTPI に含まれることに起因すると考えられる。そこで、耐衝撃性 PLA の開発に向けた材料設計指針として、EuTPI の代わりに不飽和基を有する安価なエラストマーの添加を検討した。エラストマーとして、天然ゴムであるシス体ポリイソプレン (CPI) と代表的な合成ゴムであるスチレンブタジエンゴム (SB) を用い

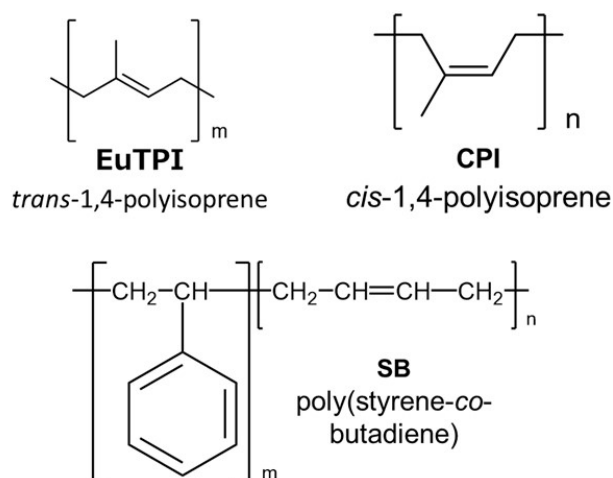


図 2-3 PLA に添加するエラストマーの構造式

た (図 2-3)。ユニチカ製 PLA とエラストマーを重量比 90:10 (wt%) でブレンドし、Luperox101 を樹脂に対し 1.25% 添加した。

図 2-4 に動的架橋 PLA/エラストマーブレンドの靱性と耐衝撃性を示す。CPI を用いた場合、単純ブレンドでは靱性、耐衝撃性ともに添加効果は小さかったが、動的架橋により物性が著しく向上した。しかし、EuTPI と比して添加効果は若干劣った。一方、SB の添加では単純ブレンド系で靱性、耐衝撃性が共に低下し、動的架橋による物性向上も見られなかった

(表 2-2)。

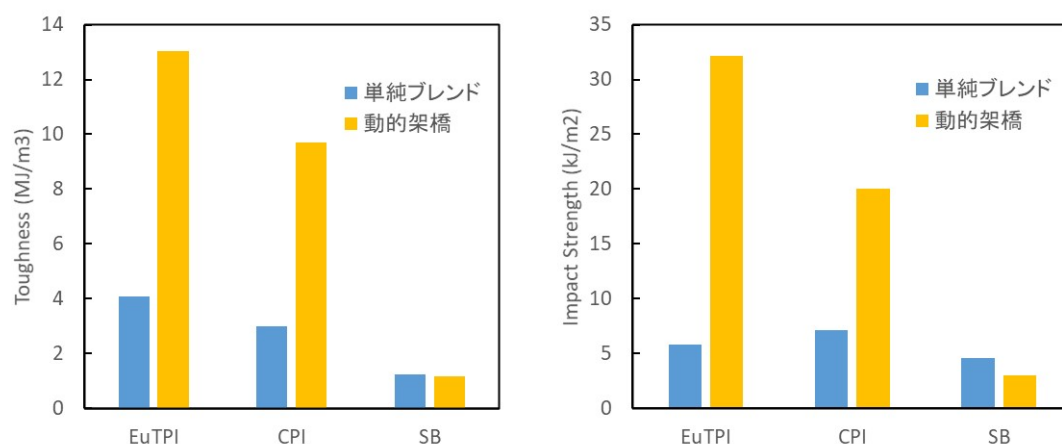


図 2-4 エラストマーの種類による動的架橋 PLA ブレンドの靱性（左）と耐衝撃性（右）への影響

表 2-2 エラストマーの種類による動的架橋 PLA ブレンドの靱性と耐衝撃性への影響

Sample	Toughness (MJ/m³)	Impact strength (kJ/m²)
PLA/EuTPI	4.1 ± 0.1	5.8 ± 0.2
PLA/EuTPI_1.25	13.0 ± 0.3	32.2 ± 1.0
PLA/CPI	3.0 ± 0.6	7.1 ± 0.1
PLA/CPI_1.25	9.7 ± 0.6	20.0 ± 0.7
PLA/SB	1.2 ± 0.1	4.6 ± 0.3
PLA/SB_1.25	1.1 ± 0.1	3.0 ± 0.2

2-1-3 PLA/EuTPI 混練条件の最適化

EuTPI は高価であるため、実用的な用途における使用量に限度があるが、添加量の効果を検証しておくことは動的架橋 PLA/EuTPI ブレンドの実用化検討に重要となる。そこで、PLA/EuTPI ブレンドの動的架橋における EuTPI 添加量の影響を調べた。具体的には EuTPI 添加量を 10% と 30% とする動的架橋ブレンドを作製した (表 2-3)。

表 2-3 EuTPI 添加量の異なる PLA/EuTPI 動的架橋ブレンドの仕込み

Sample	PLA (g)	EuTPI (g)	Luperox 101 (g)	Irganox 1520L (g)
PLA	40	-	-	-
PLA/EuTPI	36	4	-	-
PLA/EuTPI_1.25 10%	36	4	0.50	0.15
PLA/EuTPI_1.25 30%	28	12	0.50	0.15

図 2-5 と表 2-4 に機械的物性を示す。EuTPI の添加量を 30%まで増やすと破断伸びは最も大きいですが、最大応力が低下するため、結果として靱性が低下した。引張破断面のモルフォロジーを SEM により観察したところ、EuTPI30%添加品で多数の伸びを確認した（図 2-6）。このようなモルフォロジー変化が破断伸びの向上に関連すると思われる。

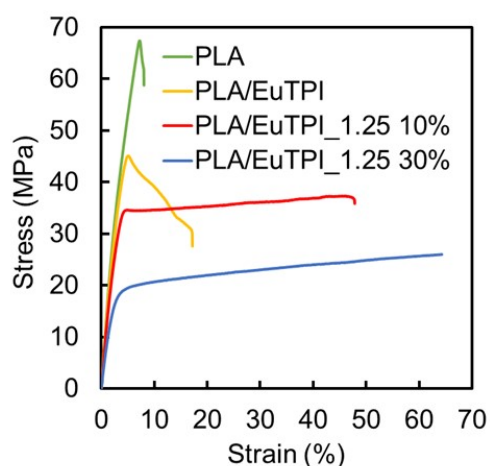


図 2-5 EuTPI 添加量の異なる PLA/EuTPI ブレンドの引張特性

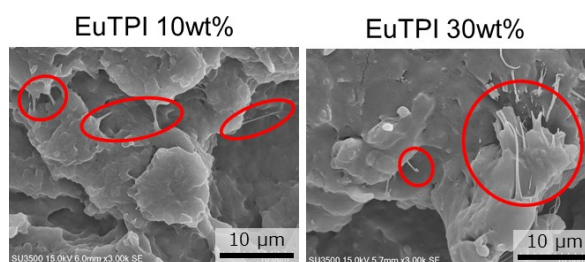


図 2-6 EuTPI 添加量の異なる PLA/EuTPI ブレンドの SEM 画像

表 2-4 EuTPI 添加量の PLA/EuTPI ブレンドの機械的物性への影響

Sample	Maximum stress (MPa)	Strain (%)	Young's modulus (GPa)	Toughness (MJ/m ³)
PLA	66.0 ± 1.2	8.4 ± 0.6	1.86 ± 0.02	3.6 ± 4.0
PLA/EuTPI	42.9 ± 0.7	18.2 ± 1.5	1.46 ± 0.05	6.0 ± 0.4
PLA/EuTPI_1.25 10%	37.5 ± 0.3	46.6 ± 1.2	1.42 ± 0.04	16.3 ± 0.4
PLA/EuTPI_1.25 30%	25.6 ± 0.7	64.1 ± 8.9	0.97 ± 0.01	14.5 ± 2.3

2-1-4 PLA/EuTPI ブレンドのマテリアルリサイクル

一般に樹脂ブレンドや樹脂複合材料は構成成分の分離が困難であるため、マテリアルリサイクルやケミカルリサイクルに不向きとされる。しかし、プラスチックの完全資源循環、サーキュラーエコノミーの実践に向けて、樹脂ブレンドや樹脂複合材料であってもマテリアルリサイクルやケミカルリサイクルへの適用が求められる。そのため、PLA/EuTPI ブレンドのマテリアルリサイクルの可能性を検証した。

本研究では PLA 単独、PLA/EuTPI 単純ブレンド、PLA/EuTPI 動的架橋ブレンドのマテリアルリサイクル性検証として、成形物の繰返し射出成形テストを行った。図 2-7 に三回目までのサイクルにおける靱性の変化を示す。いずれの場合にも靱性の低下は見られるものの、射出成形の繰返しテストが可能であった。特に動的架橋品で 1 回目に比べて 3 回目の靱性低下が抑制されたことから（図 2-8）、射出成形の繰返しに対し、動的架橋により分子鎖の切断等が起こりにくくなったことが示唆された。

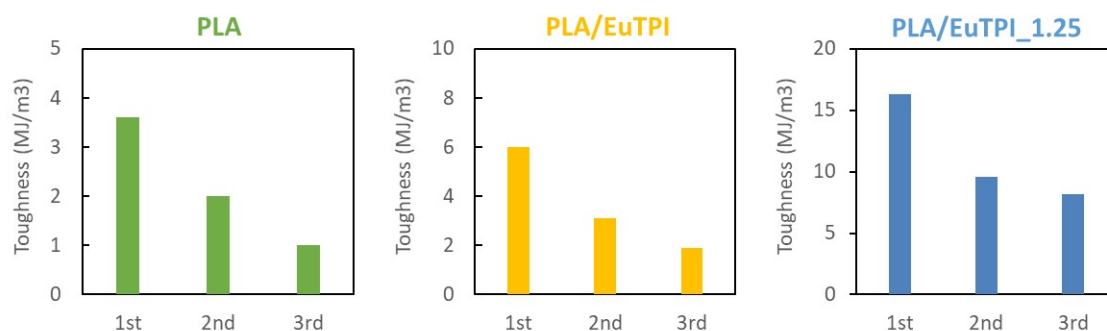


図 2-7 マテリアルリサイクルによる PLA/EuTPI ブレンドの靱性劣化

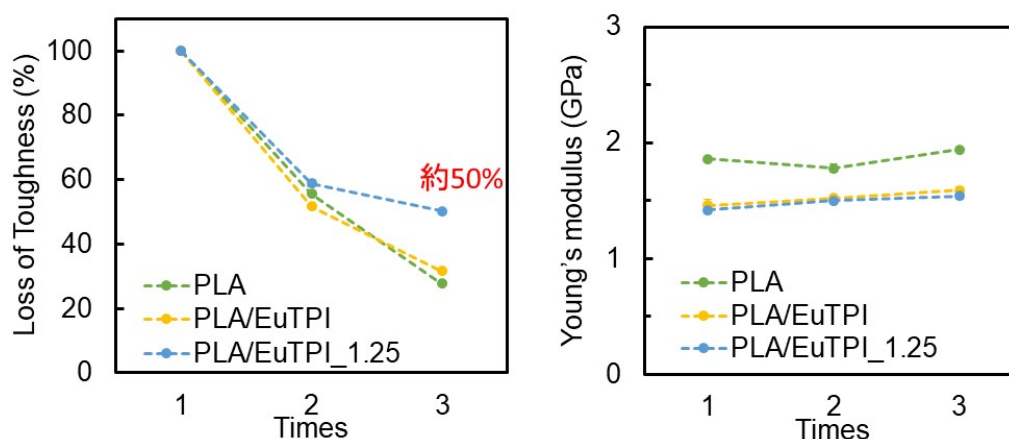


図 2-8 マテリアルリサイクルによる PLA/EuTPI ブレンドの靱性・ヤング率に及ぼす影響

表 2-5 にマテリアルリサイクルによる PLA/EuTPI ブレンドの機械的物性を示す。興味深いことに繰返し成形において、ヤング率の低下が起こらなかった（図 2-8）。動的架橋の割合が低いために動的架橋ブレンドであっても熱可塑性を示し、一方で動的架橋による EuTPI と PLA の分子間ネットワーク構造の形成が耐熱性の向上や機械的特性の維持に寄与するため、繰返し成形におけるマテリアルリサイクルへの耐性が向上したと考えられる。

表 2-5 マテリアルリサイクルによる PLA/EuTPI ブレンドの機械的物性に及ぼす影響

Sample	Recycle Times	Toughness (MJ/m ³)	Young's modulus (GPa)
PLA	1st	3.6 ± 0.4	1.86 ± 0.02
	2nd	2.0 ± 0.2	1.78 ± 0.04
	3rd	1.0 ± 0.1	1.94 ± 0.01
PLA/EuTPI	1st	6.0 ± 0.4	1.46 ± 0.05
	2nd	3.1 ± 0.4	1.52 ± 0.03
	3rd	1.9 ± 0.1	1.59 ± 0.03
PLA/EuTPI_1.25	1st	16.3 ± 0.4	1.42 ± 0.04
	2nd	9.6 ± 0.7	1.50 ± 0.01
	3rd	8.2 ± 0.5	1.54 ± 0.03

しかし、マテリアルリサイクルによって物性の低下が見られたことから、実用上の課題も生じた。そこで繰返し成形において過酸化物の追加添加を検討した（図 2-9）。

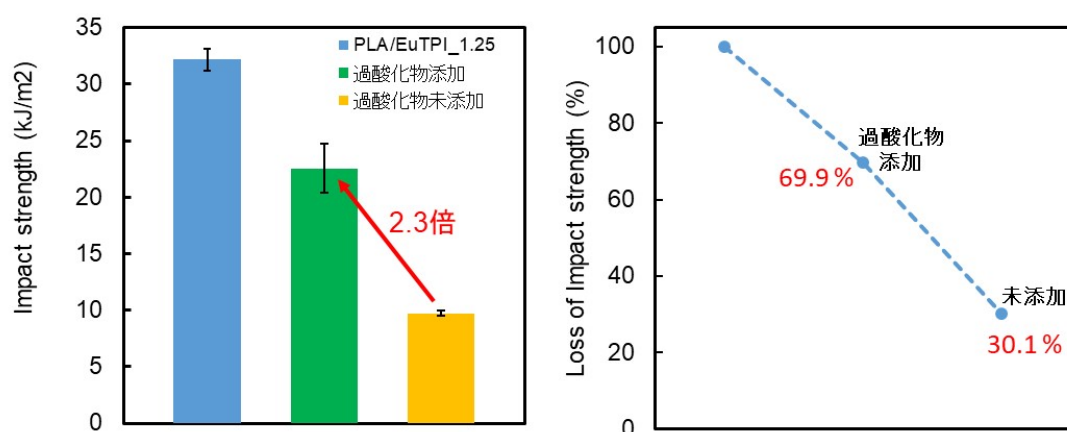


図 2-9 マテリアルリサイクルにおける過酸化物添加による耐衝撃性の劣化抑制効果

耐衝撃性については過酸化物の追加添加により劣化割合が抑制され、未添加に比して 2.3 倍となったことから PLA/EuTPI ブレンドのマテリアルリサイクルにおける動的架橋の有用性が明らかになった（表 2-6）。機械的特性については、マテリアルリサイクルによる最大応力の変化はほとんどなく、過酸化物添加により向上した（表 2-7）。一方、破断伸びはマテリアルリサイクルにより小さくなり、過酸化物の追加添加によりさらに低下した（図 2-10）。破断伸びの著しい低減により靱性は低下したが、耐衝撃性低下幅が抑制され、最大応力の増大も見られることから、繰返し成形における過酸化物の追加添加の有用性が明らかになった。

表 2-6 マテリアルリサイクルにおける過酸化物添加による耐衝撃性の劣化抑制

Sample	Impact strength (kJ/m ²)
PLA/EuTPI_1.25	32.2 ± 1.0
過酸化物添加	22.5 ± 2.2
過酸化物未添加	9.7 ± 0.2

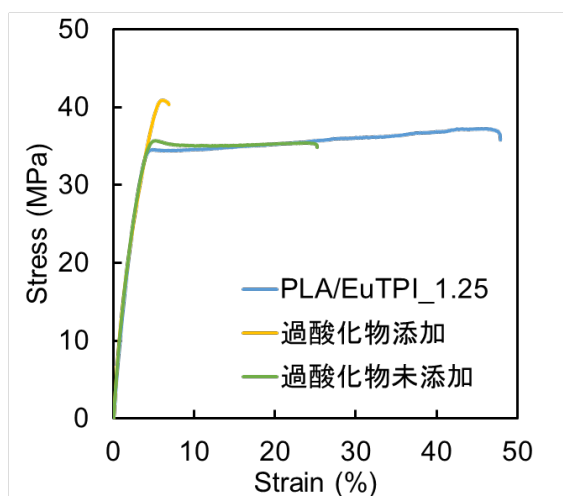


図 2-10 マテリアルリサイクルにおける過酸化物添加による機械的特性への影響

表 2-7 マテリアルリサイクルにおける過酸化物添加による機械的特性への影響

Sample	Maximum stress (MPa)	Toughness (MJ/m ³)	Young's modulus (GPa)
PLA/EuTPI_1.25	37.5 ± 0.3	16.3 ± 0.4	1.43 ± 0.04
過酸化物添加	40.1 ± 1.1	2.2 ± 0.5	1.67 ± 0.02
過酸化物未添加	36.2 ± 0.5	8.1 ± 0.2	1.66 ± 0.02

2-1-5 PLA/EuTPI ブレンドへの可塑剤添加効果

耐衝撃性向上の材料設計として、可塑剤の利用が考えられる。適度な可塑剤は分子運動性を高め、耐衝撃性向上に有用と考えられる。一方で本事業のコンセプトに合致させる環境調和性から、樹脂用添加剤にもバイオマス由来化合物が好ましい。

以前よりポリ乳酸用可塑剤としての報告があるクエン酸誘導体に着目した。クエン酸は柑橘類などに含まれるヒドロキシ酸化合物であり、爽やかな酸味を持つことから食品添加

物として多用される。工業的にはデンプンや糖の発酵により製造される。本研究では図 2-11 に示す Tributyl Citrate (TBC) と Tributyl O-Acetylcitrate (ATBC) を可塑剤として用いた。

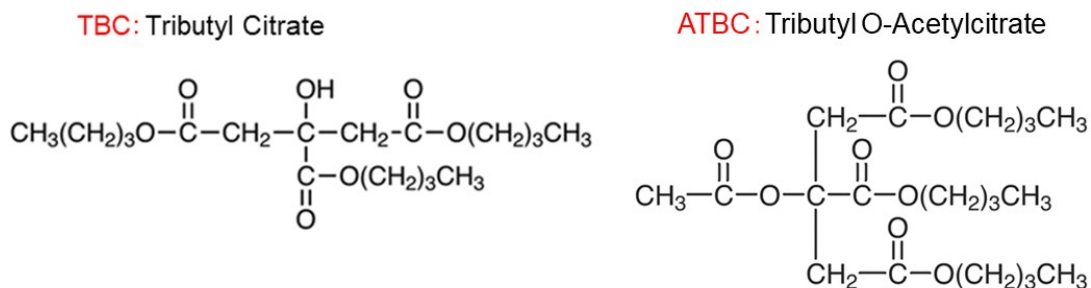


図 2-11 可塑剤の構造式

PLA に TBC を 10～20%添加したところ、15%以上の添加により破断伸びの顕著な向上が見られ、TBC が PLA 用可塑剤として優れた性質を示すことがわかった（図 2-12）。それに伴い、靱性も向上し、15%添加で最大となった。一方で、添加量が増えるにつれて、最大応力、ヤング率は低下した。これらの結果から PLA 用可塑剤としての TBC の優れた性能が明らかになり、適切な添加量は 15%であった（表 2-8）。

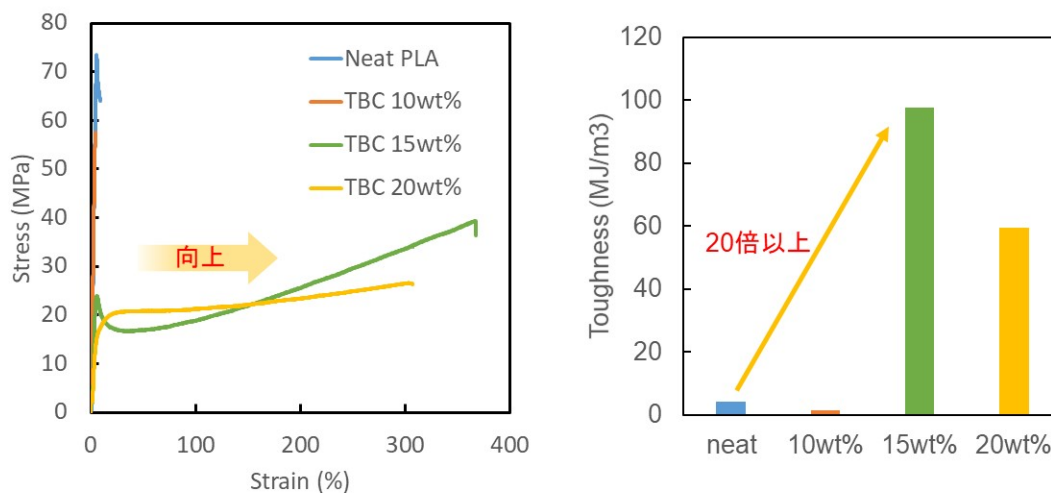


図 2-12 可塑剤添加による PLA の機械的特性に及ぼす影響

表 2-8 可塑剤添加による PLA の機械的特性の改善

TBC (wt%)	Maximum stress (MPa)	strain (%)	Young's modulus (GPa)	Toughness (MJ/m ³)
0	73.5±6.3	8.9±1.5	1.66 ± 0.02	4.2 ± 0.0
10	56.0±2.2	4.5±0.2	1.11 ± 0.02	1.6 ± 0.3
15	39.4±1.8	367.4±7.1	0.71 ± 0.01	97.6 ± 16.0
20	25.7±1.0	303.1±30.2	0.48 ± 0.01	59.5 ± 12.8

図 2-13 に引張破断面の SEM 写真を示す。無添加および 10% 添加では脆性破壊が見られたが、15% 以上の添加により延性破壊が発生したことが推測された。この結果は図 2-12 に示す引張試験における破断伸びの顕著な向上と関連し、TBC が PLA の可塑剤として効果的であることを示唆する。

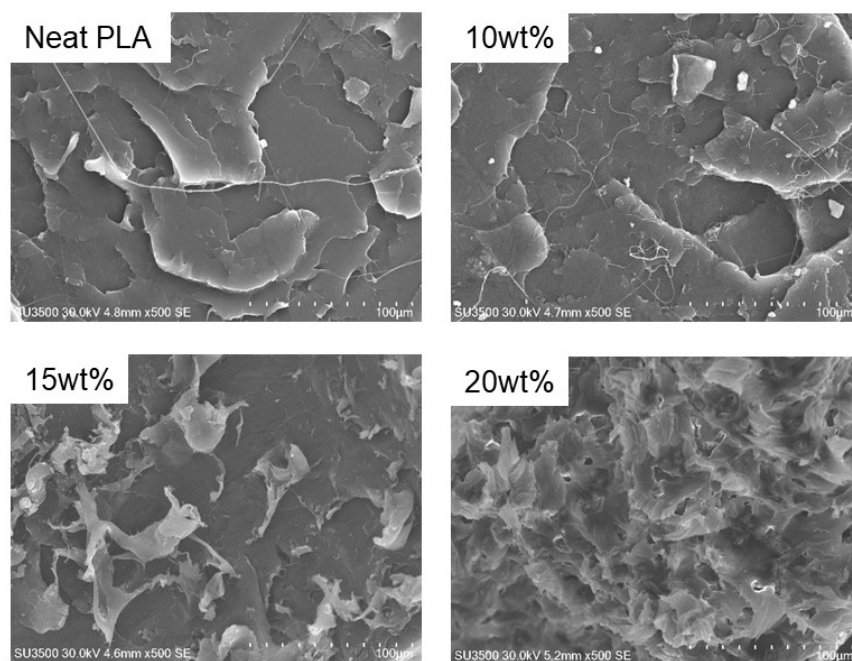


図 2-13 可塑剤添加 PLA の引張破断面の SEM 画像

図 2-14 に可塑剤添加 PLA の DSC チャートを示す。ポリ乳酸単独では 57℃にガラス転移温度 (T_g)、117℃に結晶化温度 (T_c)、150℃に融点 (T_m) が明確に見られる。これらの温度はいずれも TBC 添加により低下

表 2-9 可塑剤添加 PLA の熱的性質制効果

wt%	T_g (°C)	T_c (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)
neat	57.0	116.8	150.4	
10	39.8	100.4	141.9	149.9
15	27.9	90.1	136.5	146.9
20	16.1	78.3	129.4	144.8

と融点のピーク面積が小さくなり、非晶性の割合が増えたことが示唆された。また、10%と15%の添加では融点のピークは2峰性を示した。一方、結晶化温度は TBC 添加によりシャープになり、ガラス転移温度のピークは添加量の増大に伴い、明確で無くなった。これらの結果は TBC 添加による物性変化（可塑化）に関連する。すなわち、添加した TBC が PLA の分子鎖間に挿入されて PLA 同士の相互作用が低下することで PLA 鎖が動きやすくなり、破断伸びが大きくなるとともにガラス転移温度が低下したと考えられる。

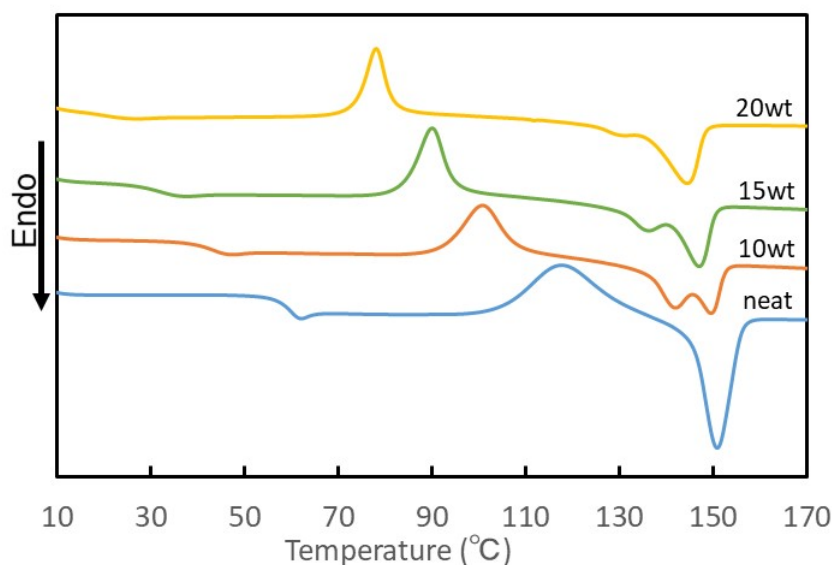


図 2-14 可塑剤添加 PLA の DSC チャート

これらの結果を踏まえ、動的架橋 PLA/EuTPI ブレンドへの TBC 添加を検討した（表 2-10）。EuTPI が軟質エラストマーであることを踏まえ、TBC の添加量は全体の 10%とした（PLA に対しては 12.5%）。

表 2-10 可塑剤添加 PLA/EuTPI ブレンドの合成処方

Sample	PLA (g)	EuTPI (g)	TBC (g)	Luperox101 (g)	Irganox 1520L (g)
PLA	40.0	-	-	-	-
PLA/EuTPI	36	4	-	-	-
PLA/EuTPI_1.25	36	4	-	0.50	0.15
PLA/TBC	35.6	-	4.4	-	-
PLA/EuTPI/TBC	32	4	4	-	-
PLA/EuTPI/TBC_1.25	32	4	4	0.50	0.15

可塑剤添加による靱性に及ぼす影響を図 2-15 に示す。可塑剤を添加しない場合は動的架橋により顕著に靱性が向上したが、TBC 添加系では TBC の添加による靱性の向上が顕著に見られたが（約 3 倍向上）、動的架橋により靱性は低下した（表 2-11）。

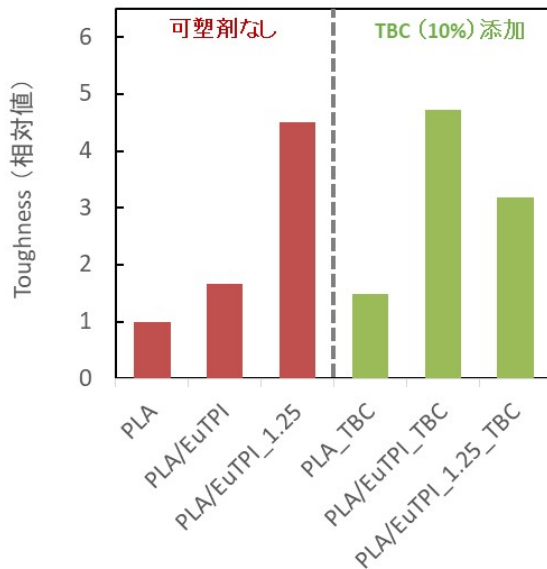


表 2-11 可塑剤を添加した動的架橋 PLA/EuTPI ブレンドの靱性

Sample	Toughness (MJ/m ³)
PLA	3.6 ± 0.4
PLA/EuTPI	6.0 ± 0.4
PLA/EuTPI_1.25	16.3 ± 0.4
PLA/TBC	5.4 ± 0.3
PLA/EuTPI/TBC	17.0 ± 1.2
PLA/EuTPI/TBC_1.25	11.5 ± 1.0

図 2-15 可塑剤添加による動的架橋 PLA/EuTPI ブレンドの靱性に及ぼす影響

図 2-16 に耐衝撃性に及ぼす影響を示す。PLA への TBC 添加、PLA/EuTPI への TBC 添加では耐衝撃性はあまり向上しなかったが、動的架橋により耐衝撃性が極めて大きく増大し、PLA 単独の約 30 倍、代表的な耐衝撃性樹脂である ABS の 2 倍以上となった（表 2-12）。この結果は PLA を主成分とする耐衝撃性樹脂としても極めて優れた結果であり、TBC の耐衝撃性向上用添加剤としての有用性を示すものである。これらの結果から動的架橋 PLA/EuTPI ブレンドによる TBC の添加効果を比較した（図 2-17）。

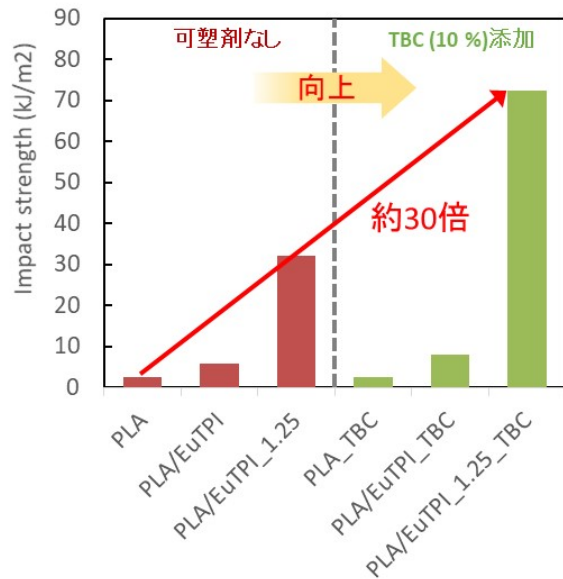


表 2-12 可塑剤を添加した動的架橋 PLA/EuTPI ブレンドの耐衝撃性

Sample	Impact Strength (MJ/m³)
PLA	2.5 ± 0.0
PLA/EuTPI	5.8 ± 0.2
PLA/EuTPI_1.25	32.2 ± 1.0
PLA/TBC	2.5 ± 0.1
PLA/EuTPI/TBC	8.1 ± 0.1
PLA/EuTPI/TBC_1.25	72.3 ± 1.2

図 2-16 可塑剤添加による動的架橋 PLA/EuTPI ブレンドの耐衝撃性に及ぼす影響

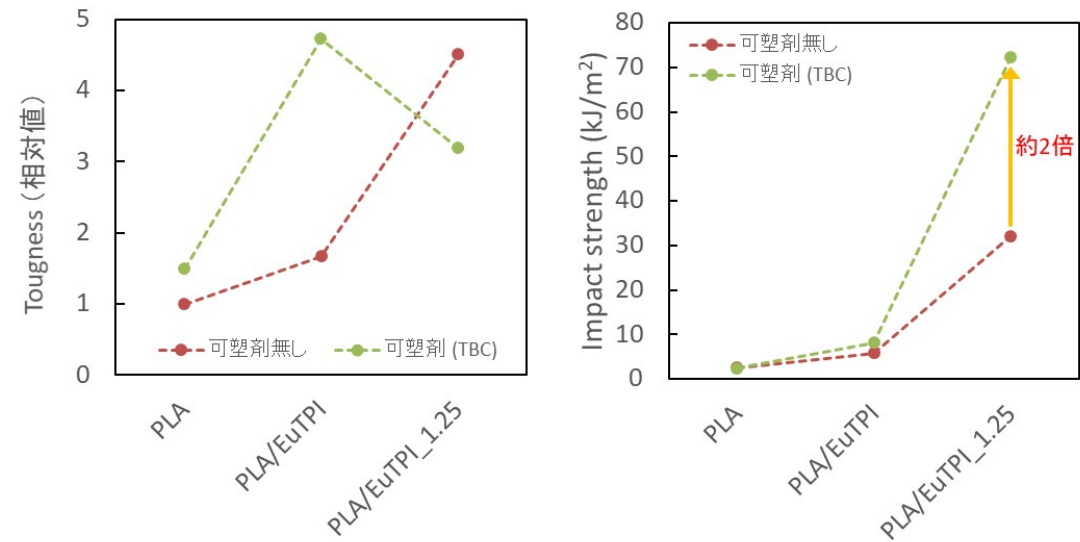


図 2-17 可塑剤を添加した動的架橋 PLA/EuTPI ブレンドの靱性と耐衝撃性の比較

TBC は動的架橋による破断伸びの低下による影響から靱性の向上には至らなかったが、耐衝撃性の向上には極めて効果的であった。これは可塑剤添加により PLA の分子鎖の可動性が高まり、動的架橋によるネットワーク形成の影響も相まった効果と推測される。動的架橋系における耐衝撃性の顕著な向上に関する詳細なメカニズム解明は今後も継続し、高性能耐衝撃性材料としての可能性を見極める。

これらの結果を踏まえ、PLA/EuTPI ブレンドにおける可塑剤 (TBC) の効果を確認するために、動的架橋を行わない単純ブレンド系サンプルを調製し、物性評価を行った (表 2-13)。

図 2-18 に可塑剤添加 PLA/EuTPI ブレンドの機械的特性を示す。可塑剤の添加量に伴い、最大応力が低下し、破断伸びは 10%の時に最大となった。この結果から靱性も 10%の時に最大となり、15%添加では減少した (表 2-14)。ヤング率は 5%添加で増大したが、その後は減少した。

表 2-13 PLA/EuTPI/可塑剤ブレンドの合成処方

Sample	PLA (g)	EuTPI (g)	TBC (g)
0%	36.0	4.0	-
5%	34.2	3.8	2.0
10%	32.4	3.6	4.0
15%	30.6	3.4	6.0

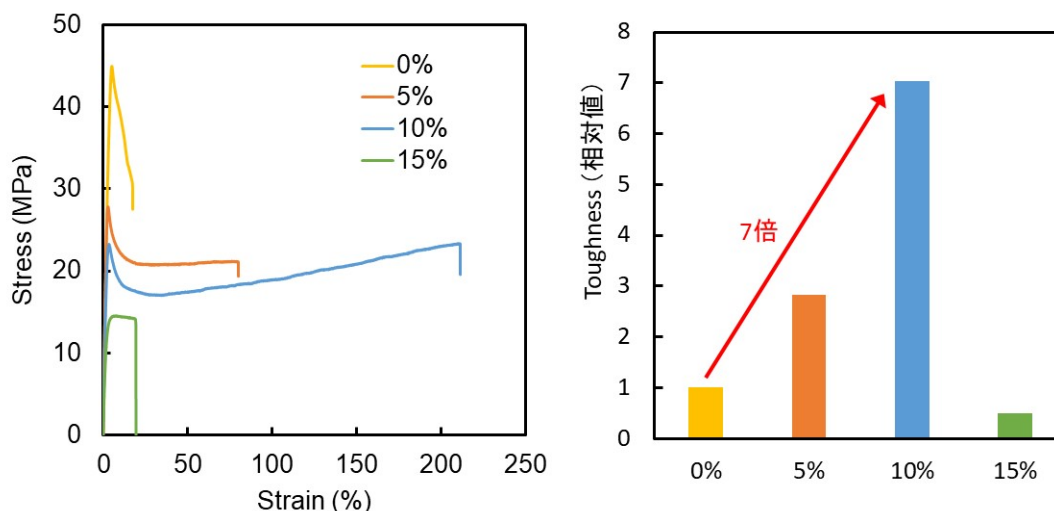


図 2-18 可塑剤添加による PLA/EuTPI ブレンドの機械的特性に及ぼす影響

表 2-14 PLA/EuTPI/可塑剤ブレンドの機械的特性

Sample	Maximum stress (MPa)	Strain (%)	Toughness (MJ/m ³)	Young's modulus (GPa)
0%	42.9 ± 0.7	18.2 ± 1.4	6.0 ± 0.4	1.46 ± 0.05
5%	29.7 ± 1.0	74.7 ± 5.1	17.0 ± 0.6	1.51 ± 0.02
10%	24.5 ± 0.9	207.3 ± 15.3	42.2 ± 4.0	1.28 ± 0.02
15%	15.6 ± 0.6	21.0 ± 1.8	3.0 ± 0.3	0.78 ± 0.01

図 2-19 に可塑剤添加による耐衝撃性に及ぼす影響を示す。10%添加までは耐衝撃性はほとんど変わらないが、15%添加で大幅に向上し、ABS 樹脂の 2 倍以上の耐衝撃性を示した (表 2-15)。この結果から TBC は PLA/EuTPI ブレンドの耐衝撃性向上用添加剤として有用であるが、15%添加が必要であることがわかった。

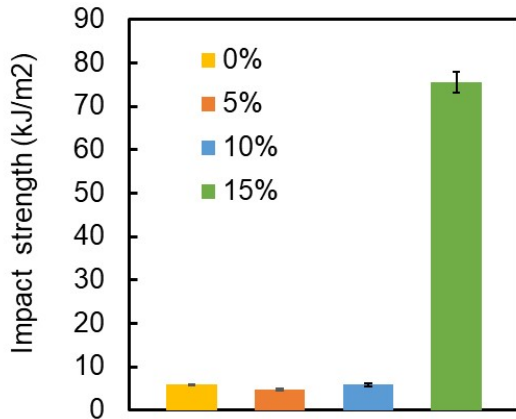


図 2-19 可塑剤添加による PLA/EuTPI ブレンドの耐衝撃性に及ぼす影響

表 2-15 可塑剤添加 PLA/EuTPI ブレンドの耐衝撃性

Sample	Impact strength (kJ/m²)
0%	5.8 ± 0.2
5%	4.7 ± 0.3
10%	5.8 ± 0.3
15%	75.4 ± 2.4

可塑剤添加 PLA/EuTPI ブレンドの熱的性質を評価した。図 2-20 に DSC チャートを示す。添加量の増大に伴い、ガラス転移温度、結晶化温度、融点の減少が見られた (表 2-16)。結晶化ピークは小さくなり、ガラス転移温度のピークも不明確になった。また、ガラス転移温度の低下は PLA/TBC より顕著であった。15%添加で PLA 単独では 27.9℃であったが、PLA/EuTPI ブレンドでは 17.2℃であった。EuTPI が添加されていることから PLA に対する効果はより大きく、EuTPI と TBC の添加の相乗効果と考えられる。

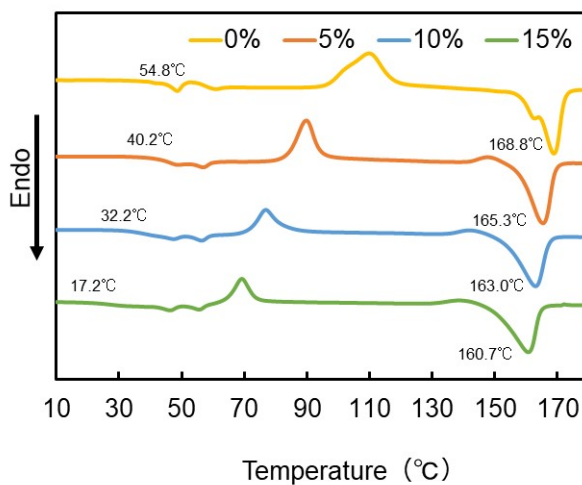


図 2-20 可塑剤添加 PLA/EuTPI ブレンドの DSC チャート

表 2-16 可塑剤添加 PLA/EuTPI ブレンドの熱的性質

wt%	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)
neat	54.8	109.8	168.8
5	40.2	89.8	165.3
10	32.1	76.9	163.0
15	17.2	69.2	160.7

図 2-21 に可塑剤添加 PLA/EuTPI ブレンドの凍結破断面の SEM 写真を示す。SEM 観察からブレンド系における可塑剤添加によるモルフォロジーの顕著な変化は見られなかった。いずれも EuTPI が相分離している様子が観察され、動的架橋を伴わない場合には相溶性が向上しないと考えられる。そのため、耐衝撃性の向上は分子レベルでの相互作用によると推測される。

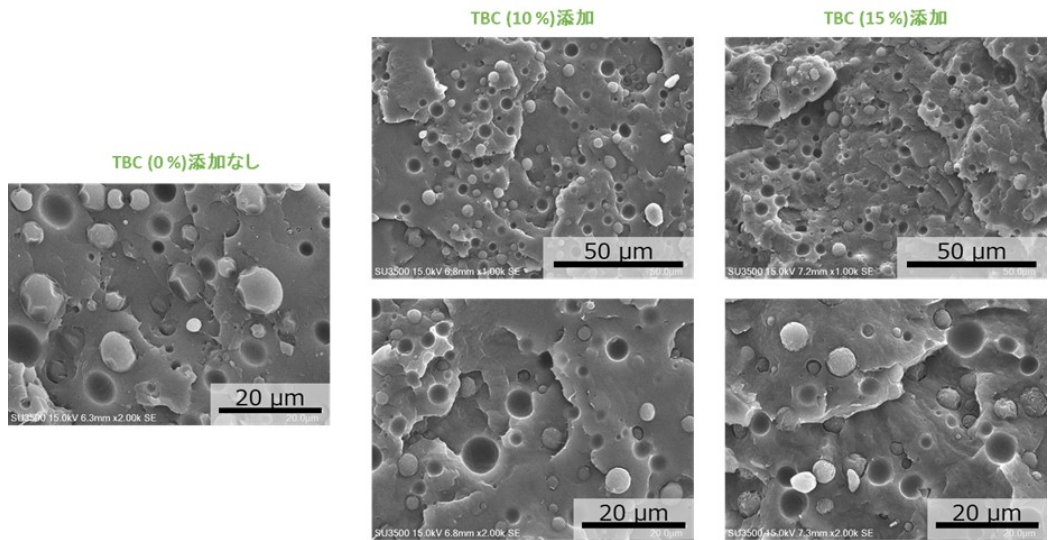


図 2-21 可塑剤添加 PLA/EuTPI ブレンドの SEM 写真（凍結破断面）

これらの結果を踏まえ、動的架橋 PLA/EuTPI ブレンドにおける可塑剤の添加量の影響を調べた。表 2-17 に作製したサンプルの合成処方を示す。PLA と EuTPI の混合比率を 90:10 とし、樹脂と TBC の割合を 95:5、90:10、85:15 とした。

表 2-17 動的架橋 PLA/EuTPI/可塑剤ブレンドの合成処方

Sample	PLA (g)	EuTPI (g)	TBC (g)	Luperox (g)	Irganox(g)
0%	36.00	4.00	-	0.50	0.15
5%	34.20	3.80	2.00	0.50	0.15
10%	32.40	3.60	4.00	0.50	0.15
15%	30.60	3.40	6.00	0.50	0.15

TBC の添加量を変えた動的架橋 PLA/EuTPI ブレンドの機械的特性を評価した (図 2-22)。可塑剤の添加により最大応力とヤング率は減少したが、破断伸びは向上した (表 2-18)。しかし、動的架橋を行わなかった場合と比較して、破断伸びの大幅な増大は見られなかった。特に 10% 添加における破断伸びの低下は顕著であった。

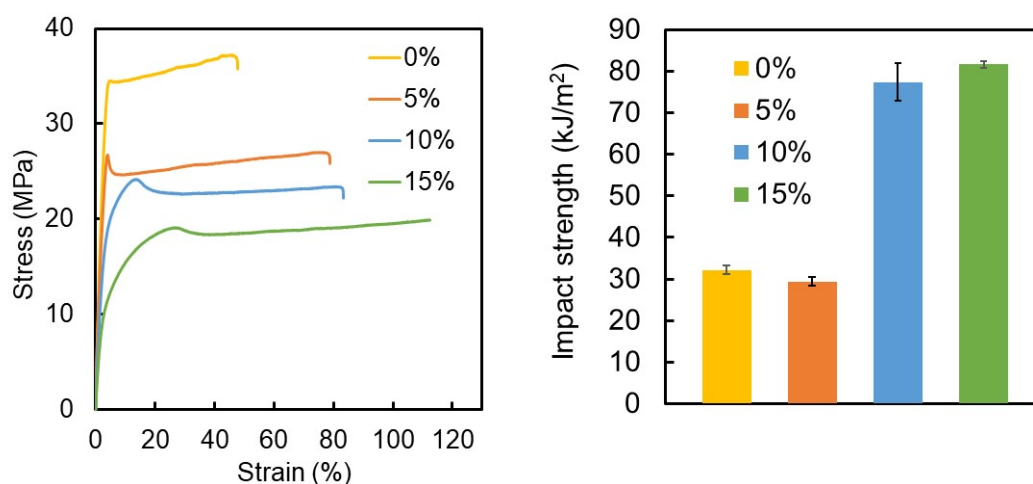


図 2-22 動的架橋 PLA/EuTPI/可塑剤ブレンドの機械的特性と耐衝撃性

表 2-18 動的架橋 PLA/EuTPI/可塑剤ブレンドの機械的特性

Sample	Maximum stress (MPa)	Strain (%)	Toughness (MJ/m³)	Young's modulus (GPa)
0%	37.5 ± 0.3	46.6 ± 1.2	16.3 ± 0.4	1.43 ± 0.04
5%	28.9 ± 1.1	72.7 ± 8.5	19.5 ± 2.2	1.35 ± 0.02
10%	24.6 ± 0.7	78.6 ± 5.9	17.7 ± 1.0	0.88 ± 0.02
15%	21.3 ± 0.8	107.4 ± 21.0	21.5 ± 4.6	0.61 ± 0.01

耐衝撃性については、10% 添加で 70kJ/m² を超えた (表 2-19)。動的架橋を伴わない単純ブレンド系では、耐衝撃性を大幅に向上させるために 15% の添加が必要であったが、動的架橋を併用することで少ない添加量で耐衝撃性が向上した。可塑剤添加 10% と 15% では、15% のほうがわずかに高かった。

表 2-19 動的架橋 PLA/EuTPI/可塑剤ブレンドの耐衝撃性

Sample	Impact strength (kJ/m²)
0%	32.2 ± 1.0
5%	29.4 ± 1.0
10%	77.3 ± 4.6
15%	81.7 ± 0.9

これらの結果を踏まえ、EuTPI 以外のエラストマーの添加による PLA の物性改善において、TBC の添加効果を調べた（図 2-23）。靱性については、EuTPI ブレンドでは可塑剤を添加した単純ブレンドが最も高く、動的架橋と可塑剤添加の併用では低下した（表 2-20）。一方、CPI と SB のブレンドでは動的架橋と可塑剤添加の併用で最も高く、CPI ブレンドでは比較的高い靱性を示した。CPI は EuTPI と同じくバイオベースポリマーであり、安価であることから、物性と価格の両立の観点から優れた添加成分と考えられる。一方、SB ブレンドでは物性があまり向上せず、添加成分として適切でないことが確認された。

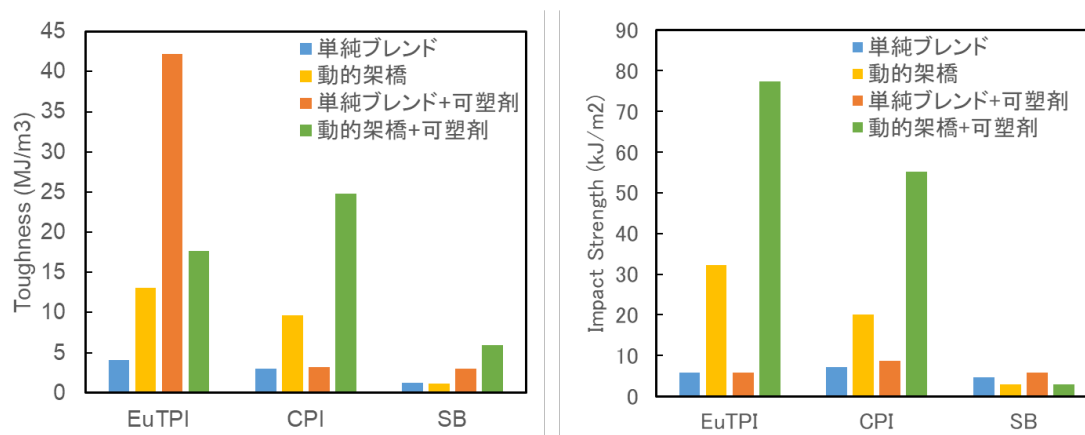


図 2-23 各エラストマーによる動的架橋 PLA ブレンドの靱性（左）と耐衝撃性（右）への影響

表 2-20 エラストマーの種類による動的架橋 PLA ブレンドの機械的性質

Elastomer	Sample	Toughness (MJ/m³)	Impact strength (kJ/m²)
EuTPI	単純ブレンド	4.1 ± 0.1	5.8 ± 0.2
	動的架橋	13.0 ± 0.3	32.2 ± 1.0
	単純ブレンド+可塑剤	42.2 ± 4.0	5.8 ± 0.3
	動的架橋+可塑剤	17.7 ± 1.0	77.3 ± 4.7
CPI	単純ブレンド	3.0 ± 0.6	7.1 ± 0.1
	動的架橋	9.7 ± 0.6	20.0 ± 0.7
	単純ブレンド+可塑剤	3.2 ± 0.5	8.7 ± 0.6
	動的架橋+可塑剤	24.8 ± 1.2	55.3 ± 3.4
SB	単純ブレンド	1.2 ± 0.1	4.6 ± 0.3
	動的架橋	1.1 ± 0.1	3.0 ± 0.2
	単純ブレンド+可塑剤	3.0 ± 0.2	5.9 ± 0.1
	動的架橋+可塑剤	6.0 ± 1.0	2.9 ± 0.1

耐衝撃性については、EuTPI ブレンドと CPI ブレンドにおいて動的架橋により物性が大幅に向上し、可塑剤添加によりさらに増大した。可塑剤を添加した動的架橋 PLA/CPI ブレンドの耐衝撃性は EuTPI ブレンドには劣ったが、ABS 樹脂を凌駕する耐衝撃性を示し、PLA の物性を向上させる安価かつバイオベースポリマーとして CPI ブレンドは意義のある結果と思われる。一方、SB ブレンドについては、動的架橋と可塑剤添加の併用の効果は見られなかった。

可塑剤についても TBC 以外のクエン酸誘導体を新たに検討した。TBC の水酸基がアセチル化された ATBC を用い、動的架橋 PLA/EuTPI ブレンドへの添加効果を調べた。サンプルの合成処方を表 2-21、ブレンドの物性評価結果を図 2-24 に示す。

表 2-21 異なる可塑剤を用いる動的架橋 PLA/EuTPI ブレンドの合成処方

Sample	PLA (g)	EuTPI (g)	TBC (g)	TBC (g)	Luperox101 (g)	Irganox 1520L (g)
PLA/EuTPI_1.25	36	4	-	-	0.50	0.15
PLA/EuTPI/TBC	32	4	4	-	-	-
PLA/EuTPI/TBC_1.25	32	4	4	-	0.50	0.15
PLA/EuTPI/ATBC	32	4	-	4	-	-
PLA/EuTPI/ATBC_1.25	32	4	-	4	0.50	0.15

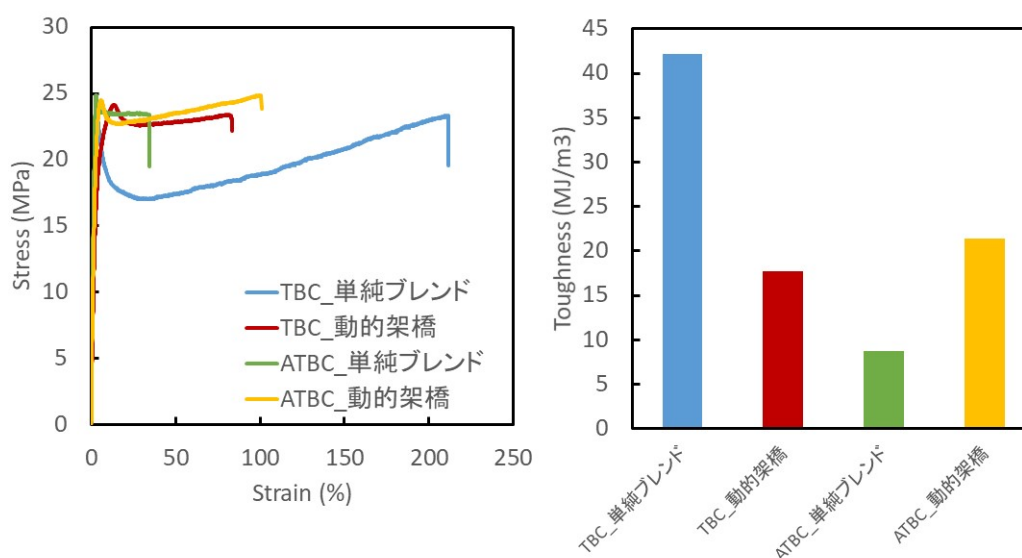


図 2-24 異なる可塑剤を用いる動的架橋 PLA/EuTPI ブレンドの機械的特性と靱性

TBC 添加と異なり、単純ブレンドにおける ATBC の添加効果は小さく、靱性は大幅に低下した。TBC 添加では動的架橋により破断伸びが低下したが、ATBC 添加では動的架橋により破断伸びが大きくなり、その結果として靱性が向上した。しかし、TBC 単純ブレンドには及ばなかった。

ATBC を添加した PLA/EuTPI ブレンドの耐衝撃性については、動的架橋を併用することで高い耐衝撃性を有するサンプルが得られた。しかし、TBC 添加に比して効果は低く、TBC を添加した動的架橋 PLA/EuTPI ブレンドが最も優れた耐衝撃性を示した。

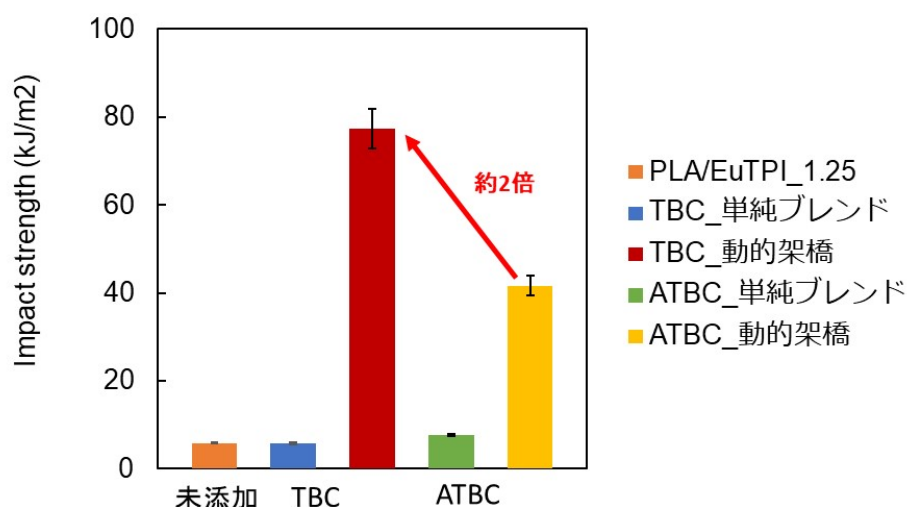


図 2-25 異なる可塑剤を用いる動的架橋 PLA/EuTPI ブレンドの耐衝撃性

以上の結果から、オールバイオマスプラスチックからなる耐衝撃性材料の開発において、PLA/EuTPI ブレンドに動的架橋を施すことの重要性が確認できた。動的架橋により耐衝撃性が ABS 樹脂と同等レベルとなり、EuTPI のブレンド比率も 10%と比較的低くても優れた物性が発現した。将来的なマテリアルリサイクルに向けて、射出成形の繰返しを試みたところ、耐衝撃性の低下は見られるものの繰返し成形が可能であった。これは動的架橋における架橋構造の割合が多くないために PLA/EuTPI ブレンドの熱可塑性が維持され、一方で架橋構造の導入により機械的特性が向上したことにより繰返し成形に対する耐性が発現したと考えられる。

また、PLA の可塑剤である TBC を PLA/EuTPI ブレンドの添加することで ABS 樹脂に匹敵する耐衝撃性を示し、動的架橋を併用することで ABS 樹脂の 2 倍以上の耐衝撃性を獲得した。さらに EuTPI より安価なバイオエラストマーである CPI の添加によっても ABS 樹脂より優れる耐衝撃性を示すオールバイオマスプラの創製に成功した。

2-2 実機向けモデル製品製作

2-2-1 前書き

オールバイオマス由来の PLA/EuTPI ブレンドの開発は、これまでに PLA/EuTPI の単純ブレンドと PLA/EuTPI 動的架橋ブレンドなどの 2 系統を検討してきた。前者は、PLA に添加する EuTPI を 3wt%以下し、架橋反応を伴わない物理的なブレンド方法である。高価な EuTPI を少量添加且つシンプルな方法で PLA の脆性が改善したため、Low-cost な PLA 改質方法として確立した。一方、後者の動的架橋ブレンドは、PLA/EuTPI のブレンド過程にラジカル発生剤を加える方法で、架橋反応を伴ったブレンドである。PLA/EuTPI の成分間反応を含めた架橋反応は、PLA の耐衝撃性を大幅に向上させた。動的架橋ブレンド法のプロセスは複雑になるが、優れた機械的物性が得られるため、PLA 改質のもう一つの手法として確立した。

単純ブレンド法の実機向け連続混練は過去の開発で概ね実用水準に達した。一方、動的架橋ブレンドの実機向け連続プロセス開発は昨年度から継続しており、これまでの開発結果に基づき、樹脂組成を PLA/EuTPI=90/10(wt/wt)とした。混練型二軸押出機を主要設備として検討した結果、動的架橋ブレンドの連続プロセスを以下の二段階プロセスにした。

第一段階：架橋前の予備混練

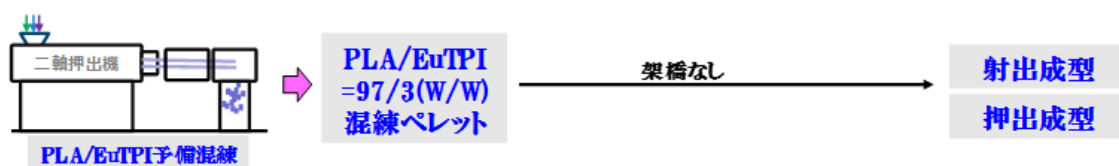
第二段階：連続動的架橋混練

第一段階の予備混練は、架橋反応を伴わない物理混練であり、単純ブレンド法に類似したものである。ただし、単純ブレンド法の連続混練では、組成が PLA/EuTPI=97/3 (wt/wt)であったのに対して、動的架橋法の樹脂組成は PLA/EuTPI=90/10 (wt/wt)である。EuTPI の配合量増加に従い、マイクロ相分離構造の形成が難しくなるため、単純ブレンド法の連続プロセスはそのまま適用できない。そのため、今年度は二軸押出機のスクリー構成や回転数、混練時間(回数)など諸条件の最適化を行い、動的架橋ブレンドの連続プロセスにおける第一段階の予備混練条件の検討を行った。その結果、動的架橋に用いる樹脂組成の PLA/EuTPI=90/10(wt/wt)において、分散相サイズ 5 μ m 以下のマイクロ相分離構造を有する PLA/EuTPI ブレンド可能な予備混練条件を確立することができた。

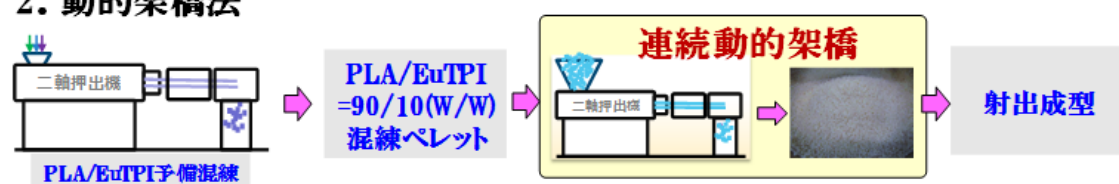
第二段階の連続動的架橋混練では、第一段階の予備混練で得られた PLA/EuTPI ブレンドを用いて、架橋開始剤と同時に二軸押出機にフィードし、「固体輸送ゾーン」、「熔融ゾーン」、「混練ゾーン」、「計量ゾーン」を通過しながら、架橋反応を伴って連続的に混練を行う。これまでに二種類のポリ乳酸樹脂と 3 種類の架橋開始剤を用いて検討した結果、バッチ実験と同じく、連続混練プロセスにおいても二相界面の結合状況が大幅に改善された PLA/EuTPI 動的架橋ブレンドを得ることができた。得られた PLA/EuTPI 動的架橋ブレンドペレットの靱性は PLA 単体から 10 倍以上に向上し、基準の ABS 樹脂を上回った。不均一架橋などの課題は残っているが、PLA/EuTPI 動的架橋ブレンドの連続プロセスを実現し、実機向け連続プロセス試験として有益な結果を得ている。

今回、これまでの連続混練プロセスを活用し、工程条件のさらなる最適化をした上、単純ブレンド法、動的架橋法、マスターバッチ法など 3 手法でモデル製品を試作した(図 2-26)。

1. 単純ブレンド法



2. 動的架橋法



3. マスターバッチ法

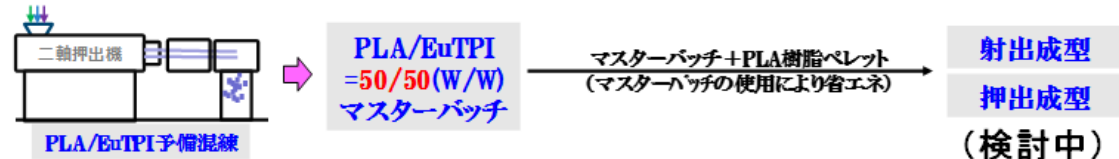


図 2-26 PLA/EuTPI ブレンドからなるモデル製品の作製方法

図 2-26 に示した「1. 単純ブレンド法」では、PLA/EuTPI=97/3 (wt/wt) の配合比で、高コストな EuTPI 成分の使用量を低減した。さらに、難分散成分である EuTPI を少量配合することで、二軸押出機を用いた高速連続混練が可能となり、相対的に Low-cost な PLA/EuTPI ブレンド製品ができる。

一方、「2. 動的架橋法」は、これまでに小スケールのラボ試験から、二軸押出機を用いた実機レベルの連続プロセスまで実証された方法であり、高性能 PLA/EuTPI 動的架橋ブレンドからなるモデル製品は製作できると期待される。

「3. マスターバッチ法」はまだ開発中であるが、EuTPI を高い比率 (PLA/EuTPI=50/50 (wt/wt)) で PLA と混練し、マスターバッチを製作した。今後は得られたマスターバッチを用いて、PLA の射出成型もしくは押出成形の際、PLA ペレットと同時に成型機にフィードする。成型の熔融・混合過程を利用して、PLA/EuTPI ブレンドのミクロ相分離構造を形成させる。マスターバッチ法では、予備混練の必要がなくなり作業量は大幅に減るため、

PLA/EuTPI ブレンド製品の省エネと繋がる。また、マスターバッチがあれば、ポリマー混練装置及び PLA/EuTPI 混練のノウハウを持っていない一般のプラスチック成型メーカーでも、PLA/EuTPI ブレンドからなる製品を製作することは可能となり、PLA/EuTPI ブレンドの用途拡大へと繋がる。

尚、モデル製品の試作においては、開発品の早期実用化を鑑み、採用基準の厳しい車両関連や大型家電関連でなく、採用基準が比較的厳しくない耐衝撃性プラスチック製品群から家具部品、小型エンジン用コアカバー、電動ドライバー本体ケースを選択した。

2-2-2 単純ブレンド法

2-2-2-1 単純ブレンド法によるモデル製品作製プロセス

前述のように、単純ブレンド法は、低いコストで PLA の一定の改質効果が得られるため、モデル製品作製方法の一つにした。製品成型までのプロセスは図 2-27 に示した通りで、PLA/EuTPI の連続混練工程とペレット化工程、並びに射出成型工程など 3 つの工程からなる。各工程の詳細は次の小節で記述する。

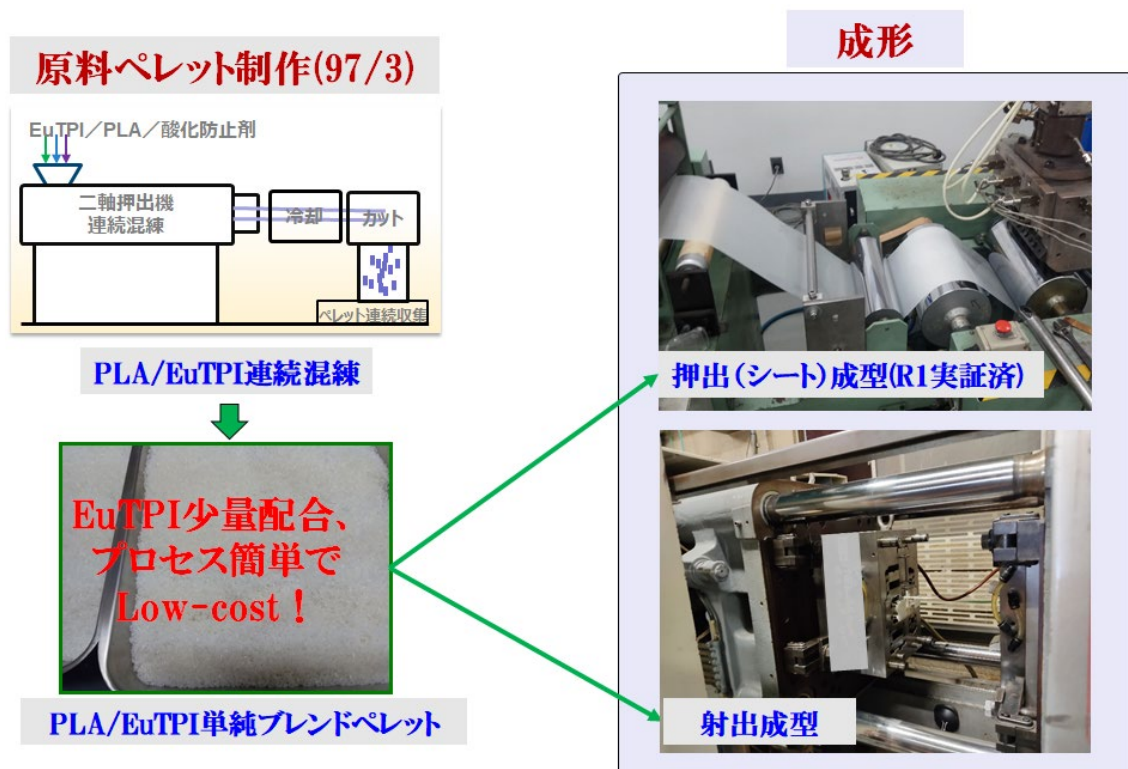
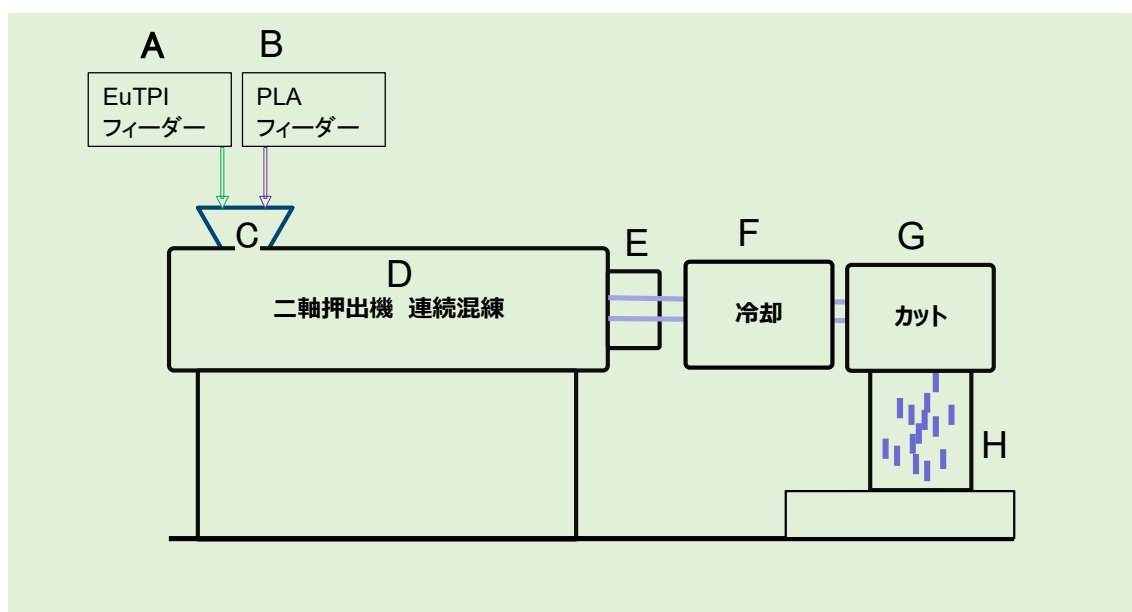


図 2-27 単純ブレンド法によるモデル製品作製プロセス

2-2-2-2 単純ブレンド法の製造設備と製造ライン

単純ブレンド法により PLA/EuTPI ブレンドの混練とペレット作製は、図 2-28 の設備からなるミニ製造ラインで連続的に作製した。令和 1 年度では PLA/EuTPI ブレンドの連続混練を実現したが、今年度は将来的な量産技術を念頭に置き、製造におけるエンジニアリングの観点からさらに検討を続けた。メイン設備は L/D=41 の混練型二軸押出機で、試験段階なので $\Phi 25$ 口径で小型機種を使用した。製造ラインは、メイン設備のほか、各成分のフィーダー、ストランドを形成させる装置としてのダイス、ストランドを冷却する装置、ストランドからペレットにカットするペレタイザー、および最終的ペレットを集める収集装置などで構成されており、合計 8 つのユニット装置からなるミニ製造ラインである。



A : EuTPI 仕込み用スクリーフィーダー

B : PLA 仕込み用スクリーフィーダー

C : 二軸押し出し機の原料入口

D : 二軸押し出し機本体 : $\phi 25\text{mm}$ 同方向回転二軸混練押し出し機、L/D=41

E : ストランド形成するためのダイス

F : 冷却装置 (空冷コンベア)

G : ペレタイザー

H : ペレット収集装置

図 2-28 単純ブレンド法 PLA/EuTPI ブレンドのミニ製造ライン

図 2-29～図 2-30、図 2-32～図 2-35 は各ユニット装置の実物写真である。PLA 仕込み用と EuTPI 仕込み用の二つのフィーダーはいずれも重量式スクリーフィーダーである。フィード速度を設定すれば、フィーダーのスクリー回転数が自動制御され、一定のフィード速度で連続的に自動フィードが行われる。単純ブレンド法の場合、PLA/EuTPI =

97/3(wt/wt)の組成を保持するように、Aは90g/hr、Bは2910g/hrの速度で連続的にフィードされる。また、粉末状酸化防止剤の場合、粉末状 EuTPI とドライブレンドしてから、EuTPI とともにフィードされる。液状酸化防止剤の場合、大型プラスチック容器内に所定量の PLA 樹脂ペレットと液状酸化防止剤を入れて密閉し、シェーカーに乗せて振とうをかけた。これにより、液状酸化防止剤が PLA 樹脂ペレットの表面に均一に付着し、PLA 樹脂ペレットとともにフィードされる。実機向けの連続プロセスでは、長時間安定した正確な計量が必要だが、使用した汎用レベルの自動連続フィード装置においても、長時間安定計量が実行された。

樹脂原料がフィーダーから押し出し機の原料入口（図 2-30）を經由して、押し出し機内に入る。押出機原料の導入部はラップ状になっていて、粉末 EuTPI と PLA 樹脂ペレットはスクリーフィーダーから、導入部に落下して押出機本体内のシリンダーに入る。しかし、導入部で、粉末 EuTPI のブリッジ現象が発生すれば、EuTPI が連続的にフィードされず、PLA/EuTPI の仕込み比が変動するため、PLA/EuTPI ブレンドの連続作製はできなくなる。入口での EuTPI のブリッジ現象を防ぐために、B の PLA 仕込み用スクリーフィーダーを高所に設置した（図 2-29）。高所から落下する PLA 樹脂ペレットの衝撃力を利用して、導入部での EuTPI のブリッジ現象を防ぐことができ、PLA/EuTPI ブレンドの実機向け連続試験は順調に実行された。

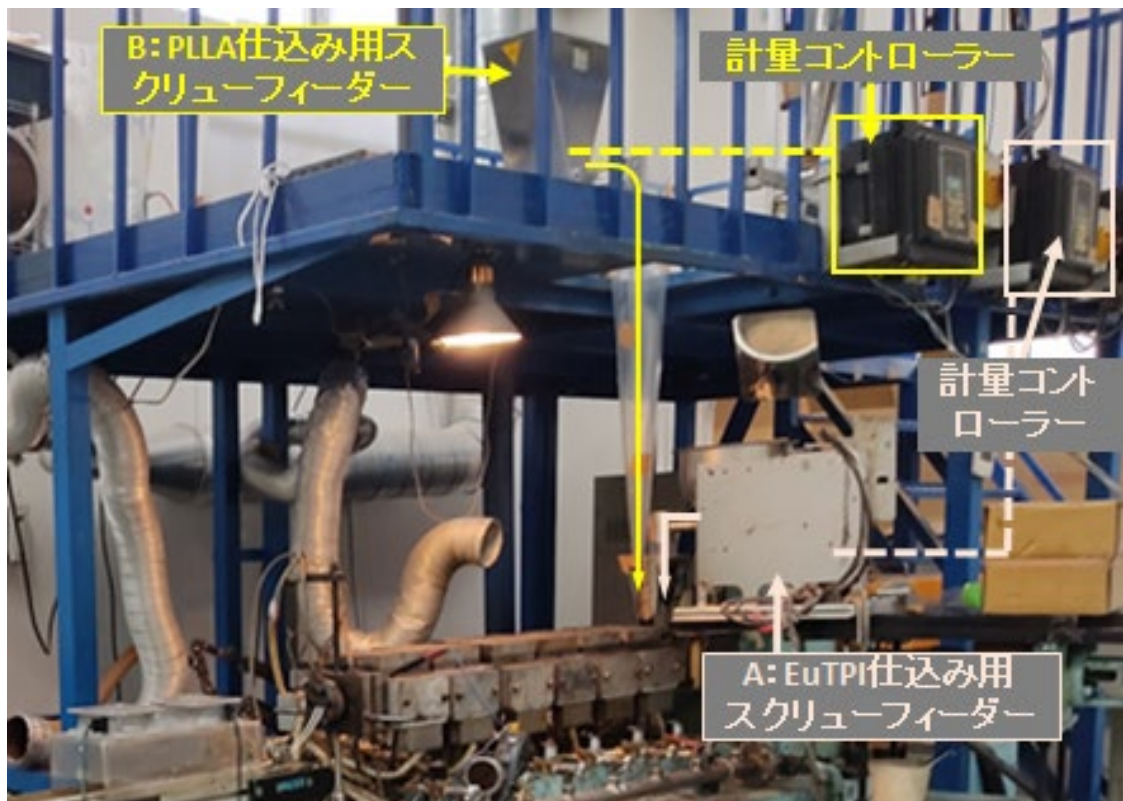


図 2-29 原料仕込み用スクリーフィーダー

A : EuTPI 仕込み用スクリーフィーダー B : PLA 仕込み用スクリーフィーダー

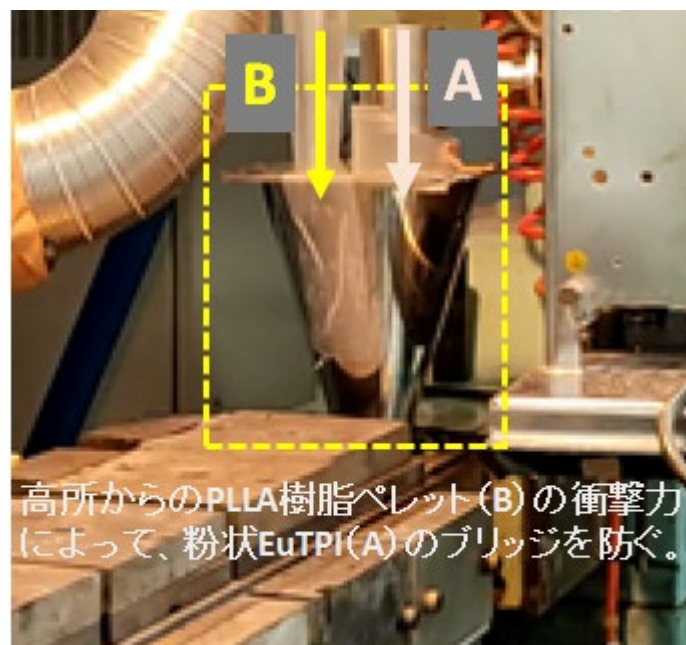


図 2-30 二軸押し出し機の原料入口

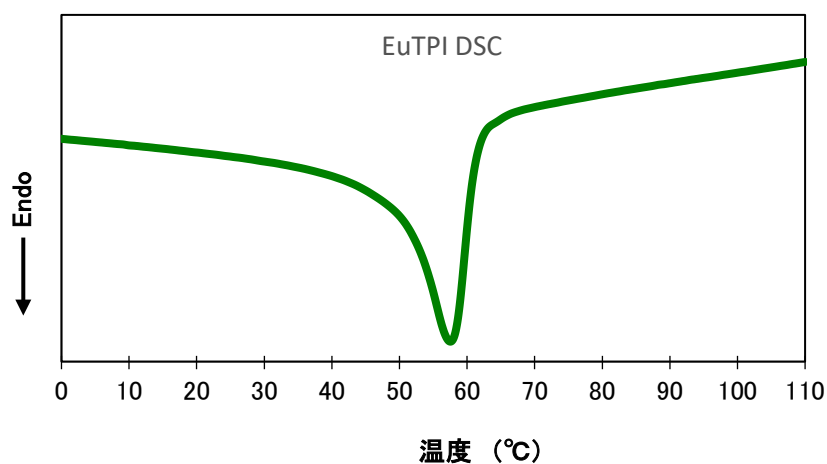


図 2-31 EuTPI の熱物性 (DSC 測定結果)

PLA 樹脂ペレットと EuTPI 粉体は二軸押出機の原料入口から機内に入るが、まず固体輸送ゾーンのスクリーンの回転によって、次の熔融ゾーンへ運ばれる。EuTPI の熱物性は図 2-31 に示したグラフのように、約 50°C から熔融し始めるため、50°C を超える環境においては、短時間でも EuTPI 粉体表面の摩擦係数は急激に変化する。摩擦係数の急激な増大によって、EuTPI はスクリーンの表面に付着して前進せず、フィードや固体輸送が困難になる。

そのため、固体輸送ゾーンの過剰な温度上昇を防ぐ必要がある。図 2-32 に示したように、ツインスクリーモード図に点線で囲まれた部分は固体輸送ゾーンであるが、熔融ゾーンからの熱伝導のため、十分な冷却が必要である。現行装置はジャケット冷却方式であるが、より効果的な冷却方式は、固体輸送ゾーンのスクリーまで冷却することが最善策と思われる。しかしながら、固体輸送ゾーンのトラブルが殆ど発生していないため、ジャケット方式でも EuTPI の固体輸送に必要な冷却効果を十分に満たしていると推定できる。本格的な量産設備では、熔融ゾーンのヒーターパワーは現在の装置よりはるかに大きいものになるが、本委託業務で得られた知見を量産設備の設計にも活用できると考える。

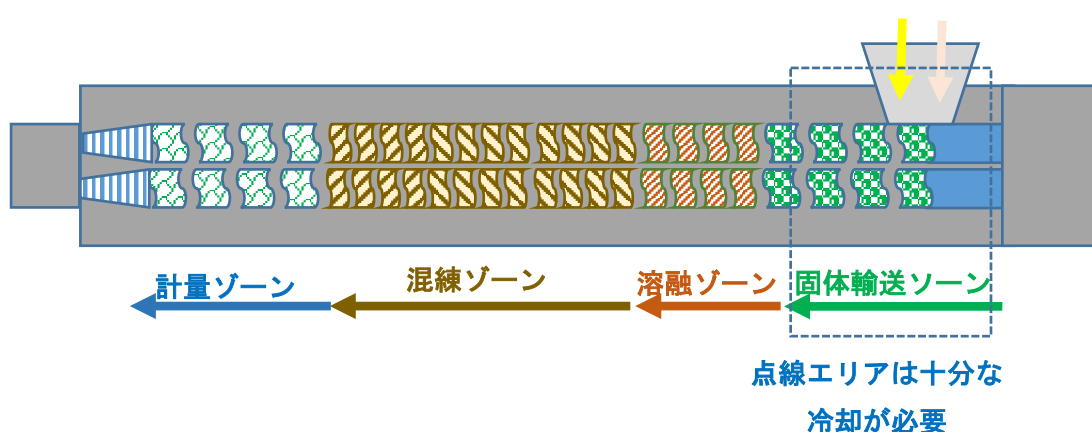


図 2-32 二軸押出機

上：二軸押出機本体写真 下：ツインスクリーモード図

図 2-32 下部のツインスクリーの模式図に示した通り、原料樹脂は熔融ゾーンで外部ヒーターの熱とせん断由来の摩擦熱で熔融する。熔融ゾーンに関して、熔融ゾーンで使用

するスクリーンの長さを必要最小限にした。そうすることで、PLA/EuTPI のブレンドに寄与する混練ゾーンの長さを大きく取れるスクリー構成を組むことができた。混練ゾーンがこのプロセスで最も重要なエリアになる。熔融状態にある PLA と EuTPI はスクリー上のニーディングユニットから強力なせん断を受けて、複雑な流動状態となる。EuTPI 粒子は、スクリーのせん断力によって破断されることで mm 単位の粒径から、最終的には数 μm サイズになって PLA 相に分散される。当然ながら、混練ゾーンのユニット構造は混練効果を左右する。本委託業務で用いた混練ゾーンのユニット構造は、せん断力と流動形態の両方を考慮したもので、スクリー $L/D=41$ という汎用設備のスペックであっても、良好な混練効果を得た。今後の本格量産設備では、 L/D を上げることによって、製造能力をアップさせる余地は十分にあると予想される。

ポリマー熔融体は混練ゾーンで激しい流動とせん断を受けて、そのまま計量ゾーンに入る。ダイスから安定したストランドが出るようにするために、計量ゾーンは一定の長さが要求される。今回、本委託業務では計量ゾーンの長さの最適化はこれまでの経験値より設定した。その結果、単純ブレンドの混練試験では安定したストランドと良好な表面状態のペレットを作製することが出来た。ただし、後述の動的架橋法混練において、一部の試作では、ダイスの目ヤニや脈動などが観察された。量産機の計量ゾーンを設計する際、今年度の結果を参考し、シミュレーション技術を利用すれば実機設備設計は可能である。

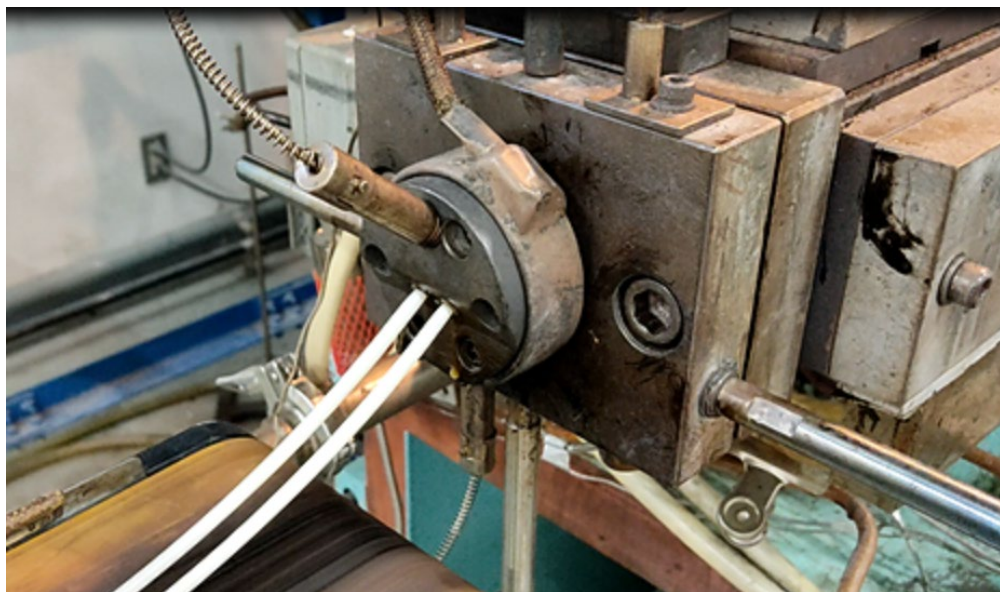


図 2-33 ダイス

図 2-33 と図 2-34 はダイス及び冷却装置の実物写真である。PLA/EuTPI のマイクロ相分離形成はほぼ混練ゾーンで決められるが、ペレットの外観は前述の計量ゾーン、ダイス、冷却装置並びにペレタイザーにも影響される。良質なペレットを得るために、適切なダイス形状と温度設定は不可欠である。本委託業務ではダイスに対して既存品を利用して、温度条件は経験値に基づき微調整を行ない、最終的に単純ブレンド法では概ね外観良好なペレットが作製できた。



図 2-34 冷却装置（空冷コンベア）



図 2-35 ペレタイザーとペレット収集装置

ストランドの冷却方式について、従来は水冷方式で行っており、ストランドの冷却効果は良好で、ペレット化は非常に順調であった。一方で、PLA 樹脂の吸湿性から、PLA/EuTPI ブレンドペレットは次の成型工程に使用される前に、十分な脱水乾燥を行う必要があった。そのため、省エネと工程削減の観点から、今年度は空冷方式を試みた。メイン装置の空冷コンベアにスポットクーラーを増設することにより、ストランドは十分に冷却され、外観良好なペレットが得られた。空冷法で作製したペレットも念のため脱水乾燥を行ったが、低温で短時間の真空乾燥にすることが出来た。

2-2-2-3 単純ブレンド法 PLA/EuTPI 原料ペレットの作製

前述の設備からなるミニ製造ラインを用いて、単純ブレンド法モデル製品の原料ペレット作製を行った。詳細条件は以下の通りである。

A)原料条件

PLA：ユニチカ（株）製 TE-2000

密度：1.25g/cm³

ポリ乳酸含有量：99.5wt%

MFR：10～15g/10min（190℃×21.2N）

推奨成型温度：180～220℃

EuTPI：日立造船（株）製

純度：>99wt%

Mw：約 100 万

粒径：<2mm

酸化防止剤：Irganox 1010

配合組成：PLA/EuTPI/Irganox 1010=97/3/0.3(wt/wt/wt)

B)前処理

PLA 使用前乾燥：100℃熱風×10hr 以上

酸化防止剤の予備混合：所定量の Irganox 1010 と粉末 EuTPI をポリ袋に入れてドライブレンドした。

C)装置詳細

二軸押出機：（株）パーカーコーポレーション製 HK-250D（Φ25mm L/D=41）

EuTPI 用フィーダー：K・ترون社製 K-CL-24-KT20 二軸スクリーフィーダー

PLA 用フィーダー：K・ترون社製 K-CL-24-KQX4 単軸スクリーフィーダー

二軸押出機スクリー回転数：400rpm

ダイス：Φ3mm×2 穴

ストランド冷却：空冷コンベア＋スポットクーラー

D)温度条件

表 2-22 シリンダー温度設定値

ヒーター 番号	⑧	⑦⑥	⑤④	③	②	①
ゾーン	ダイス	計量 ゾーン	混練 ゾーン	溶融 ゾーン		固体輸送 ゾーン
設定値	170℃	165℃	150℃	155℃	170℃	水冷

E)連続混練-押出の結果

表 2-22 に二軸押出機各ゾーンの温度設定値を示した。設定温度は 150～170℃であるが、スクリーアの激しいせん断由来の摩擦熱で PLA/EuTPI の熔融状態は良好であった。また、図 2-36 に示したトルク値は混練スタートから完了までの変動幅は約±5Nm の範囲内にあり、4 時間にわたる連続混練押出は安定であった。作製した PLA/EuTPI ブレンドペレットの外観も良好であった。

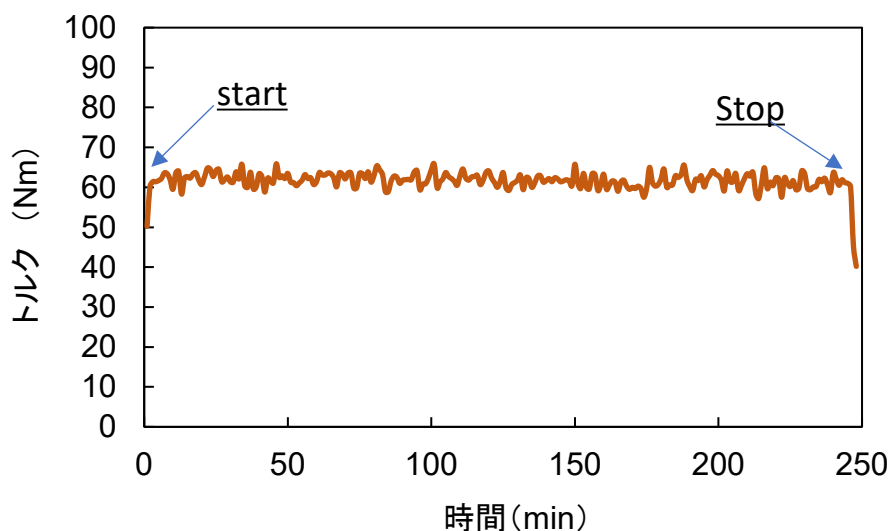


図 2-36 単純ブレンド法 PLA/EuTPI ブレンドペレットの連続混練におけるトルク値

図 2-37 は前述の二軸押出機を用いて、連続混練により作製した PLA/EuTPI ブレンドペレットの断面 SEM 写真である。写真から、分散相の EuTPI のドメインサイズは概ね 2 μ m 以下であり、連続相の PLA に均一に分散されていることが分かる。単純ブレンドモデル製品の原料として、設計通りに、良好なミクロ相分離構造を有する PLA/EuTPI ブレンドの作製ができた。

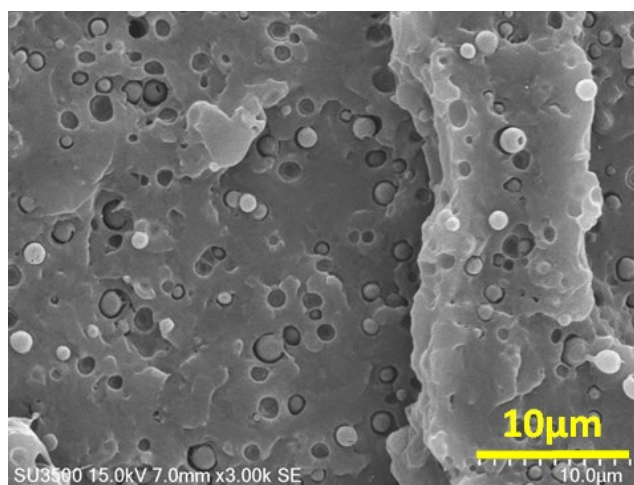


図 2-37 PLA/EuTPI=97/3 ブレンドペレットの断面 SEM 写真

2-2-2-4 単純ブレンド法モデル製品の射出成型

前述の二軸押出機連続混練で得られた PLA/EuTPI ブレンドのペレットを用いて、表 2-23 の条件に従い、射出成型で 3 つのモデル製品とリファレンス製品（PLA 単体、ABS）、合計 9 つの製品を作製した。モデル製品およびリファレンス製品の外観写真を図 2-38、図 2-39 と図 2-40 に示す。PLA/EuTPI ブレンドは PLA 単体と同様の条件で成型を行った。樹脂の流動性・成型難易度を反映する成型品外観と目視収縮率においては、PLA/EuTPI ブレンドはリファレンスの PLA や ABS 樹脂と同等の優れた流動性と成型性を有する。No. 1～No. 3 の成型機の機能制限で、射出成型における消費電力の計測はできなかったが、それ以外の成型品の電力消費量を計測した。No. 4 の消費電力は PLA 単体の No. 5 を若干上回るものの、No. 6 の ABS と比べて消費電力が少なかった。また、「電動ドライバー本体ケース A+B」のモデル製品においても同様の傾向にあり、No. 7 の PLA/EuTPI の成型消費電力は PLA 単体を上回ったが、ABS を下回った。

PLA は吸湿性樹脂であり、成型前の脱水乾燥、成型中の吸湿防止に留意する必要がある。PLA/EuTPI ブレンドは疎水性 EuTPI を含んでいるが、吸湿性は PLA と大きく変わらない。そのため、射出成型前に 60℃×一晩真空乾燥を行った。また、射出成型の間、PLA/EuTPI ブレンドは 70～80℃のホッパに保存され、吸湿を防いだ。一方、過去の知見から、PLA/EuTPI ブレンドのミクロ相分離構造は一定の温度条件下でせん断力がなければ、EuTPI の再凝集が起きることが確認されている。長時間の真空乾燥及び成型前の加温環境、並びに射出成型の溶融工程において、PLA/EuTPI ブレンドのミクロ相分離構造が変化すれば、製品の物性にも影響を与えるため、その変化の有無を明確にする必要がある。

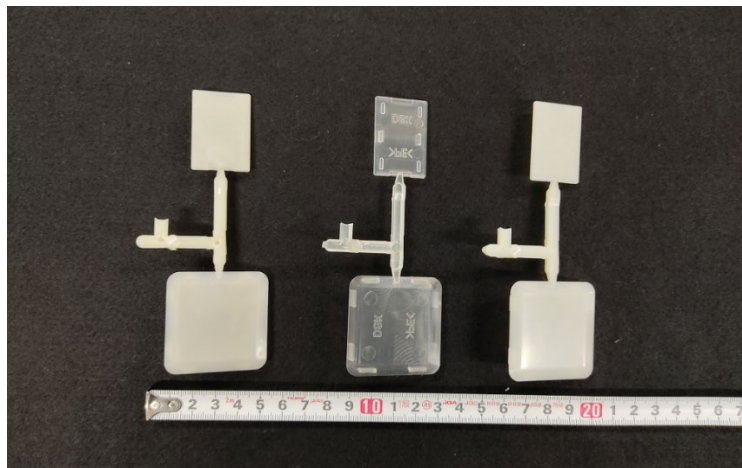


図 2-38 単純ブレンド法モデル製品「家具部品」写真-1

左から：(表 2-23) No. 1、No. 2、No. 3

表 2-23 単純ブレンド法モデル製品の射出成形条件と結果 (※1)

No.	製品名	成型機	組成	成形温度	外観	製品重量 kg/個	消費電力 (kwh/個)	消費電力 (kwh/kg)
1	家具部品	NISSEI P	97/3 (※2)	200℃	良好	---	---	---
2			PLA	200℃	良好	---	---	---
3			ABS	200℃	良好	---	---	---
4	小型エンジン用コアカバー	東洋機械金属 (株) Si-100- 6	97/3 (※2)	190℃	良好	1.70E-02	1.20E-02	7.08E-01
5			PLA	190℃	良好	1.72E-02	1.02E-02	5.95E-01
6			ABS	235℃	良好	1.44E-02	1.18E-02	8.17E-01
7	電動ドライバー本体ケース (A+B)	東洋機械金属 (株) Si-100- 6	97/3 (※2)	195℃	良好	3.57E-02	1.75E-02	4.90E-01
8			PLA	195℃	良好	3.59E-02	1.58E-02	4.40E-01
9			ABS	235℃	良好	3.04E-02	1.84E-02	6.06E-01

※1：成型前 60℃×一晚真空乾燥、成型中のホッパ温度：70～80℃

※2：PLA/EuTPI=97/3(wt/wt)

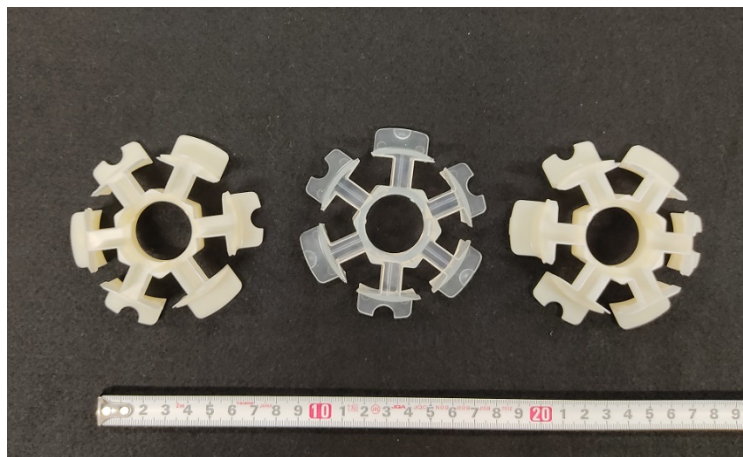


図 2-39 単純ブレンド法モデル製品写真-2

左から：(表 2-23) NO. 4、No. 5、No. 6



図 2-40 単純ブレンド法モデル製品写真-3

左から：(表 2-23) No. 7、No. 8、NO. 9

2-2-2-5 単純ブレンド法モデル製品の構造形態観察

成型プロセスにより PLA/EuTPI ブレンドのマイクロ相分離構造にどのような影響を与えたかを調べるために、各モデル製品の断面 SEM 観察を行った。図 2-41 に表 2-23 のモデル製品 No. 1 の断面 SEM 観察結果を示す。観察した部位の肉厚は約 1500 μm であり、中心層とスキン層の複数箇所を観察した。いずれも明確なマイクロ相分離構造が観察され、懸念していた EuTPI 相の再凝集は観察されなかった。また、中心層約 500 μm の範囲内では、成型前の PLA/EuTPI ブレンドのマイクロ相分離構造とよく類似しており、粒径約 2 μm のマイクロ相分離構造が観察された。ただし、成型前の図 2-37 と比べて、二相界面からの球状分散相の剥離は軽減した。射出成型の強いせん断力は非相溶系ポリマーブレンドの相分離を軽減できるとの発表があったが[2-1]、メカニズムは不明である。一方、左右両サイドに厚さ約 500 μm のスキン層では、射出成型時の溶融体流動方向に沿った分散相の変形が観察された。類似系統の非相溶系ポリマーアロイの射出成型にも同様な変形が発生していた。分散相は結晶性であれば、流動誘起結晶化まで起きると報告されている[2-1]。EuTPI は一定の結晶化能力を有していて、スキン層の流動方向に沿った変形が結晶化まで引き起こしたかは不明であるが、図 2-41 から、スキン層が異方性を示す可能性は十分にあると推定できる。これによって PLA の射出成型品にどのような特性をもたらすかは今後検討する必要がある。

図 2-42 と図 2-43 はそれぞれ表 2-23 の No. 4 と No. 7 モデル製品の断面 SEM 観察結果である。いずれも図 2-41 と同様で、中心層は PLA/EuTPI ブレンドと同様のマイクロ相分離構造を有していて、スキン層は射出成型の流動方向に沿って変形したモルフォロジーであった。特に、図 2-43 のモデル製品 No. 7 の断面 SEM 写真では、スキン層で流動方向に沿った激しい変形が観察された。これらの異方性を示したスキン層の厚さは約 130～170 μm であることから、射出成型の際、金型壁面から 130～170 μm の範囲が最もポリマー溶融体の流動せん断応力を受けるエリアであると推定できる。

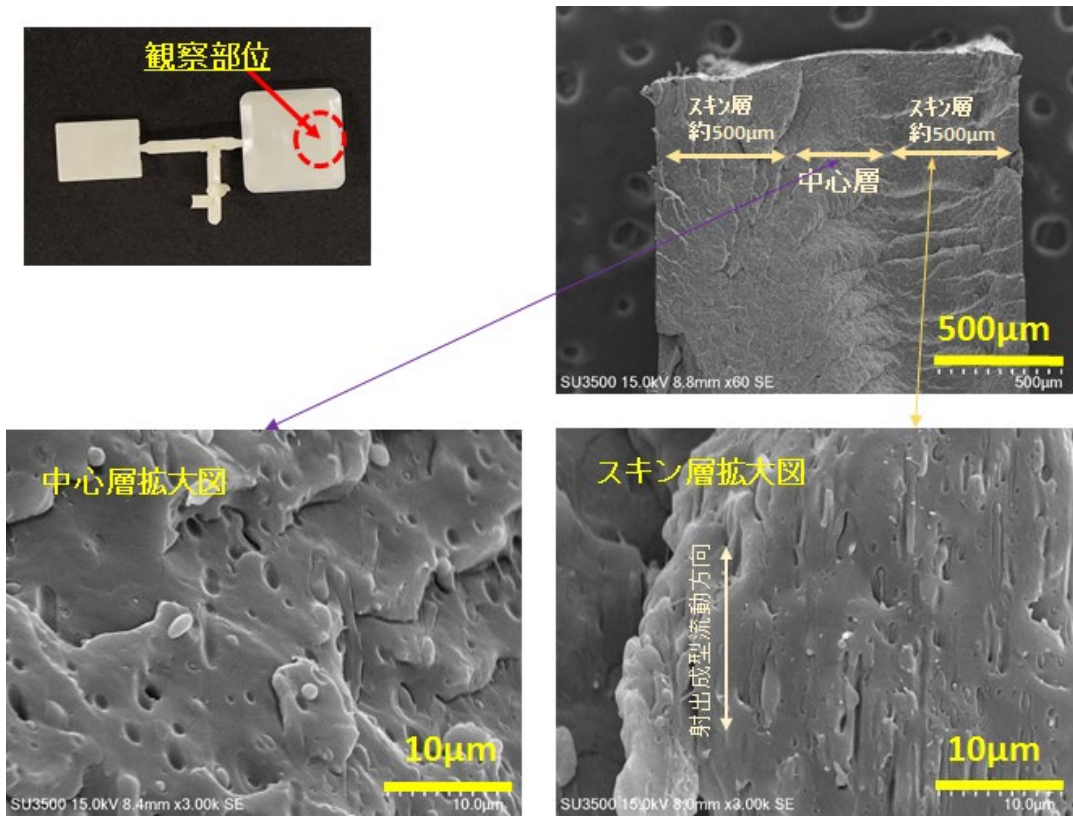


図 2-41 モデル製品 No. 1 (表 2-23) の断面 SEM 観察部位

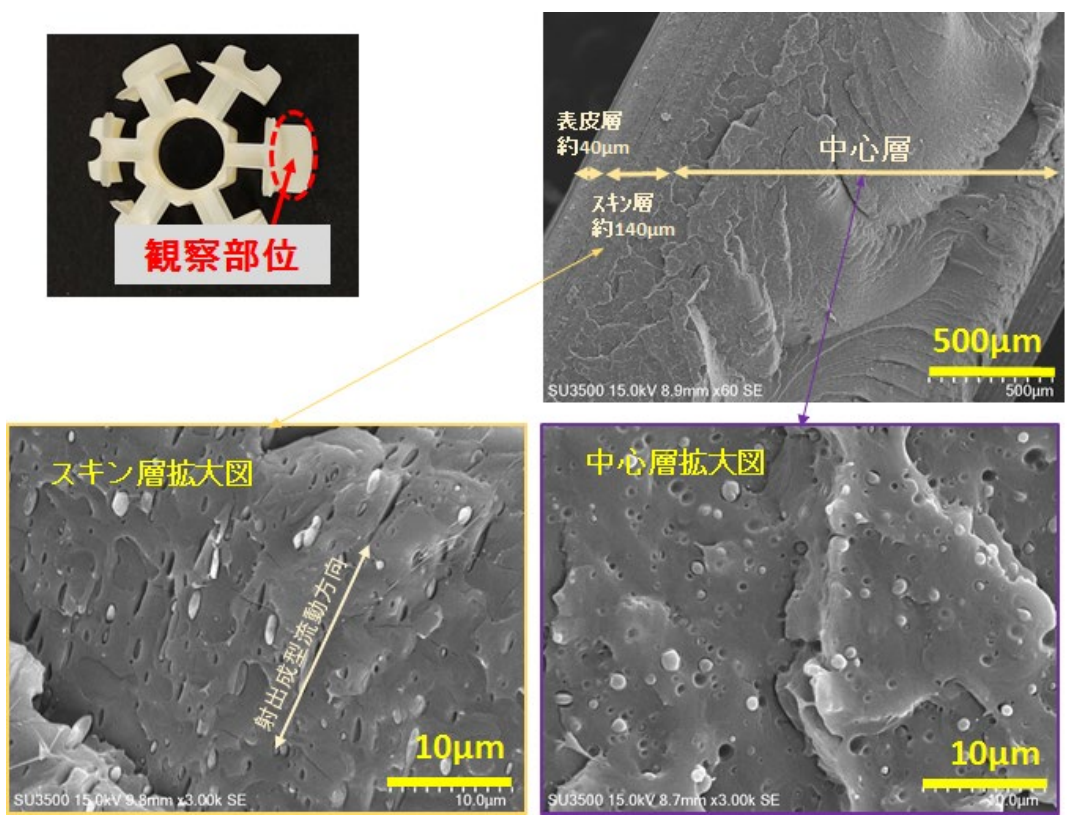


図 2-42 モデル製品 No. 4 (表 2-23) の断面 SEM 写真

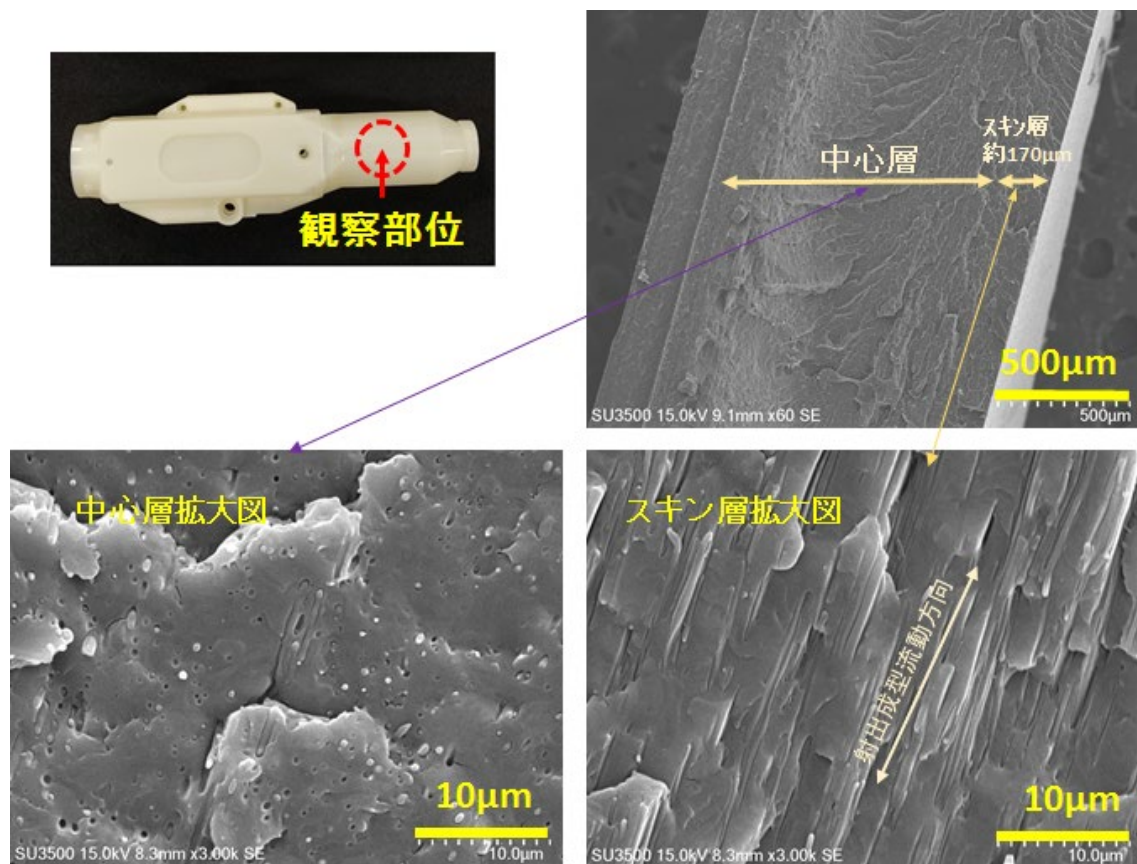


図 2-43 モデル製品 No.7 (表 2-23) の断面 SEM 写真

2-2-3 動的架橋法

2-2-3-1 動的架橋法モデル製品の作製プロセス

動的架橋法は、高性能な PLA/EuTPI 動的架橋ブレンドが得られるため、モデル製品作製に最も重要な方法である。製品成型までの作製プロセスは図 2-44 に示した通り、PLA/EuTPI の予備混練工程、連続動的架橋工程（ペレット化）、および射出成型工程など 3 工程からなる。メイン工程である予備混練工程と連続動的架橋工程の設備及び製造ラインの詳細は次の小節で記述する。

2-2-3-2 動的架橋法における連続混練設備と製造ライン

モデル製品の原料となる PLA/EuTPI 動的架橋ブレンドの作製は、予備混練と連続動的架橋など二つの工程を含める。予備混練工程では単純ブレンド法の図 2-28 と同様の設備を使い、フィーダーと押出機本体など 8 つのユニット装置からなるミニ製造ラインで連続的に混練を行った。スクリー構成も同様であり、スクリー回転数は 100～600rpm の範囲で最適化を行った。

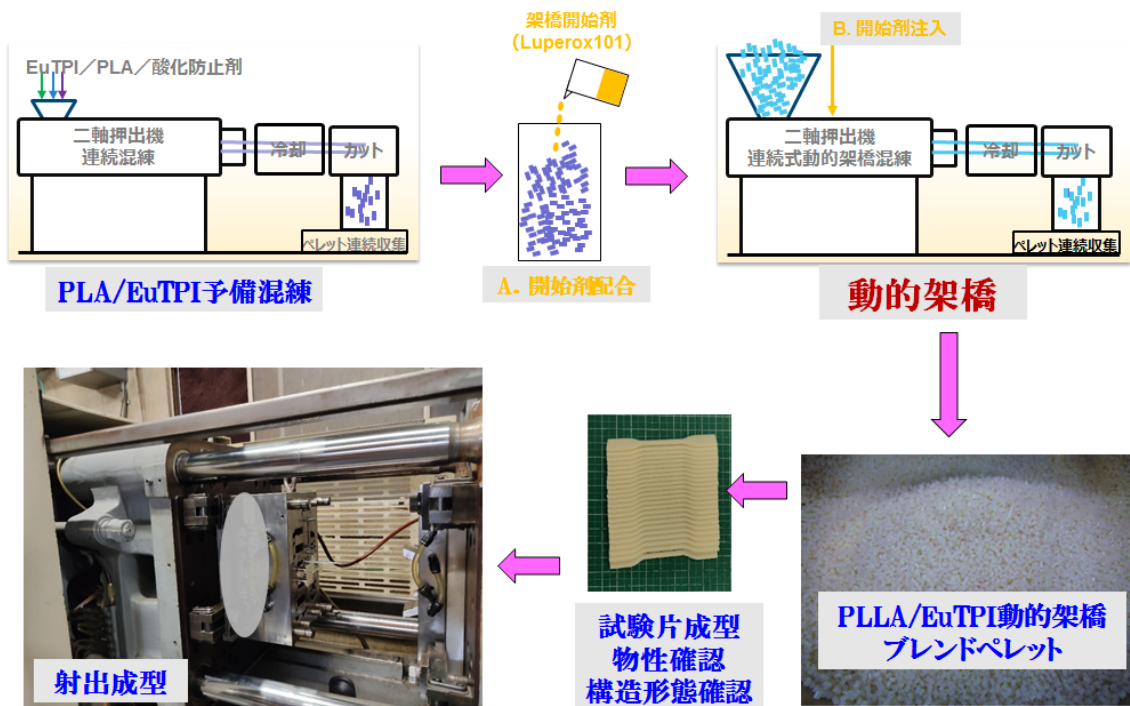


図 2-44 動的架橋法モデル製品作製プロセス

単純ブレンドの配合組成である $\text{PLA/EuTPI}=97/3$ (wt/wt) に対して、動的架橋法の予備混練組成は $\text{PLA/EuTPI}=90/10$ (wt/wt) であった。EuTPI の仕込み速度は単純ブレンド法の 3 倍以上速くなったが、連続仕込みの安定性を目視確認した結果、単純ブレンド法で採用した措置が予備混練工程でも有効に働いた。つまり、PLA 樹脂ペレットを高所から押出機の原料入口に落下させ、樹脂ペレットの衝撃力を利用して EuTPI 粉体のブリッジを防ぐ。また、押出機本体の固体輸送ゾーンでは十分な冷却を行い、押出機内の EuTPI のスクリー付着を防ぐことができた。

次に、動的架橋工程を行った。予備混練工程で得られた PLA/EuTPI ブレンドに架橋開始剤を配合し、二軸押出機にて、架橋反応を進行させながら連続混練を行った。このように、動的架橋の連続操作により PLA/EuTPI 動的架橋ブレンドを作製した。架橋開始剤の配合方法は、 PLA/EuTPI ブレンドペレットの表面に液状架橋開始剤を均一に付着させてから押出機に一括でフィードする方式であった (図 2-45)。一方、液状可塑剤を配合した組成では、高圧ポンプを用いて、押出機の熔融ゾーンから架橋開始剤と液状可塑剤を強制的に注入した (図 2-45)。高圧ポンプを用いて PLA/EuTPI ブレンドペレットの架橋開始剤を熔融ゾーンから注入できるが、熔融ゾーンは高温であるため開始剤の分解速度が速く、ブレンド速度は開始剤分解速度や架橋反応速度より遅い。そのため、可塑剤などの希釈成分を配合する場合のみ、熔融ゾーンからの高圧注入方式を採用した。これらの方法に従って、 PLA/EuTPI 動的架橋ブレンドペレットを実機方式の連続操作で作製することが出来た。

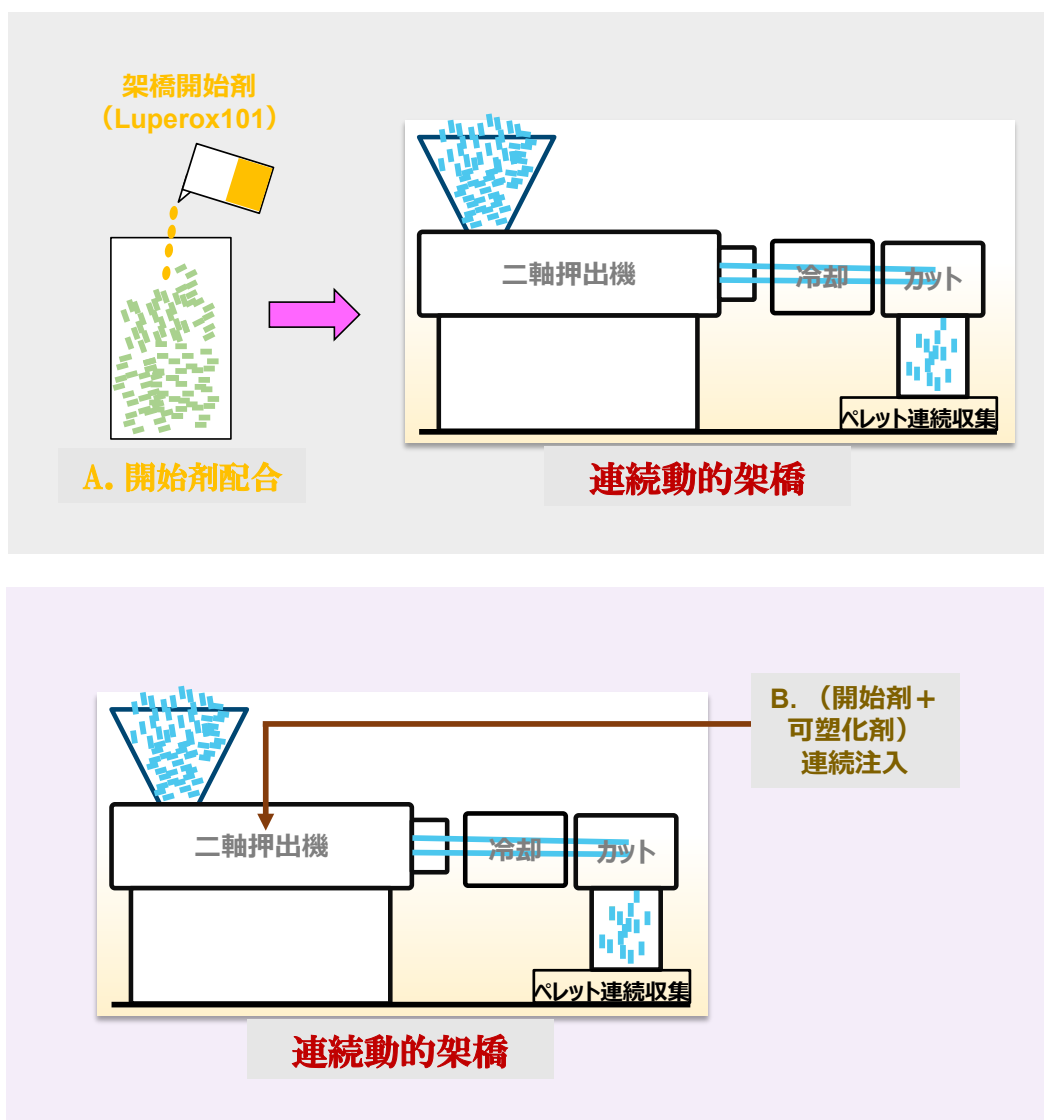


図 2-45 架橋開始剤の仕込み方式

2-2-3-3 動的架橋法 PLA/EuTPI ブレンドの製造条件最適化

2-2-3-3-1 予備混練条件の確定

これまでの連続混練実験結果では、PLA/EuTPI=90/10(wt/wt)の組成に対して、スクリーユ一回転数 400rpm と混練回数 2 回の条件では、良好な予備混練結果が得られた。これらの結果に基づき、混練再現性及び酸化防止剤の検証を兼ねて、表 2-24 に記述した基本条件で予備混練を行った。試作条件の詳細および評価条件は以下の通りである。

A)原料条件

PLA：ユニチカ（株）製 TE-2000

EuTPI：日立造船（株）製 重量平均分子量：103 万

酸化防止剤（3 種類）：Irganox1520L（4,6-Bis(octylthiomethyl)-o-cresol）：液体

BHT (ブチル化ヒドロキシトルエン) : 粉末

Irganox1010 (Pentaerythritol tetrakis(3-(3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate) : 粉末

配合組成 : PLA/EuTPI/酸化防止剤 = 97/3/0.3(wt/wt/wt)

B) 前処理

PLA 使用前乾燥 : 100℃熱風×10hr 以上

粉末状酸化防止剤の予備混合 : 所定量の酸化防止剤と粉末状 EuTPI をポリ袋に入れてドライブレンドした。

液状酸化防止剤の予備混合 : 所定量の液状酸化防止剤と PLA 樹脂ペレットを大型ポリボトルに入れてシェーカーに乗せ、液状酸化防止剤が PLA ペレットの表面に均一に付着するまで振とうをかける。

C) 予備混練装置詳細

二軸押出機 : (株) パーカーコーポレーション製 HK-250D (Φ25mm L/D=41)

EuTPI 用フィーダー : K-ترون社製 K-CL-24-KT20 二軸スクリュウフィーダー

PLA 用フィーダー : K-ترون社製 K-CL-24-KQX4 単軸スクリュウフィーダー

二軸押出機スクリュウ回転数 : 200、400、600rpm

ダイス : Φ3mm×2 穴

ストランド冷却 : 空冷コンベア+スポットクーラー

D) 予備混練温度条件

表 2-22 と同条件

E) 構造形態観察

試料作製 : ペレットを液体窒素中で凍結破断して破断面に金を蒸着した。

試料台 : Φ26mm

電子顕微鏡 : 日立ハイテック (株) 製 S-3400、SU-3500 走査型電子顕微鏡

加圧電圧 : 15 kV

観察倍率 : 50 倍、500 倍、1000 倍、2000 倍、3000 倍、5000 倍

図 2-46 に、Run1、2、3 で得られた PLA/EuTPI の予備混練品の SEM 写真を示す。いずれの混練結果においても EuTPI ドメインサイズは数 μm 程度で、良好なマイクロ相分離構造を示した。これらの結果から、400rpm×2 回混練の予備混練条件の再現性が確認された。また、Run 1、2、3 の混練過程のトルク値はいずれも 60Nm 前後の範囲内にあり、安定したトルク値が確認された (図 2-47)。これらの結果を踏まえ、予備混練を 400rpm×2 回混練の条件とする。

表 2-24 予備混練検証条件

Run	PLA/EuTPI	酸化防止剤	スクリー回転数	混練回数	結果
1	90/10(wt/wt)	Irganox1520L	400rpm	2 回	良好
2		BHT			良好
3		Irganox1010			良好

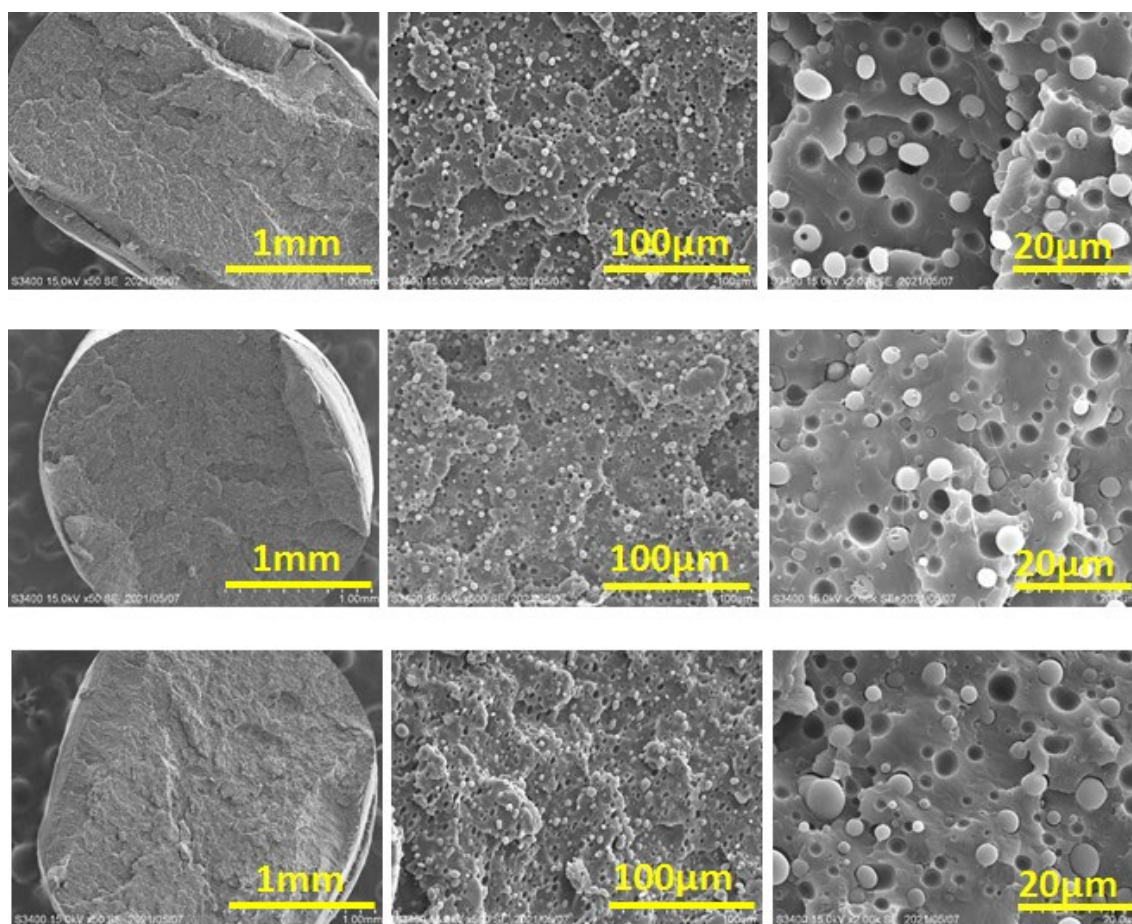


図 2-46 異なる予備混練条件で得られた PLA/EuTPI の分散状況

上 : Run 1 中 : Run 2 下 : Run 3

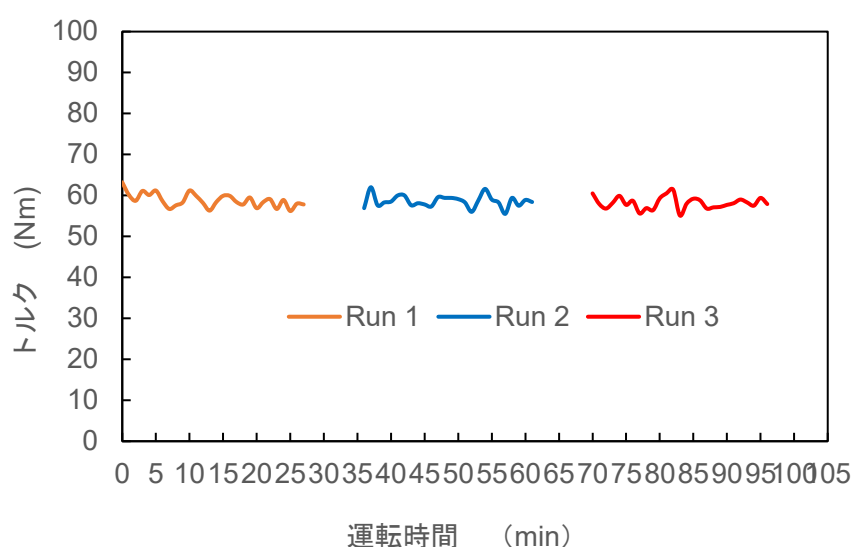


図 2-47 Run 1、2、3 の 2 回目混練のトルク値

2-2-3-3-2 予備混練結果からの展開

A) EuTPI 分子量の影響

重量平均分子量 103 万の EuTPI を出発原料とし、予備混練条件は 2-2-3-3-1 で確定した条件とする。さらに今回は、重量平均分子量 160 万の EuTPI を用いて同様の予備混練を試みた（表 2-25）。

表 2-25 超高分子量 EuTPI を使用した予備混練

Run	PLA/EuTPI	Mw（EuTPI）	スクリー回転数	混練回数	結果
3	90/10(wt/wt)	103 万	400rpm	2 回	良好
4		160 万			不良
酸化防止剤：Irganox1010 を（PLA+EuTPI）の 0.3wt%配合					

図 2-48 に Run 3 と Run 4 で得られた PLA/EuTPI 予備混練品の断面 SEM 写真を示す。左側の列の Run 3 では、分散相サイズは約 5 μ m 以下で、EuTPI は連続相の PLA にほぼ均一に分散されているのに対して、右側の列の Run 4 には、低倍率画像では Run 3 と大差はないが、3000 倍で観察すると、10 μ m 以上の分散相粒子が観察され、マイクロ相分離であるとは言い切れない。これは超高分子量 EuTPI 由来のものと推定できる。重量平均分子量 160 万の EuTPI は 103 万のものと比べて、混練によるマイクロ相分離構造形成は難しく、より強いせん断条件もしくは長時間の混練が必要と推定される。よって、重量平均分子量 160 万の EuTPI はモデル製品の出発原料として不適であると判断した。以降の実験では、重量平均分子量は 103 万のものをを用いることとする。

B) EuTPI 配合比と分散相サイズ

図 2-49 は表 2-26 の Run 5 (PLA/EuTPI=97/3) と Run 6 (PLA/EuTPI=90/10) の SEM 写真である。Run 5 の分散相サイズは約 $2\mu\text{m}$ 以下であるのに対して、Run 6 は約 $1\sim 5\mu\text{m}$ であった。両者の混練条件は異なるが、何れも混練平衡状態のサイズとなっている。図 2-49 の写真より、Run 5 と比べて、Run 6 には粒子径 $3\mu\text{m}$ 以上の球状粒子が明らかに多いことが分かる。つまり、分散相サイズは分散相成分の配合比と相関があることは明白である。PLA/EuTPI ブレンドにおいて、配合比由来の相分離サイズ変化のメカニズムはまだ解明できていないが、PLA/EuTPI のミクロ相分離構造の構築において一つの知見を得た。

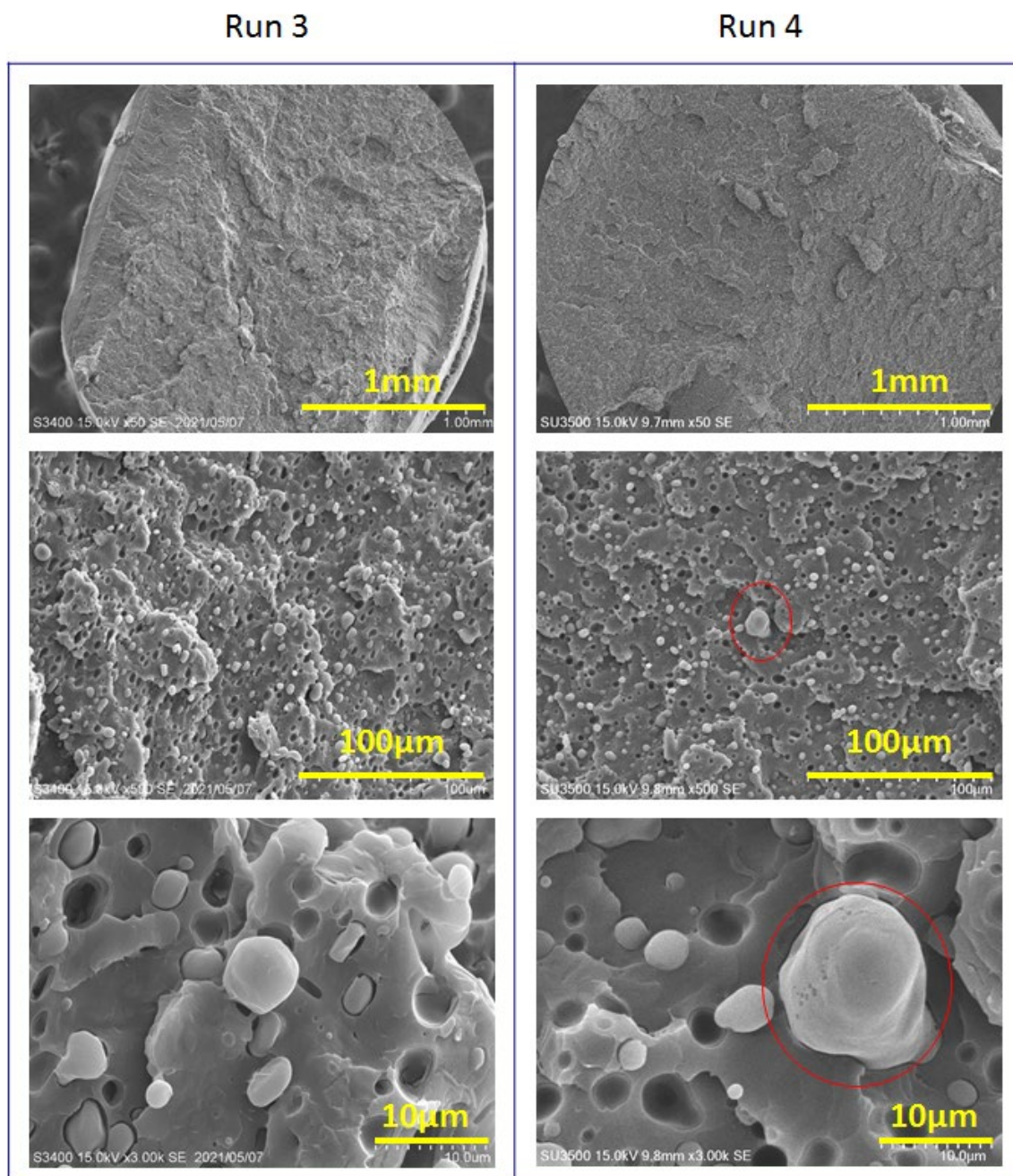


図 2-48 Run 3 と Run 4 で得られた PLA/EuTPI の断面 SEM 写真

表 2-26 EuTPI 配合比と分散相サイズ

Run	PLA/EuTPI	分散相サイズ	スクリー回転数	混練回数	結果
5	97/3(wt/wt)	<2μm	400rpm	1 回	良好
6	90/10(wt/wt)	<5μm		2 回	
酸化防止剤：Irganox1010 を (PLA/EuTPI) の 0.3%配合 Mw(EuTPI)=103 万					

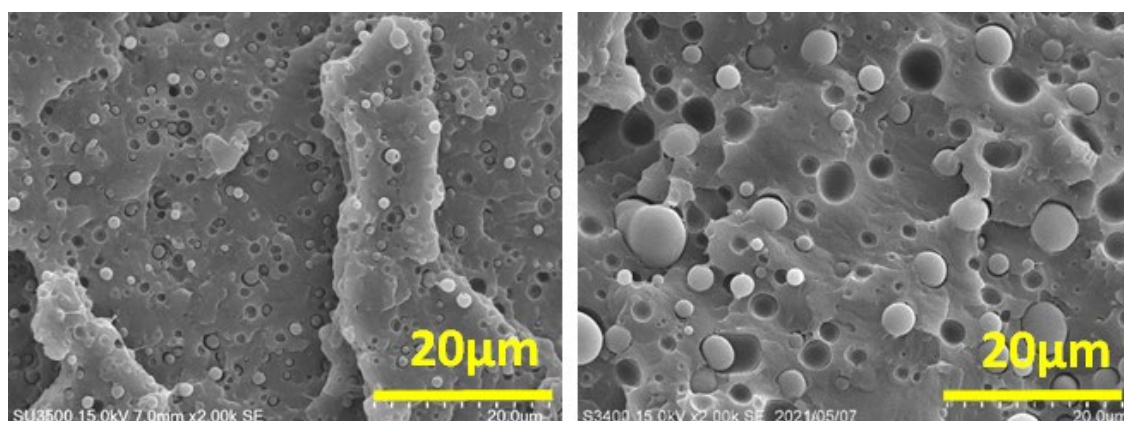


図 2-49 EuTPI 配合比と分散相サイズの差

左：Run 5 右：Run 6

C)可塑剤添加の影響

表 2-27 予備混練における可塑剤の影響-1

Run	PLA/EuTPI/可塑剤※	Mw(EuTPI)	混練条件	トルク
7	90/10/0(wt/wt/wt)	103 万	400rpm	55～61Nm
8	80/10/10(wt/wt/wt)	103 万	×2 回	45～50Nm

※可塑剤：クエン酸トリブチル (TBC)

表 2-27 の基本条件に従い、可塑剤添加・未添加の 2 つの PLA/EuTPI ブレンドを作製した (Run 7 と Run 8)。それぞれの断面 SEM 写真を図 2-50 に示す。低倍率写真では両者の差は顕著ではなかったが、3000 倍写真 (図 2-50 の右側写真) では、Run 7 と Run 8 の分散相サイズの差は明らかである。前者は粒子径が約 5 μ m 以下の粒子であるのに対して、後者では粒子径 10 μ m 以上の粒子が多数観察された。添加した可塑剤のクエン酸トリブチルは PLA と相溶することが知られており、EuTPI とは相溶しないことが推定される。そのため、PLA/EuTPI/TBC の熔融混練において、EuTPI の熔融粘度並びに粘弾性挙動の変化はないが、PLA は TBC と相互作用して、熔融粘度は大きく低下すると推定できる。これは表

2-27 のトルクデータにも反映されていて、可塑剤添加の Run 8 の混練トルクは Run 7 と比べて約 10Nm 低下した。非相溶系ポリマーの混練は連続相の層流によって分散相を分裂させるモデルが提唱されている[2-2]。このモデルによると、連続相の熔融粘度が低すぎる場合、分散相に与えるせん断力が弱くなってしまう。そのため、PLA と比べて PLA/TBC の熔融粘度が低下するので分散相に加えるせん断応力は弱くなる。したがって分散相サイズが大きくなると考えられる。一方、TBC の添加によって優れた物性が期待できるため、バッチ実験で混練条件を検討した。結果として、混練時間の延長などの対策で TBC 由来のせん断力低下を改善し、PLA/EuTPI/TBC の組成でも PLA/EuTPI と同様なマイクロ相分離構造にすることが出来た。PLA/EuTPI/TBC 組成の熔融混練は、ラボバッチ試験の結果に基づいた実機向けの連続混練が次の課題となる。

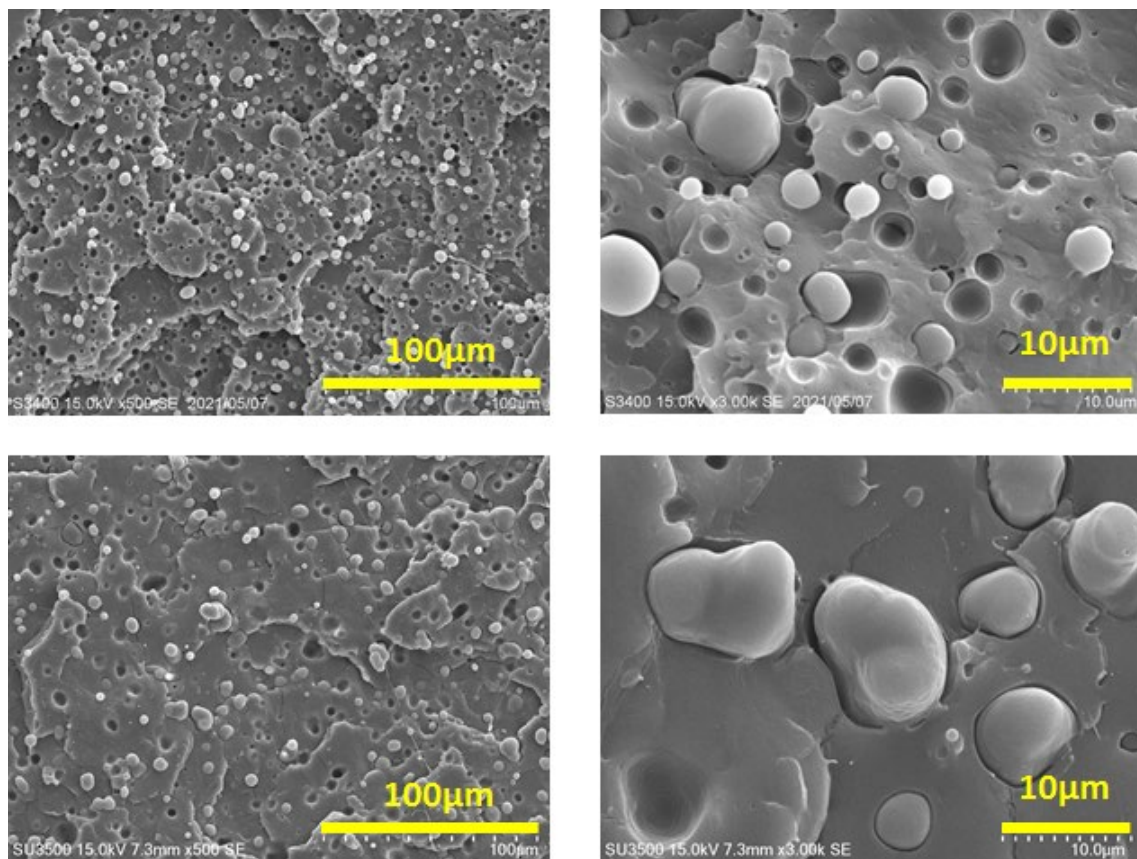


図 2-50 Run 7 と Run 8 で得られた PLA/EuTPI ブレンドの SEM 写真
上 : Run 7 下 : Run 8

表 2-28 の Run 9 と Run 10 は表 2-27 の Run 7、Run 8 と類似した実験である。重量平均分子量 160 万の EuTPI を用いて、TBC 添加の混練効果を調べた。図 2-51 に SEM 写真の結果を示す。Run 9 と Run 10 の傾向は Run 7、Run 8 の傾向と全体的に類似していて、TBC の添加によって分散相サイズは増大する。ただし EuTPI の分子量増大に従い、分散相サイズの増大はより顕著になった。図 2-51 に示した写真の通り、重量平均分子量 160 万の

EuTPI を使用した Run 10 では、400rpm×2 回混練後、粒子径 100 μ m 以上の EuTPI 粒子が残留している。超高分子量の分散相と低せん断応力の二つの要因で、マイクロ相分離構造の形成がさらに困難になることが分かった。

表 2-28 予備混練における可塑剤の影響-2

Run	PLA/EuTPI/可塑剤※	Mw(EuTPI)	混練条件	トルク
9	90/10/0(wt/wt/wt)	160 万	400rpm	58～61Nm
10	80/10/10(wt/wt/wt)	160 万	×2 回	45～50Nm

※可塑剤：クエン酸トリブチル

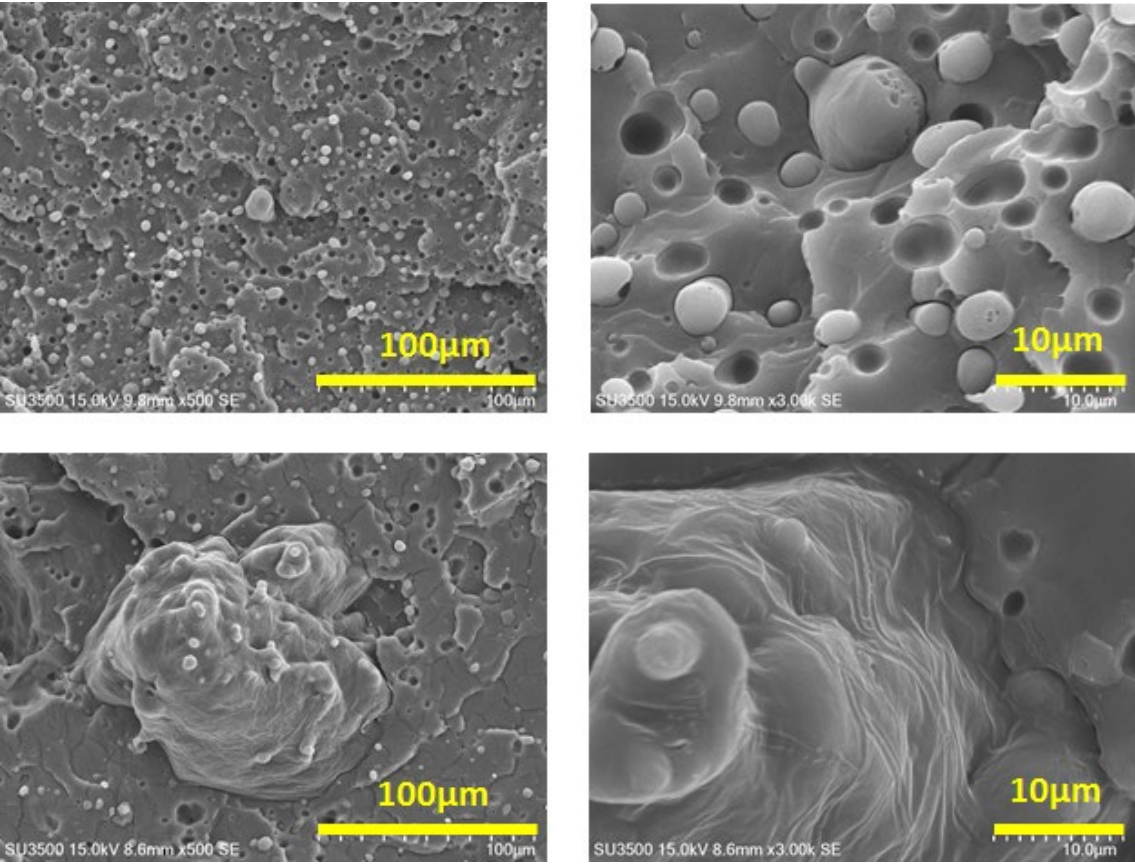


図 2-51 Run 9 と Run 10 で得られた PLA/EuTPI ブレンドの SEM 写真
上：Run 9 下 Run 10

D) 熔融混練における EuTPI 相の表面洗掘現象

これまでの予備混練条件に、可塑剤添加や超高分子量 EuTPI 使用など、標準予備混練条件からの拡張実験を行った。結果として、分散相サイズはせん断速度など機械的要因以外に、以下の樹脂成分からの要因にも影響されることが分かった。

- ・連続相 PLA 相の熔融粘度
- ・EuTPI の配合比
- ・EuTPI の分子量

これらの結果を得たと同時に、各条件で作製した PLA/EuTPI ブレンドの分散相の表面形態にも新しい現象が観察された。Run 11 は MFR 値 6g/min の高粘度 PLA と重量平均分子量 103 万の EuTPI の熔融混練であった。混練トルクは 72～76Nm であり、得られた PLA/EuTPI ブレンドのモルフォロジーは従来通りのマイクロ相分離構造で、特別なものはなかった。一方、Run 12 は標準予備混練条件と標準組成であり、用いた PLA の MFR は 10～15g/min であり、より熔融粘度の低いグレードであった。Run 12 の局所分散相粒子の表面形態を図 2-52 に示した通り、表面は円滑でなく、流体に洗掘されたとみられる洗掘跡が観察された。また、可塑剤を添加した熔融混練 (Run 8 と Run 10) で得られたポリマーブレンドの分散相表面にも一部で同様の洗掘跡が観察された。

非相溶系ポリマーの熔融混練におけるマイクロ相分離構造形成は、いくつかのモデルが提唱されていて、図 2-53 に示した分散相の液滴分裂モデルはその一つである[2-2]。熔融状態の分散相液滴は熔融混練のせん断力によって変形し、分裂を繰り返して最終的に平衡状態のサイズになる。PLA/EuTPI ブレンドの SEM 写真では、分散相粒子の表面はほぼ円滑であり、マイクロ相分離構造の形成は概ねこのモデルに従うと理解できる。

表 2-29 熔融混練における EuTPI 相の表面洗掘現象

Ru n	PLA/EuTPI /TBC(wt/wt/wt)	MFR(PLA)	Mw(EuTPI)	熔融混練 トルク	表面洗掘跡
11	90/10/0	6g/10min (210℃×2.16 kg)	103 万	72～ 76Nm	無し
12	90/10/0	10～15g/10min (190℃×2.16 kg)	103 万	55～ 61Nm	あり
8	80/10/10		103 万	45～ 50Nm	顕著
10	80/10/10		160 万	45～ 50Nm	顕著

TBC：クエン酸トリブチル

しかし、図 2-52 の分散相表面の洗掘跡を見ると、液滴分裂モデル以外のマイクロ相分離形成挙動も存在するのではないかと考えられる。用いた EuTPI の重量平均分子量は 103 万と 160 万であるが、分子量分布から $M_w > 200$ 万のものを含んでいる。つまり、重量平均分子量 > 200 万の EuTPI は異なった粘弾性挙動を有すると容易に想像できる。つまり、表 2-29 の熔融混練条件において、重量平均分子量 > 200 万の EuTPI は必ずしも液滴になって繰り返し分裂するとは限らない。一つの可能性としては、これらの EuTPI は塊のまま、PLA 層流により洗掘され、表面から EuTPI が少しずつ削られて PLA 相に分散していくと推定した（図 2-54）。Run 11 に用いた PLA は MFR が小さく、熔融混練において PLA 層流のせん断応力は高いが全体的な流速が遅い。そのため、分散相の表面洗掘が起きず、液滴分裂のモデルに従う。一方、Run 12 の PLA は MFR が大きく、熔融混練において、さらに大きな流体流速が得られる、そのため、局所的に分散相の表面洗掘が起きる。可塑剤を配合した Run 8 と Run 10 では PLA 相の流速はさらに高くなる。その結果、Run 8 と Run 10 の分散相表面に、さらに顕著な洗掘跡が観察された。これらの結果より、表面洗掘の仮説は実証できたと考えられる。すなわち、EuTPI 相表面の洗掘跡が PLA 相の流速増大に従って顕著になる。そのため、連続相は一定の流動速度があれば、超高分子量分散相に対して、表面洗掘からのマイクロ相分離構造形成も可能と推定した。

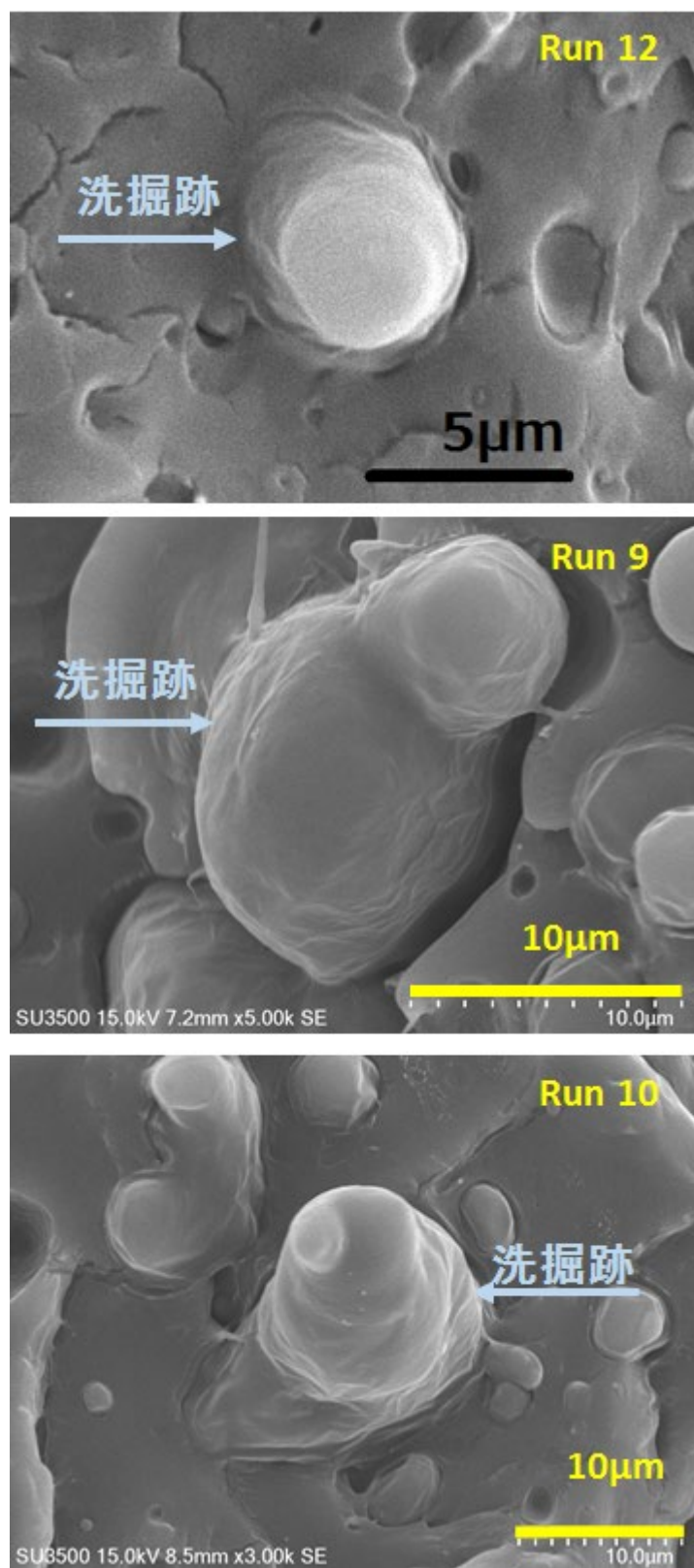


図 2-52 PLA/EuTPI 溶融混練における EuTPI 相の表面洗掘現象

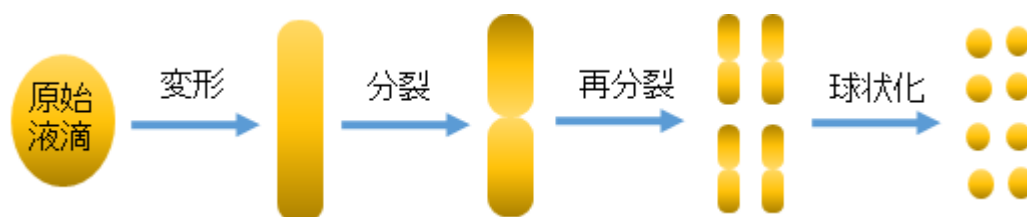


図 2-53 非相溶系ポリマーの溶融混練における液滴分裂モデル

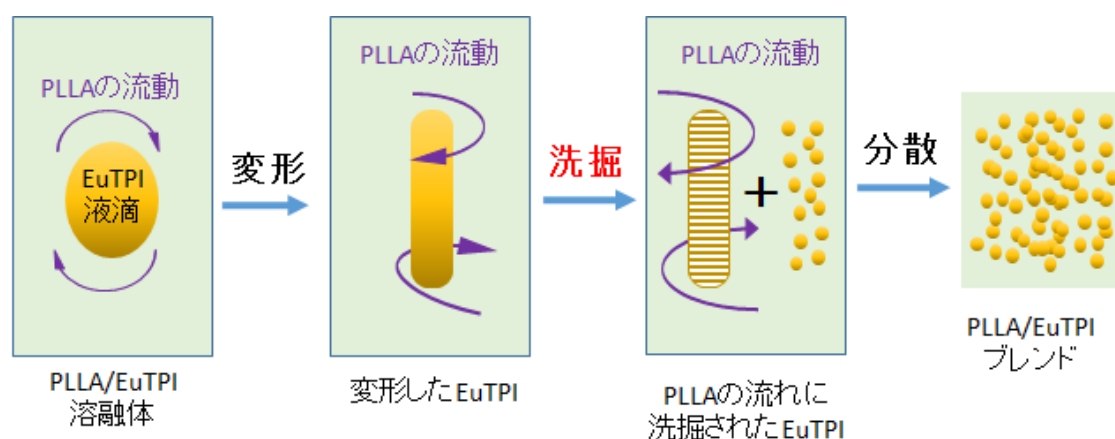


図 2-54 PLA/EuTPI の溶融混練における EuTPI 成分の表面洗掘イメージ図

2-2-3-3-3 架橋開始剤配合量とスクリュウ回転数の最適化

有機過酸化物を動的架橋の開始剤として使用した。動的架橋過程の不均一架橋を防ぐために、架橋反応速度とブレンド速度のバランスを取る必要がある。そのため、二軸押出機内温度において、適切な分解速度を有する有機過酸化物が望ましい。これまでにジクミルパーオキサイト (DCP) と 2,5-Bis(tert-ブチルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサン (LUPEROX 101)、および 2,5-dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexyne-3 (P25B-40%品) の三種類の有機過酸化物を検討した。DCP と LUPEROX101 と P25B の半減時間 1 分における温度はそれぞれ 175.2℃、179.8℃、194.3℃である。試作の結果より、液状の LUPEROX101 が最も良い結果であった。液状開始剤は、あらかじめ樹脂ペレットの表面に均一に付着できるため、押出機内にて樹脂溶融体とブレンドしやすいという優位性もある。これにより、有機過酸化物は LUPEROX101 (図 2-55) に絞って、有機過酸化物の配合量検討を行った。

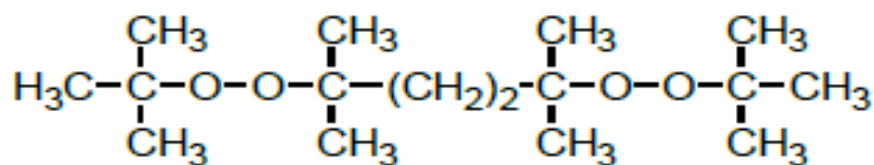


図 2-55 架橋開始剤 LUPEROX101

2-2-3-1～2-2-3-2 に記載したプロセス及び装置設備を用いて、動的架橋における架橋開始剤配合量の最適化試験を行った。各項目の詳細は以下に記述される通りである。

A)樹脂ペレット：PLA/EuTPI=90/10（wt/wt）予備混練済みペレット

開始剤：LUPEROX101

配合組成：表 2-30 による

B)前処理：所定量の液状架橋開始剤と予備混練済みペレットを大型ポリボトルに入れて開始剤が均一にペレット表面に付着するまでシェーカーで混ぜる。

C)動的架橋混練装置詳細

二軸押出機：(株) パーカーコーポレーション製 HK-250D（Φ25mm L/D=41）

原料用フィーダー：K-トロン社製 K-CL-24-KQX4 単軸スクリーフィーダー

ダイス：Φ3mm×2 穴

ストランド冷却：空冷コンベア＋スポットクーラー

D)動的架橋温度条件

表 2-22 と同条件

E)評価用ダンベル型試験片作製

成型機：住友重機械工業（株）製 SE18DUZ 小型電動射出成型機

試験片形状：JIS K7161-2 の 5A に準ずる

試験片成型前のペレット乾燥：無

ノズル温度：180℃

シリンダー前部：180℃

シリンダー中央部：170℃

シリンダー後部：170℃

ホッパ下：30℃

金型温度：29～30℃

射出圧力：67～103MPa

保圧圧力：60～90MPa

充填速度：20mm/s

保圧速度：10mm/s

スクリー回転数：150rpm

背圧：1MPa

ストローク：32mm
V-P 切り替え位置：11.0mm～14.0mm
計量時間：6～13sec.
充填時間：1.01～1.06sec.
保圧時間：4～5sec.
冷却時間：30sec.
一サイクル合計：45～48sec.

F) 引張試験

試験機：島津製作所製（AG-X Plus 50kN）材料試験機
試験速度：5mm/min
試験モード：シングル
試験種類：引張
チャック方式：エアチャック
停止方式：自動検出

G) 構造形態観察

試料作製：ペレットを液体窒素中で凍結破断して破断面に金を蒸着した。
試料台：Φ26mm
電子顕微鏡：日立ハイテック（株）製 S-3400、SU-3500 走査型電子顕微鏡
加圧電圧：15 kV
観察倍率：50 倍、500 倍、1000 倍、2000 倍、3000 倍、5000 倍

標準予備混練条件で得られた PLA/EuTPI ブレンドを用いて、表 2-30 の条件に従い二軸押出機の連続動的架橋を行った。スクリー回転数 200rpm にて、開始剤配合量 0.45(wt%) と 0.75(wt%) で得られた PLA/EuTPI 動的架橋ブレンドの引張応力-ひずみ曲線を図 2-56 に示す。いずれも優れた引張特性を有するが、0.45(wt%) 配合品と比べて、0.75 (wt%) 配合品は相対的に高い引張応力を示していて、開始剤配合量の違いによる架橋密度の差が反映されていると考えられる。一方、0.45(wt%) の配合量ではより高い破断伸び率を有し、高い靱性を示した。

表 2-30 開始剤配合量の最適化-1

Run	PLA/EuTPI	LUPEROX101	スクリー回転数	引張破断伸び率
13	90/10(wt/wt)	0.45(wt)	200rpm	275%
14		0.75(wt)		218%
15		1.05(wt)		--

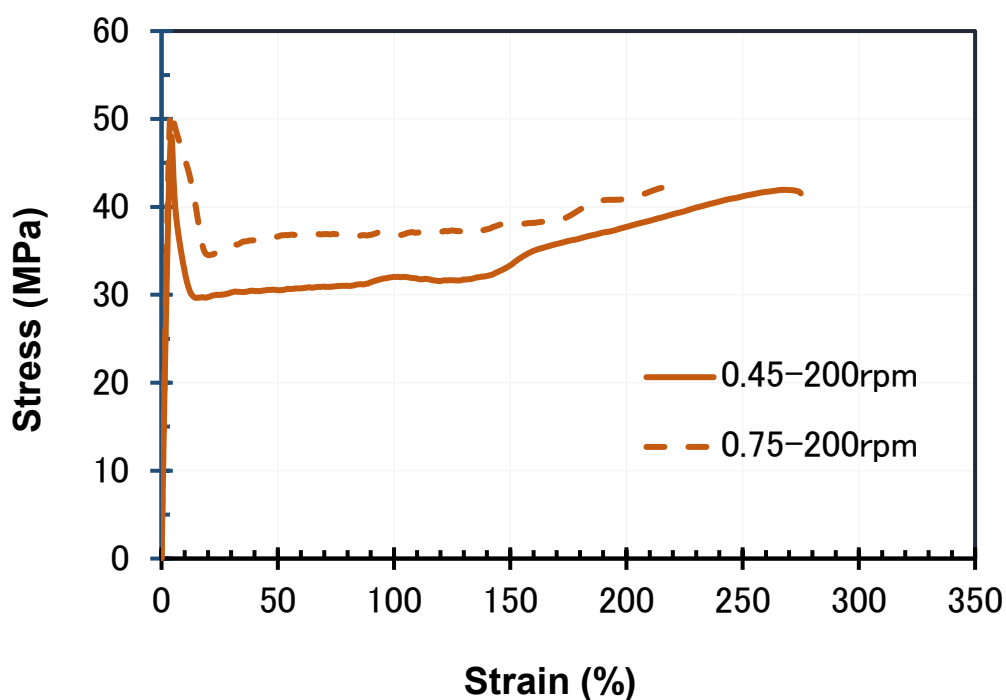


図 2-56 スクリュー回転数 200rpm における開始剤配合量と引張特性の関係

同じく、予備混練済みの PLA/EuTPI ブレンドを用いて、表 2-31 の条件に従い二軸押出機の連続動的架橋を行った。スクリー回転数 400rpm にて、開始剤配合量 0.45(wt%)と 0.75(wt%)と 1.05(wt%)で得られた PLA/EuTPI 動的架橋ブレンドの引張応力-ひずみ曲線を図 2-57 に示す。それぞれの破断伸び率は 295%、145%、81%であり、0.45(wt%)の配合量 (Run 16) で得られた PLA/EuTPI 動的架橋ブレンドは顕著な優位性を示した。1.05(wt%)の配合量では 81%の破断伸び率となっており、同条件の 0.45(wt%)配合品の 1/3 以下という結果であった。1.05(wt%)の配合量では、PLA/EuTPI の架橋密度の増大に加えて、架橋速度の上昇も考えられる。架橋速度とブレンド速度のバランスが崩れたことにより、不均一架橋が生じて物性が低下したものと推定される。

表 2-31 開始剤配合量の最適化-2

Run	PLA/EuTPI	LUPEROX101	スクリー回転数	引張破断伸び率
16	90/10(wt/wt)	0.45(wt)	400rpm	295%
17		0.75(wt)		145%
18		1.05(wt)		81%

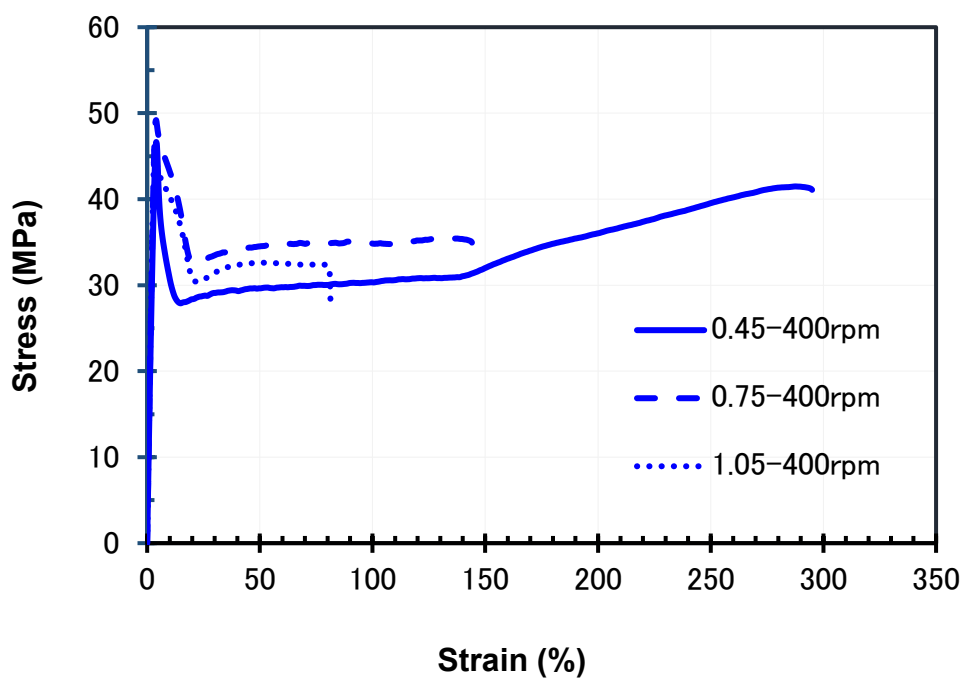


図 2-57 スクリュー回転数 400rpm における開始剤配合量と引張特性の関係

開始剤配合量の影響をスクリーン回転数 600rpm についても同様に、表 2-32 の条件に従い検証した。開始剤配合量 0.45(wt%)、0.75(wt%)、1.05(wt%)で得られた PLA/EuTPI 動的架橋ブレンドの引張応力-ひずみ曲線を図 2-58 に示す。それぞれの破断伸び率は 325%、37%、241%であった。0.75(wt%)品で著しく劣化した原因は解明されていないが、200rpm や 400rpm のスクリーン回転条件の結果と同じく、0.45(wt%)の配合量で得られた PLA/EuTPI 動的架橋ブレンドが最も優れた引張特性を示した。よって、後続のモデル製品の原料となる PLA/EuTPI 動的架橋ブレンドを作製する際、開始剤の最適配合量を 0.45(wt%)とした。

表 2-32 開始剤配合量の最適化-3

Run	PLA/EuTPI	LUPEROX101	スクリーン回転数	引張破断伸び率
19	90/10(wt/wt)	0.45(wt)	600rpm	325%
20		0.75(wt)		37%
21		1.05(wt)		241%

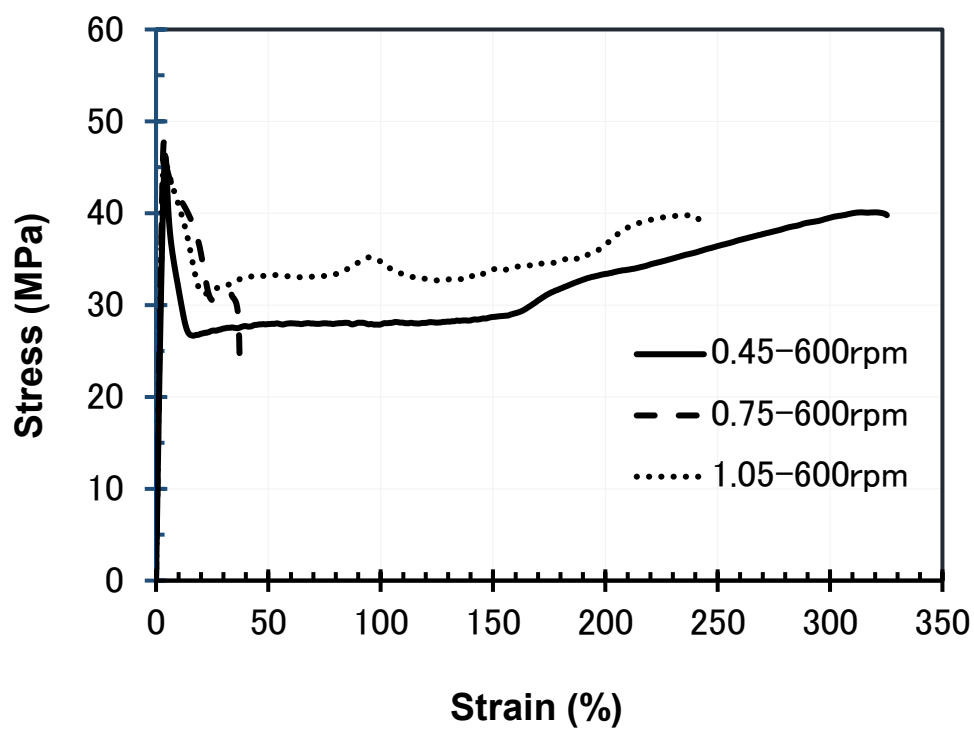


図 2-58 スクリュー回転数 600rpm における開始剤配合量と引張特性の関係

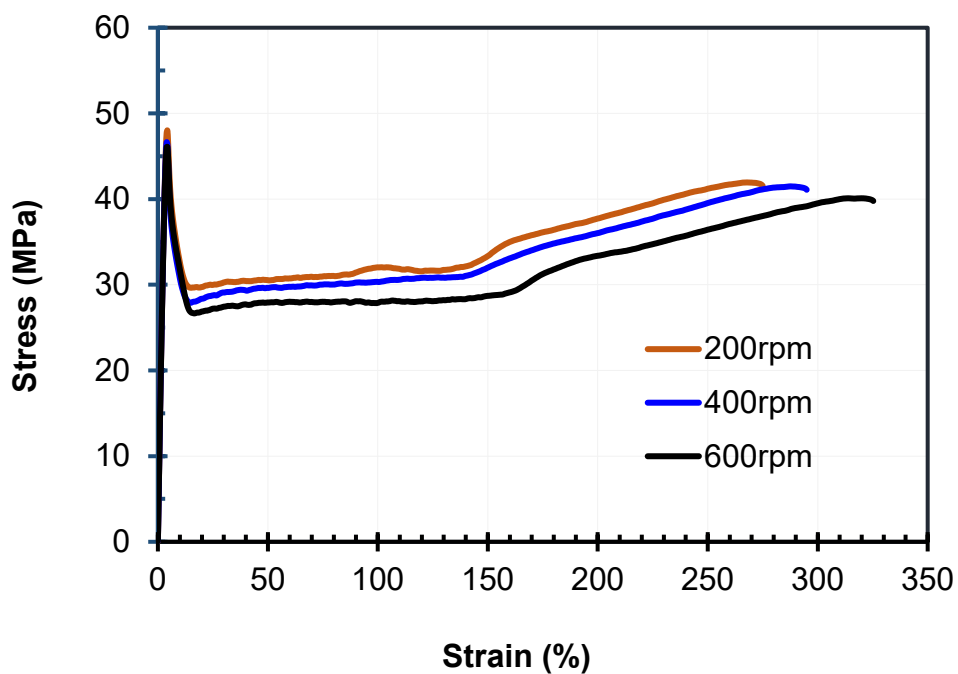


図 2-59 異なるスクリュー回転数で作製した PLA/EuTPI 動的架橋ブレンドの引張特性

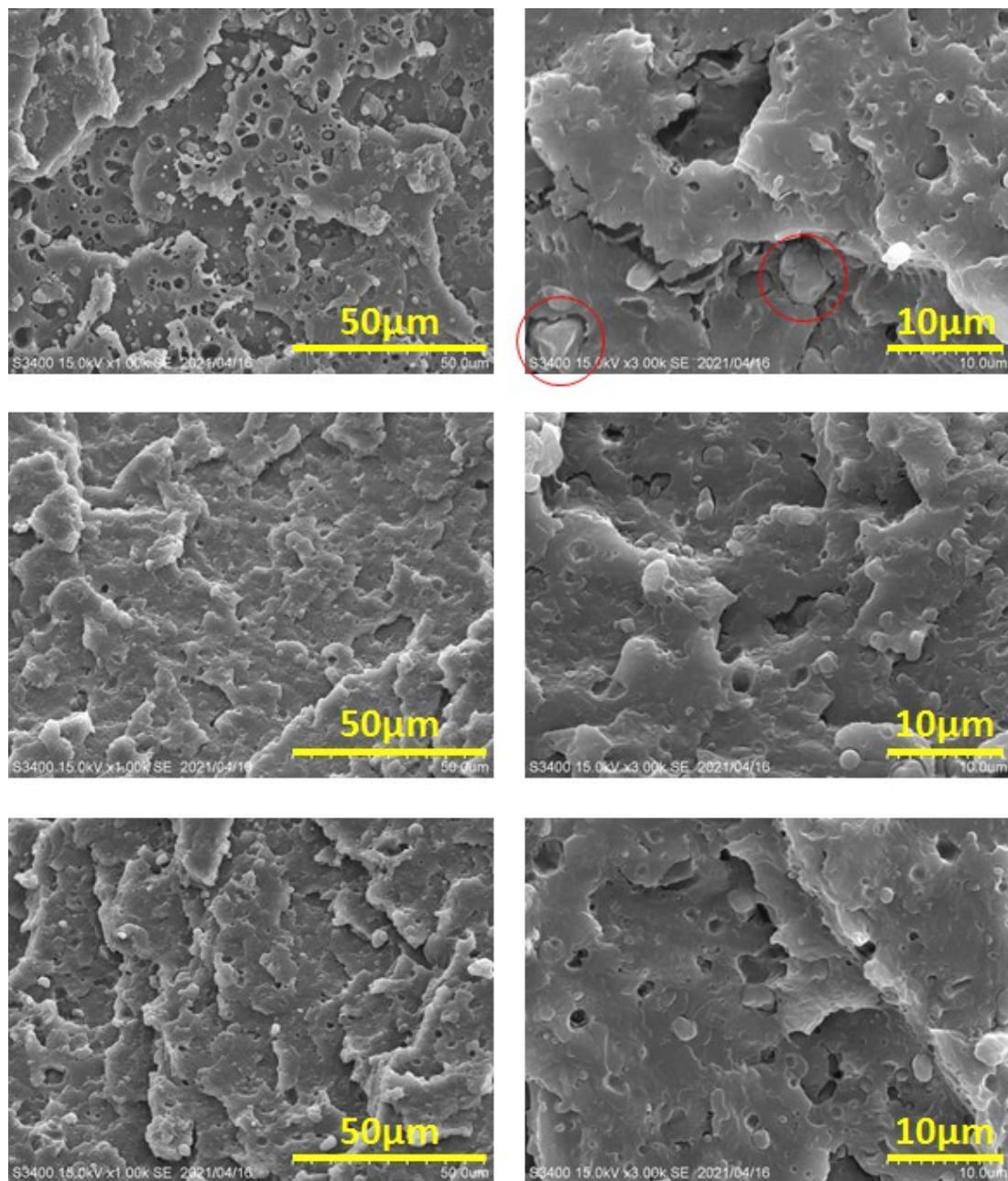


図 2-60 開始剤配合量 0.45 (wt%) の PLA/EuTPI 動的架橋ブレンド断面 SEM 写真
上 : 200rpm 中 : 400rpm 下 : 600rpm

開始剤配合量 0.45(wt%)にて、異なるスクリー回転数で作製した PLA/EuTPI 動的架橋ブレンド (200rpm、400rpm、600rpm) の応力-ひずみ曲線を図 2-59 に示す。いずれも優れた引張特性を有しており、600rpm の破断伸び率が最も高かった。しかし、600rpm では全体的に応力が低くなっていて、強いせん断によって PLA の分子量低下をもたらした可能性も考えられる。また、図 2-60 に示した 200rpm、400rpm、600rpm の断面 SEM 写真から、400rpm (Run 16) も 600rpm (Run 19) もドメインサイズは 5μm 以下で、きれいなマイクロ相分離構造を示したのに対して、200rpm (Run 13) では 5μm を超えるドメインが

観察された。これより、200rpm でのせん断力がわずかに弱いことが懸念される。引張試験と SEM の結果を踏まえて、モデル製品の原料とする PLA/EuTPI 動的架橋ブレンドを作製する際、スクリー回転数を 400rpm とした。

2-2-3-3-4 酸化防止剤選定

これまでの結果から、酸化防止剤は架橋反応に一定の影響を与えることが分かっている。したがって、モデル製品の原料となる PLA/EuTPI 動的架橋ブレンドを作製する前に、酸化防止剤を決める必要がある。今回、表 2-33 のデータを基本条件として、3 種類の酸化防止剤を用いて PLA/EuTPI の動的架橋混練を行った。

表 2-33 酸化防止剤選定実験

Run	PLA/EuTPI	LUPEROX101	酸化防止剤	スクリー 回転数	区分
22	90/10(wt/wt)	(架橋前)	Irganox1520L	400rpm	予備 混練
23			BHT		
24			Irganox1010		
25	90/10(wt/wt)	0.45(wt)	Irganox1520L	400rpm	動的 架橋
26			BHT		
27			Irganox1010		

各項目の詳細は以下の通りであった。

A)樹脂ペレット：PLA/EuTPI/酸化防止剤=90/10/0.3（wt/wt/wt）予備混練済みペレット

開始剤：2-2-3-3-2 の結果に基づき、LUPEROX101 を 0.45(wt%)配合した。

酸化防止剤および配合組成：表 2-28 による、酸化防止剤は予備混練の段階で配合した。

B)前処理：所定量の液状架橋開始剤と予備混練済みペレットをポリ袋に入れ、ペレット表面に開始剤が均一に付着するまで手動で振る。

C)動的架橋混練装置詳細

2-2-3-3-3 と同様

D)動的架橋温度条件

2-2-3-3-3 と同様

E)評価用ダンベル型試験片作製

2-2-3-3-3 と同様

F) 引張試験

2-2-3-3-3 と同様

G) 構造形態観察

2-2-3-3-3 と同様

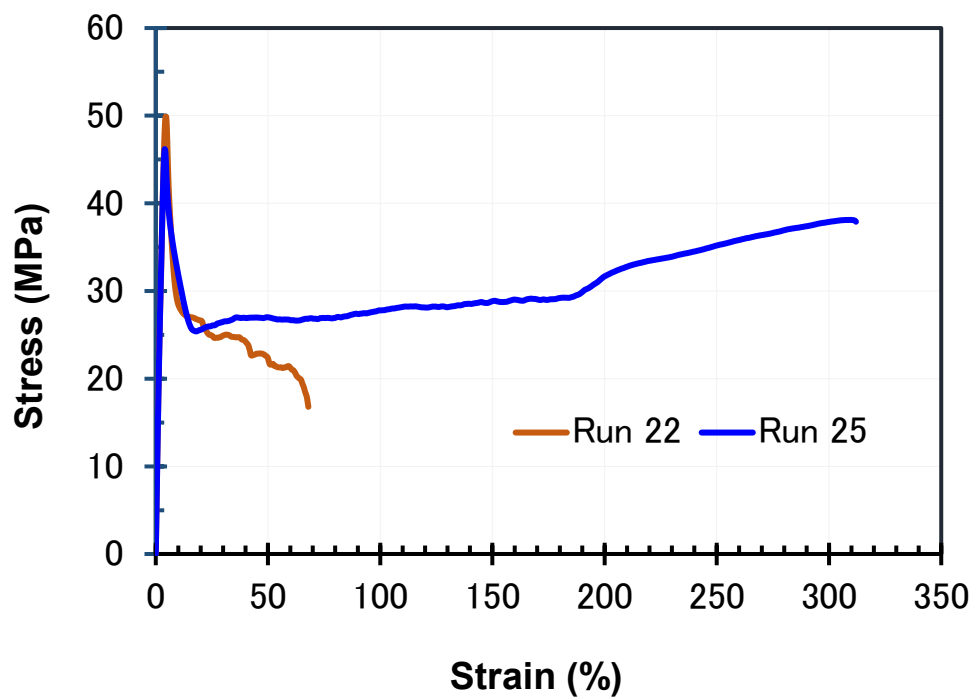


図 2-61 Irganox1520L 配合、動的架橋前後の引張特性比較

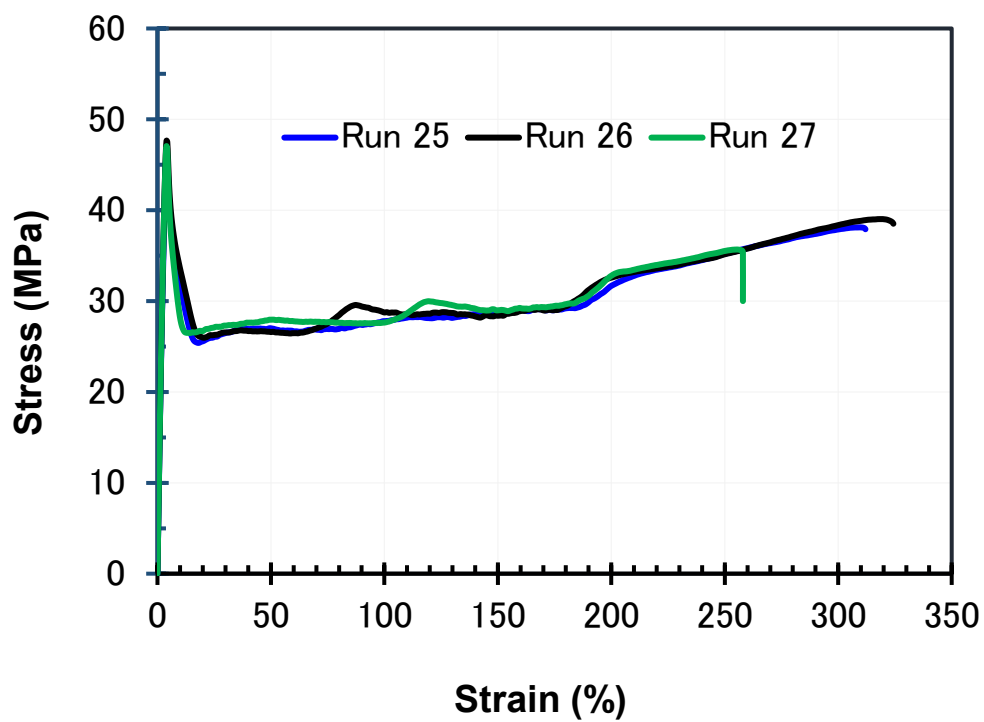


図 2-62 Run25、26、27 の引張特性比較

予備混練済(架橋前)

動的架橋後

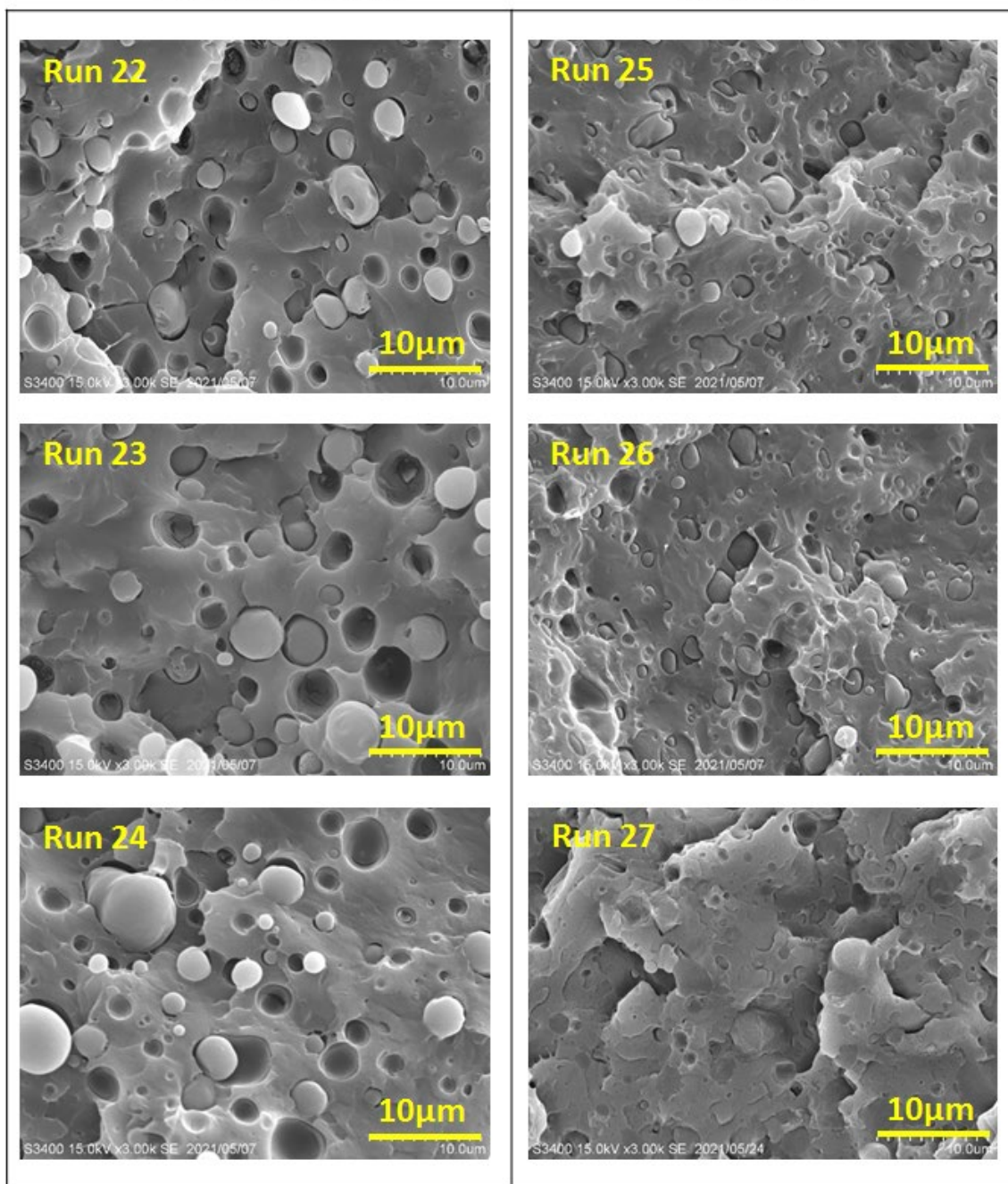


図 2-63 Run 22～Run 27 の断面 SEM 写真

図 2-61 は Run 22 と Run 25(架橋前後)の応力・ひずみ曲線である。PLA/EuTPI/Irganox1520L=90/10/0.3(wt/wt/wt)の組成を用いて、予備混練 Run 22 では 400rpm のスクリー回転数で 2 回混練を行い、数 μm のサイズの EuTPI を PLA に分散させた。Run 25 はこの予備混練済みの PLA/EuTPI ブレンドに、LUPEROX101 を架橋開始剤として、0.45(wt%)の割合で配合し、二軸押出機にて連続動的架橋を行ったものである。

図 2-61 に示されたように、架橋前の引張破断伸び率は 70%であったのに対して、架橋後の Run 25 は 310%になり、4 倍以上向上した。動的架橋による PLA/EuTPI ブレンドの物性向上が改めて実証された。

3 種類の酸化防止剤を使用して得られた PLA/EuTPI 動的架橋ブレンドの引張特性を図 2-62 にまとめた。Irganox1520L を使用した Run 25 と BHT を使用した Run 26 でわずかに物性が向上した。

Run 22～Run 27 のモルフォロジーを図 2-63 に示す。左側の Run 22～Run 24 は予備混練のみで架橋前のものであり、分散相サイズは約 1～5 μm で PLA と EuTPI の二相界面がはっきりしている。これに対して、右側の Run 25～Run 27 は左側のそれぞれの組成に動的架橋を行ったものである。Run 25～Run 27 の分散相サイズはいずれも架橋前より若干小さくなり、EuTPI 粒子が界面からの剥離は明らかに減少した。SEM 観察の結果から、LUPEROX101 を開始剤とした架橋は、PLA-EuTPI の二相界面結合状態が大きく改善したと考えられる。ポリマーブレンドの界面結合の改善は力学特性の向上と繋がる要因となる。PLA/EuTPI ブレンドにおいても、図 2-61 の通り、架橋の有無によって、PLA/EuTPI ポリマーブレンドの引張特性は大きく変化した。図 2-63 の架橋前後の二相界面結合状態と併せて、この引張特性の改善は、動的架橋に由来するものと判断できる。

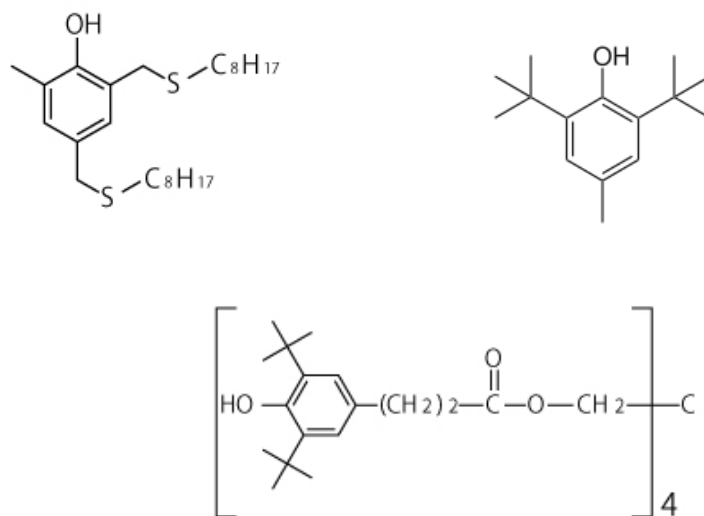


図 2-64 酸化防止剤の構造式

左上 : Irganox1520L 右上 : BHT 下 : Irganox1010

Run 22～Run 27 の酸化防止剤選定条件で得られた各組成の力学特性によると、Irganox1520L もしくは BHT を配合した組成は Irganox1010 配合品を上回っている。BHT はフェノール系酸化防止剤であり、安価で種々の樹脂に優れた酸化防止性能を有している。しかし、樹脂に配合された BHT は大気中の窒素酸化物 (NO_x) と反応して黄変することが

判明しているため[2-3]、力学特性が良くても優先順位が下がる。Irganox1520LはBHTと同じくフェノール系酸化防止剤に分類されていて、ジエン系ゴムには特に有効とされている。問題は、Irganox1520Lを配合して得られたPLA/EuTPI 動的架橋ブレンドにはわずかに薬品臭が残る。これらの点を考慮すると、Irganox1010は引張特性に若干劣るものの、変色と薬品臭には問題がないため、酸化防止剤として用いることを決めた。

2-2-3-3-5 動的架橋法モデル製品用原料作製

2-2-3-1 に記述した作製プロセス及び 2-2-3-2 に記述した製造設備とミニ製造ラインを用いて、動的架橋法モデル製品の原料作製を行った。詳細条件は以下の通りです。

A)出発原料

PLA：ユニチカ（株）製 TE-2000

EuTPI：日立造船（株）試作品（Mw：103万）、粒径：＜2mm

架橋開始剤：LUPEROX101

酸化防止剤：Irganox 1010

B) 配合比

予備混練配合組成：PLA/EuTPI/Irganox 1010＝90/10/0.3/ (wt/wt/wt)

動的架橋配合組成：PLA/EuTPI 予備混練ペレット/LUPEROX101＝100/0.45(wt/wt)

C)前処理

PLA 使用前乾燥：100℃熱風×10hr 以上

酸化防止剤の予備混合：所定量の Irganox 1010 と粉末状 EuTPI をポリ袋に入れてドライブレンドした。

LUPEROX101 の予備混合：所定量の LUPEROX101 と PLA/EuTPI 予備混練ペレットをポリエチレン製大型ボトルに密封して、LUPEROX101 が均一に樹脂ペレットの表面に付着するまでシェーカーで振とうさせる。

D)装置詳細

二軸押出機：（株）パーカーコーポレーション製 HK-250D（Φ25mm L/D=41）

EuTPI 用フィーダー：K・トロン社製 K-CL-24-KT20 二軸スクリーフィーダー

PLA 用フィーダー：K・トロン社製 K-CL-24-KQX4 単軸スクリーフィーダー

二軸押出機スクリー回転数：400rpm

ダイス：Φ3mm×2 穴

ストランド冷却：空冷コンベア＋スポットクーラー

E)温度条件

表 2-34 シリンダー温度設定値

ヒーター番号	⑧	⑦⑥	⑤④	③	②	②
ゾーン	ダイス	計量 ゾーン	混練 ゾーン	熔融 ゾーン		固体輸送 ゾーン
設定値	170℃	165℃	150℃	155℃	170℃	水冷

表 2-35 モデル製品用原料作製

Run	PLA/EuTPI/開始剤	混練基本条件	トルク	備考
28	90/10/0(wt/wt/wt)	400rpm×2 回	51～56	予備混練
29	90/10/0.45(wt/wt/wt)	400rpm×2 回	57～61	動的架橋
酸化防止剤：Irganox1010 を 0.3(wt%)配合				

F)基本操作条件

予備混練の基本条件：スクリュー回転数 400rpm×2 回混練

動的架橋の基本条件：スクリュー回転数 400rpm×1 回混練

G)連続予備混練並びに連続動的架橋の結果

PLA/EuTPI/Irganox 1010 = 90/10/0.3/ (wt/wt/wt) の配合組成とスクリュー回転数 400rpm×2 回混練の基本条件で PLA/EuTPI の予備混練を行った。得られた予備混練ペレットの分散相サイズは 5 μ m 以下であった (図 2-65)。その後、PLA/EuTPI 予備混練ペレット 100 (wt%) に対し LUPEROX101 を 0.45(wt%) 配合し、スクリュー回転数 400rpm の二軸押出機にて連続混練を行い、モデル製品の原料となる PLA/EuTPI 動的架橋ブレンドを作製した。PLA/EuTPI 動的架橋ブレンド (Run 29) と架橋前の Run 28 の断面 SEM 観察を行い、架橋前後の二相界面結合状態が確認された (図 2-65)。また、Run 29 の引張特性は Run 27 の結果を再現した。これより、モデル製品の原料作製は問題なく遂行されたと考えられる。さらに、140 分間の連続予備混練過程において、スクリューのトルク値は 51～56Nm の範囲内で安定に推移していた (図 2-46)。また、その後の動的架橋におけるトルク値も 57～61Nm の範囲内で推移しているので、予備混練も動的架橋も安定した連続操作が実行できたと判断できる。

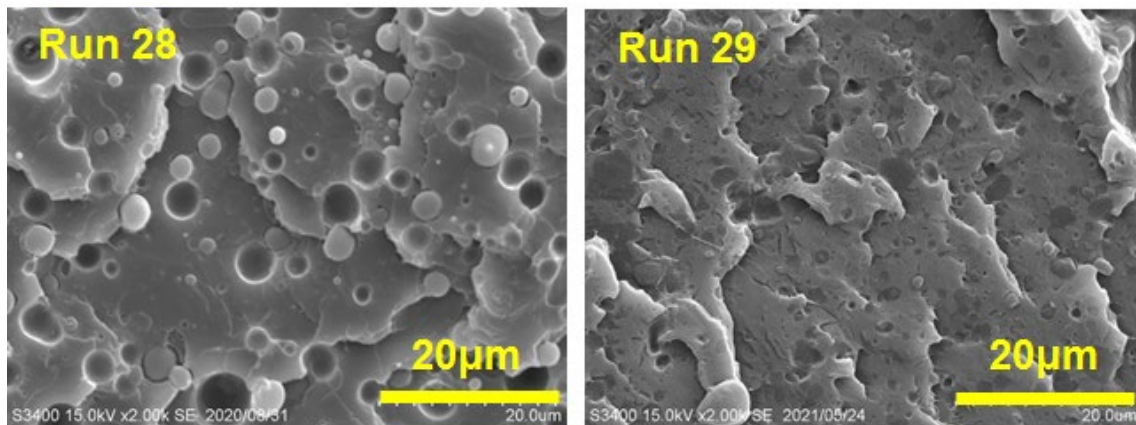


図 2-65 架橋前後の PLA/EuTPI ブレンドの断面 SEM 写真

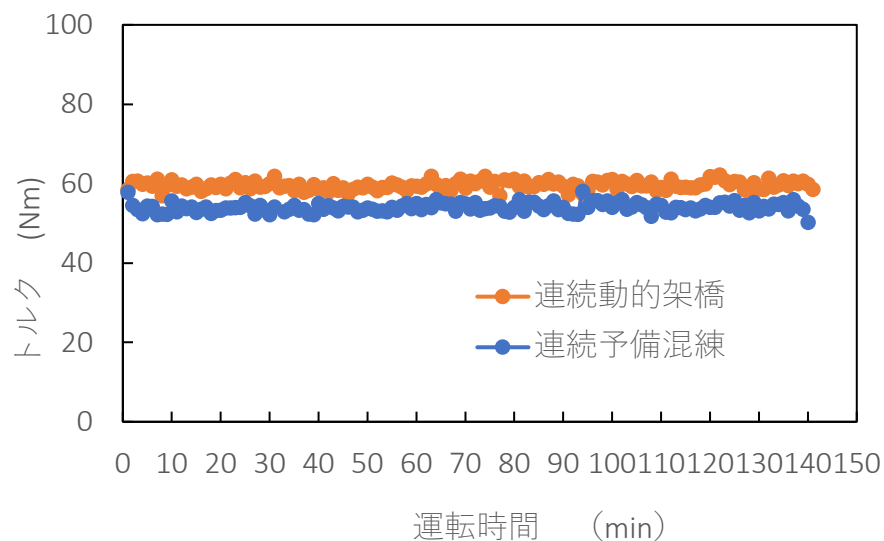


図 2-66 連続予備混練と連続動的架橋の運転時間—トルク値

2-2-3-4 動的架橋法モデル製品の射出成型

Run 29 で作製した PLA/EuTPI 動的架橋ブレンドペレットを用いて、表 2-36 の条件に従い、3 つのモデル製品とそれぞれのリファレンス製品 6 つで合計 9 つの射出成型を行った（図 2-67～図 2-69）。No.1、No.4、No.7（表 2-36）はモデル製品であり、PLA 単体と同様の条件で成型を行った。成型品外観と目視収縮率はいずれも優れた結果であった。No.1～No.3 の成型消費電力の計測はできなかったが、No.4 と No.7 の成型消費電力は PLA 単体を若干上回るものの、基準の ABS 樹脂は下回った。

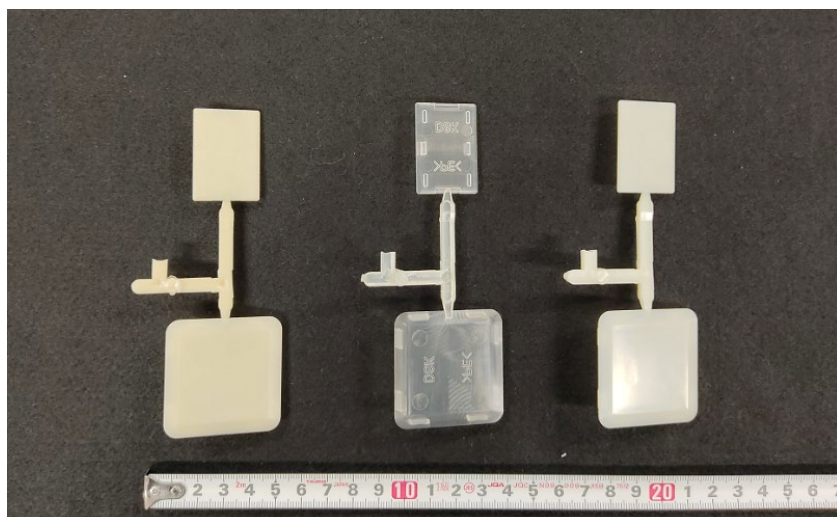


図 2-67 動的架橋法モデル製品写真-1
左から：(表 2-36) No. 1、No. 2、No. 3

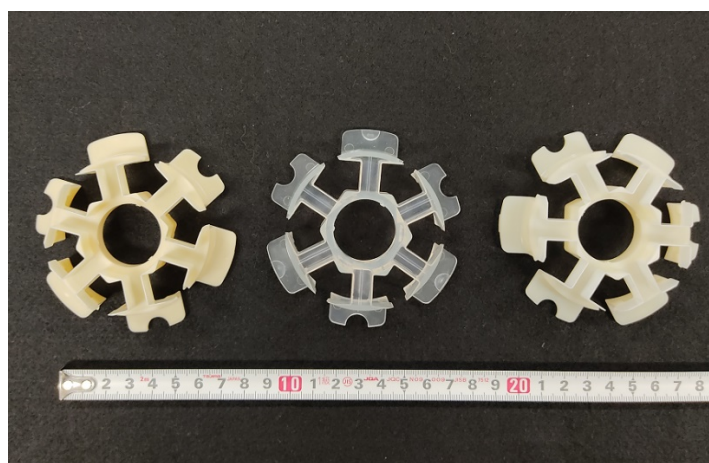


図 2-68 動的架橋法モデル製品写真-2
左から：(表 2-36) No. 4、No. 5、No. 6

表 2-36 動的架橋法モデル製品の射出成型条件と結果 (※1)

N o.	製品名	成型機	組成	成型温 度 (℃)	外 観	製品重量 kg／個	消費電力 (kwh／ 個)	消費電力 (kwh／ kg)
1	家具 部品	NISSEI P	90/10 (※2)	200	良好	---	---	---
2			PLA	200	良好	---	---	---
3			ABS	200	良好	---	---	---
4	小型エン ジン用コ アカバー	東洋機械 金属 (株) Si-100-6	90/10 (※2)	190	良好	1.66E-02	1.13E-02	6.84E-01
5			PLA	190	良好	1.72E-02	1.02E-02	5.95E-01
6			ABS	235	良好	1.44E-02	1.18E-02	8.17E-01
7	電動ドラ イバー本 体ケース (A+B)	東洋機械 金属 (株) Si-100-6	90/10 (※2)	195	良好	3.44E-02	1.68E-02	4.89E-01
8			PLA	195	良好	3.59E-02	1.58E-02	4.40E-01
9			ABS	235	良好	3.04E-02	1.84E-02	6.06E-01

※1：成型前 60℃×一晩真空乾燥、成型中のホッパ温度：70～80℃

※2：PLA/EuTPI=90/10(wt/wt)動的架橋ブレンド

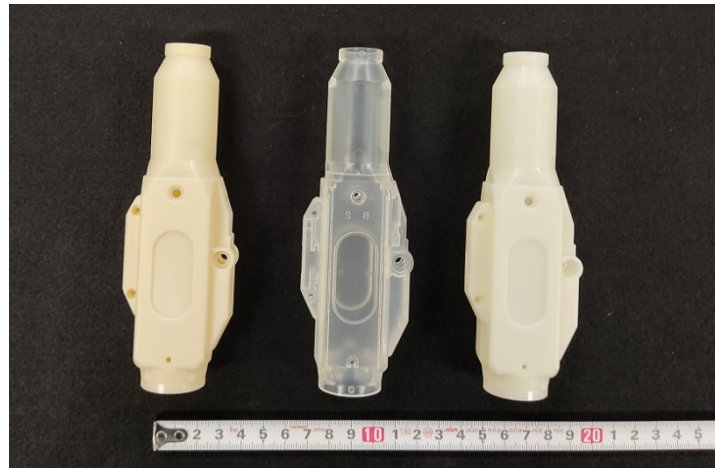


図 2-69 動的架橋法モデル製品写真-3
左から：(表 2-36) No. 7、No. 8、No. 9

2-2-3-5 動的架橋法モデル製品の構造形態観察

図 2-70 は表 2-36 の No. 1 モデル製品の断面 SEM 観察結果である。肉厚約 1500 μm の断面を観察したが、単純ブレンド法モデル製品と同じく、スキン層と中心層の二か所に焦点を当てた。スキン層も中心層も数 μm サイズのミクロ相分離構造が観察され、加熱乾燥および射出成型により分散相の再凝集はなかったと判断できる。また、単純ブレンド法モデル製品のスキン層では、射出成型の流動方向に沿った分散相の変形が観察されたが、図 2-70 の動的架橋法モデル製品では、同様の変形はなかった。動的架橋法で作製した PLA/EuTPI ブレンドは、部分架橋していることで単純ブレンド品と比べて射出成型の際の樹脂の流動速度が下がったためと考えられる。

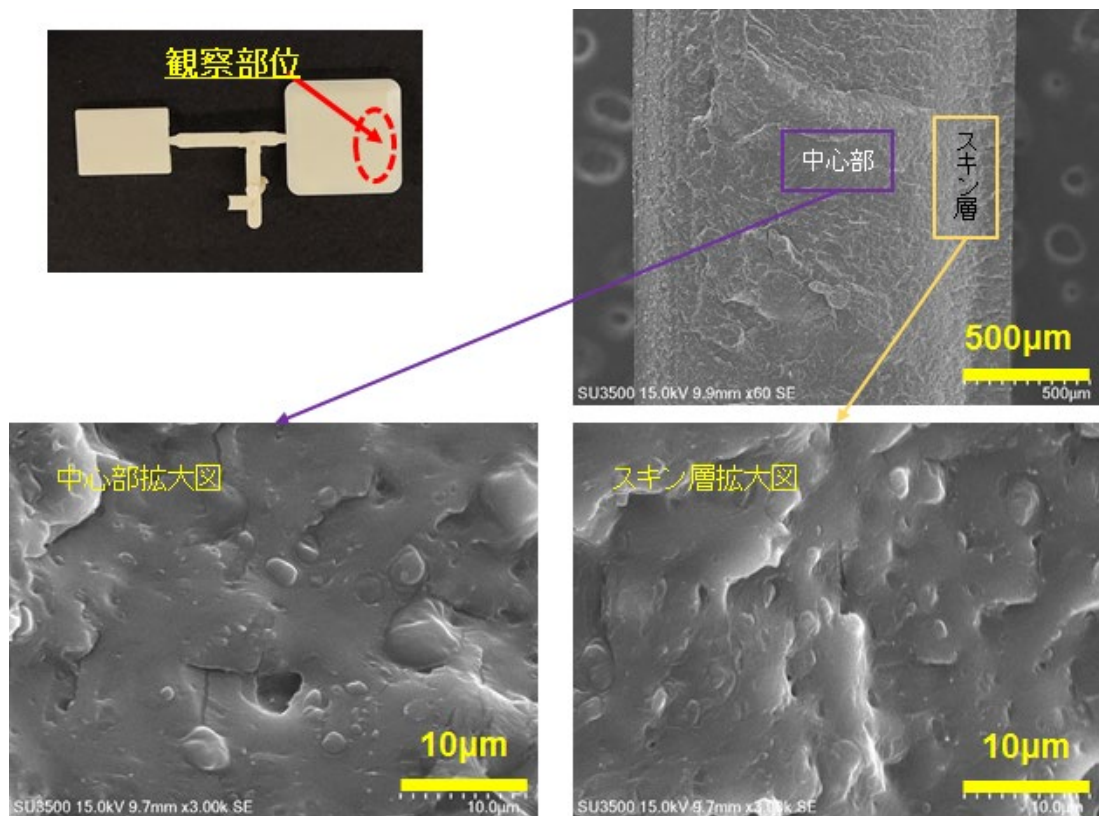


図 2-70 モデル製品 No.1 (表 2-36) の断面 SEM 写真

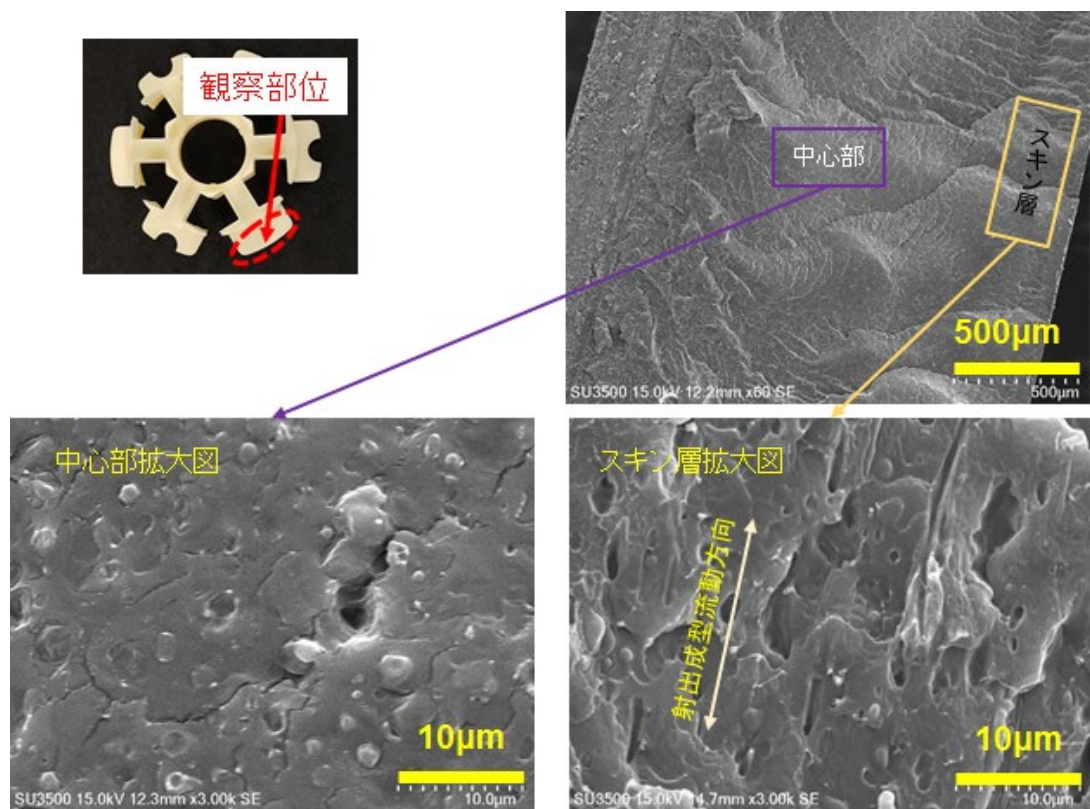


図 2-71 モデル製品 No.4 (表 2-36) の断面 SEM 写真

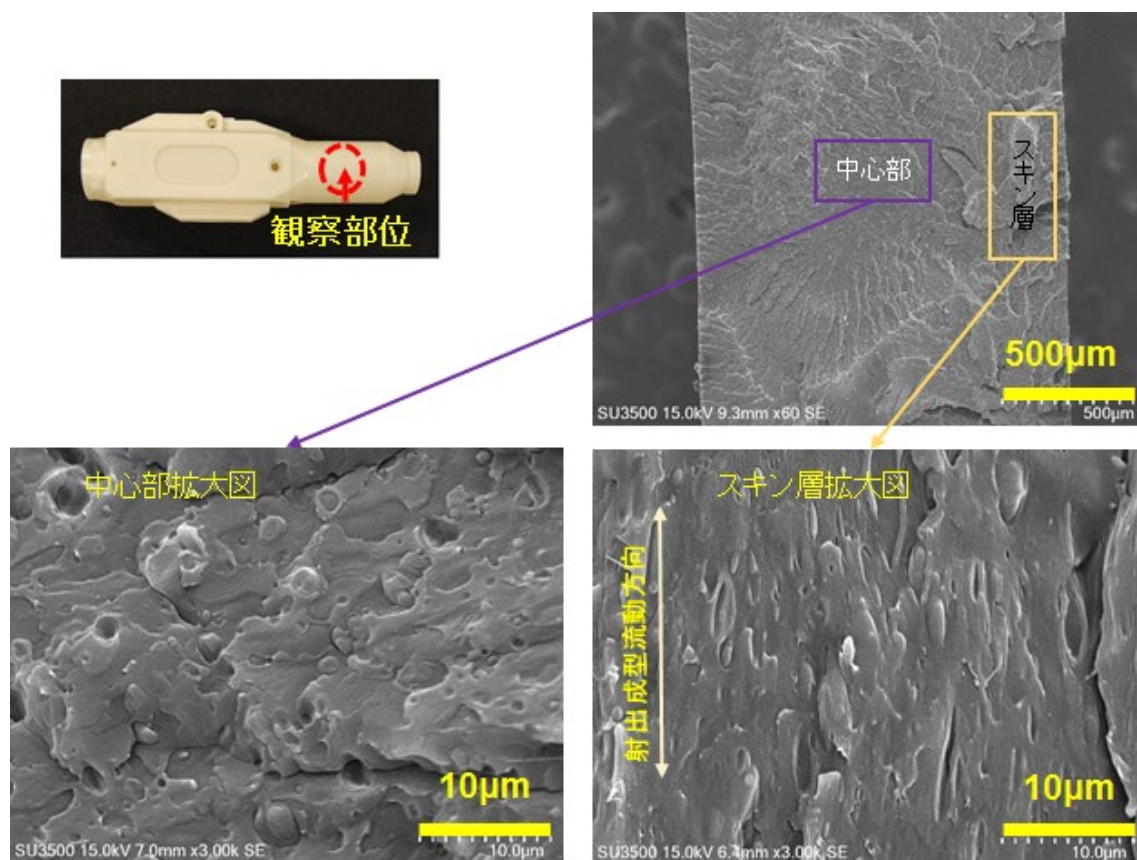


図 2-72 モデル製品 No.7 (表 2-36) の断面 SEM 写真

図 2-71 は表 2-36 の No. 4 モデル製品の断面 SEM 観察の結果である。No. 1 と同様に、厚さ方向の断面で、中心層とスキン層の二か所を観察した。その結果、中心層の SEM 写真では数ミクロンサイズのマイクロ相分離構造が見られた。また、表 2-36 の No. 1 で出ていなかった流動方向の変形は、No. 4 のスキン層で観察された。No. 1 の製品に使用した射出成型機の型締力は 60 トンであったが、No. 4 と No. 7 の成型機では 100 トンであった。一般的に、型締力の高い機種では射出圧力も高くなる。つまり、射出圧力は十分であれば、部分的架橋した PLA/EuTPI ブレンドでも、流動方向に沿った分散相の変形を引き起こせることが分かった。

図 2-72 は表 2-36 の No. 7 モデル製品の断面 SEM 観察結果である。ほかの製品と同様に、中心層とスキン層の二か所を観察した。結果は No. 4 と類似しており、中心層では通常のマイクロ相分離構造が観察されたが、スキン層では射出成型の流動方向に沿った分散相の変形が観察された。No. 4 と同様に型締力 100 トンの成型機を使用したため、十分なパワーがあれば、部分架橋した PLA/EuTPI ブレンドでも、成型の流動方向に沿った分散相の変形を引き起こせることが改めて確認された。

2-2-4 マスターバッチ法

顔料や導電性フィラーなど機能性成分をポリマーとブレンドする際、マスターバッチが良く使用される。マスターバッチとは、これらの機能性成分をあらかじめベース樹脂に高濃度に分散させておいて、ペレット化したものである。例えば、射出成型の際、マスターバッチと対象樹脂を一括で射出成型機にフィードし、射出成型の熔融—混合工程を利用して、機能性成分を対象の樹脂に均一に分散させることができる。機能性成分と対象樹脂との事前混練工程が省けるため、マスターバッチはプラスチックの着色などに広く利用されている。

PLA/EuTPI ブレンドを用いたモデル製品作製において、単純ブレンド法と動的架橋法を確立したが、いずれも成型前に PLA/EuTPI の混練工程が必要である。EuTPI が高濃度に PLA に分散した EuTPI のマスターバッチが出来れば、成型前の混練工程を省くことができる。さらに、混練設備とノウハウを持っていない一般プラスチック成型メーカーでも、PLA/EuTPI ブレンドからなるプラスチック製品の製造が可能となる。省エネと EuTPI 用途拡大などの利点を活用し、表 2-37 の通り EuTPI のマスターバッチ作製を試みた。

表 2-37 マスターバッチ作製

Run	PLA/EuTPI/酸化防止剤	混練基本条件	トルク値	結果
30	50/50/0.45	400rpm×2 回	68～72	良好

2-2-3-3-1 に記述した予備混練と同様な設備条件を使用した。L/D=41 の二軸押出機のトルク値は 68～72Nm で、汎用設備の範囲内であるため、実用化に向けて設備面の問題は無いと予想される。図 2-73 は得られた PLA/EuTPI マスターバッチの断面 SEM 観察結果であり、EuTPI は概ね粒子径 8 μ m 以下の球状粒子として PLA に分散している。今後、マスターバッチとして PLA との直接成型を試みる。

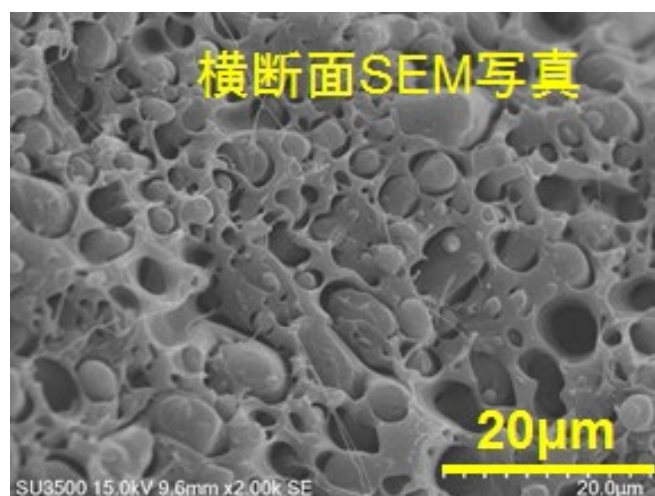


図 2-73 Run 30 で得られた PLA/EuTPI ブレンドの断面 SEM 写真

2-2-5 まとめ

実機向けのモデル製品作製にあたって、単純ブレンド法、動的架橋法とマスターバッチ法の3つの方法を用いて PLA/EuTPI ブレンドからなるモデル製品を作製した。

単純ブレンド法では、PLA/EuTPI=97/3(wt/wt)の組成で、二軸押出機の一回混練により分散相サイズ約 2 μ m 以下の PLA/EuTPI ブレンドの連続作製を実証した。得られた PLA/EuTPI ブレンドを用いて、汎用射出成型機にて 3 種類のモデル製品を作製した。PLA/EuTPI ブレンドの成型性、並びにモデル製品の外観はいずれも良好である。また、成型における消費電力は PLA 単体より若干上回ったが、基準の ABS 樹脂より消費電力は低かった。

動的架橋法では、予備混練条件の確定、架橋開始剤配合量とスクリュウ回転数の最適化及び酸化防止剤選定など一連の条件検討を経て、モデル製品の原料となる PLA/EuTPI 動的架橋ブレンドの作製条件を確定した。その後、実機レベルの二軸押出機を用いて連続動的架橋を行い、モデル製品の原料ペレットを実機向けの連続方式で作製した。得られた PLA/EuTPI 動的架橋ブレンドを用いて、単純ブレンド法と同じ射出成型機にて、3 種類のモデル製品を作製した。PLA/EuTPI 動的架橋ブレンドの成型性および外観はいずれも良好であった。また、成型における消費電力は PLA 単体より若干上回ったが、基準の ABS 樹脂より消費電力は低かった。

マスターバッチ法では、PLA/EuTPI=50/50(wt/wt)のマスターバッチの連続作製に成功した。今後、マスターバッチを用いて PLA と一括仕込みの直接成型を行う予定である。

結論として、オールバイオマスからなる PLA/EuTPI ブレンドのモデル製品作製は実機向けのレベルで完遂できたと言える。

第3章 CO₂削減量の評価

本章では、「代表的なバイオマスプラであるポリ乳酸等にトチュウエラストマー (EuTPI) を添加したオールバイオマスプラブレンド製品」における温室効果ガス削減効果 (GHG: Green House Gas) をライフサイクルアセスメント (LCA) 手法を用いて、検討することを目的とする。この検討結果は、開発品が利用される自動車、家電製品、雑貨製品などの温室効果ガス削減量の具体的な目標を示すので、重要な検討となる。

3-1 目的

本章では、事業で開発するオールバイオマスプラブレンド製品のGHG排出量と、ベースラインとして現在供用されているABS樹脂 (アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体) のそれとをLCA手法を用いて、比較検討することを目的とする。

特に、主要な基礎素材の候補となるポリ乳酸 (PLA) は、現在供用されている製品 (ベースライン) に比べ、①固く脆い、②成型加工性、③耐衝撃性に劣るので、開発品の特性を見極めながら、ブレンド効果とGHG排出量を比較し、環境調和型の素材を開発することが重要である。

令和元年度には、対象システムのGHG排出量に影響を及ぼす要因として、PLAのGHG排出量の分析およびベースラインのサーマルリサイクルを検討した。[3-1]

令和2年度は上記に加え、PLAのGHG排出量の精査、各種バイオマス樹脂のGHG排出量調査、EuTPIブレンド製品のLCA、ベースラインのマテリアルリサイクルも考慮した対象システムのGHG排出量に及ぼす影響を検討する。[3-2]

上記の検討を踏まえ、本年度は今までの総括として 代表的な生分解性樹脂であるPLAのGHG排出量をまとめ、実際の製造条件を反映した開発品のGHG排出量に及ぼす各種の変動要因を取りまとめる。

GHG (Green House Gas) = CO_{2e} = CO₂ 換算

3-2 本調査の範囲

図 3-1 に示すプロセスで製造されるオールバイオマスプラブレンド製品を対象とする。ブレンド化された開発品に加え、各種バイオマス素材、マテリアルリサイクルを検討対象とする。

なお、候補バイオマス樹脂の一つである PLA へのトチュウエラストマー（EuTPI）のブレンド比率は 5～10%が想定されている。ベースライン製品は図 3-2 に示すように、広く利用されている ABS 樹脂と設定し、開発品と比較する。

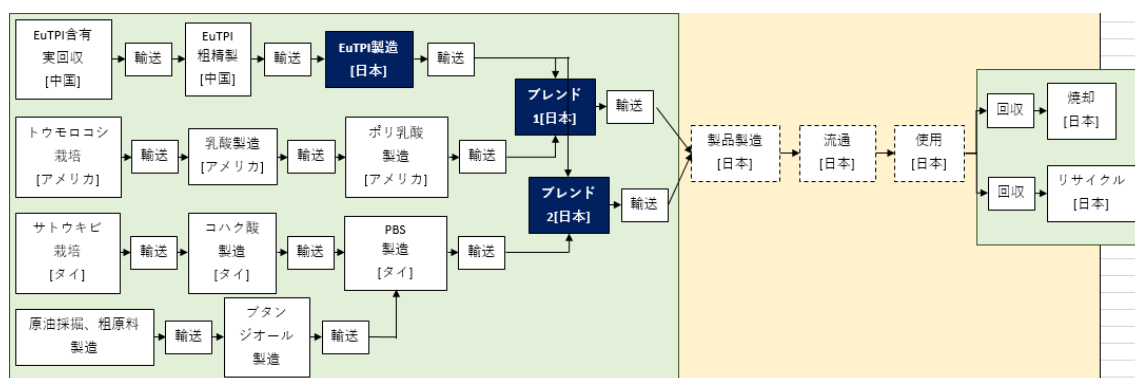


図 3-1 オールバイオマスプラブレンド製品製造のフローとシステム境界

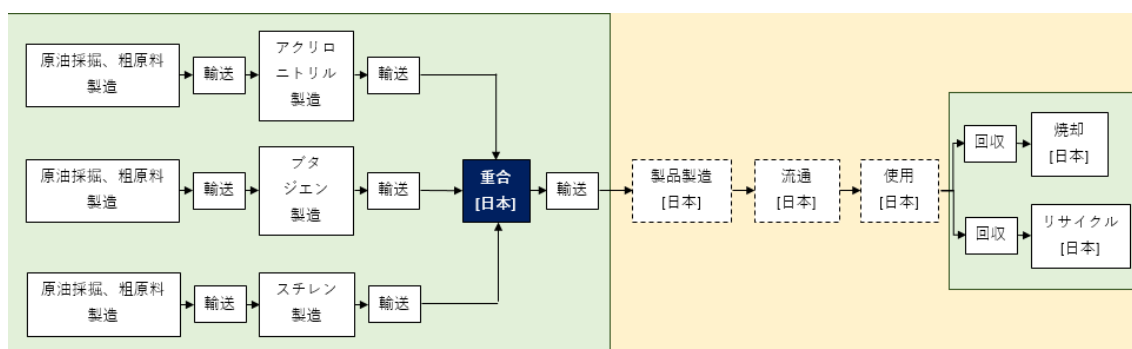


図 3-2 ベースライン（ABS 樹脂）のフローとシステム境界

3-3 ベースライン製品の利用状況と機能単位

本節では、機能単位を設定すると共に、ベースラインとしての ABS 樹脂の現状を把握する。そのため、ベースラインとしての ABS 樹脂の需要と供給を明確化し、企業で実施されている ABS 樹脂リサイクルの事例をまとめる。ベースラインの現状を明確にし、ベースラインの機能単位を設定することで、開発品と公正に比較できる。これらの検討は、実態に即したベースラインのマテリアルリサイクルモデル設定の基礎となる。

3-3-1 ABS 樹脂生産と需要[3]

樹脂価格は、日本では原料である原油・ナフサの価格に連動して変動する。原油価格は図 3-3 に示すようにこの 1 年間で急騰しており、1kL 当たり約 60 千円(バレル当たりで約 70\$)を超えている。その結果、代表的な樹脂である PE,PP の価格は、図 3-4 に示すように 2017 年の約 200 円/kg から最近では 260 円/kg に大幅に急騰している。

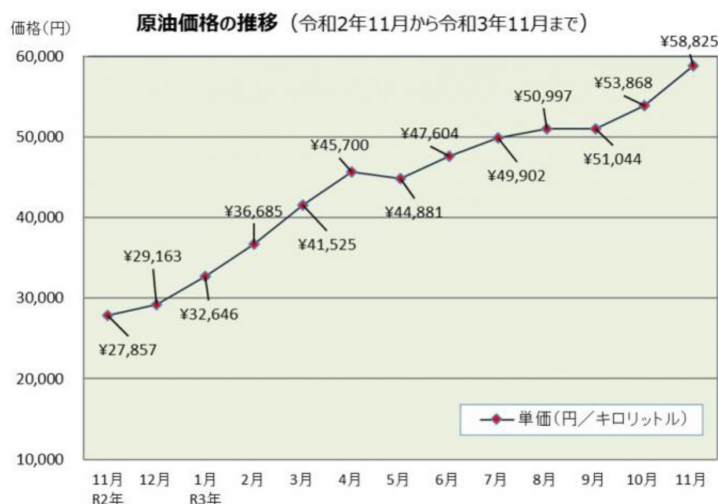


図 3-3 原油価格の変化

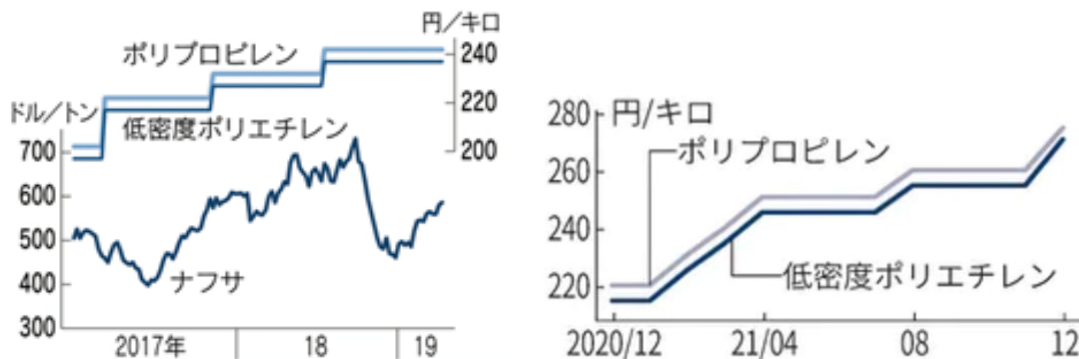


図 3-4 代表的な樹脂価格の変化

ABS 樹脂は「光沢・外観・耐衝撃性に優れ、成形収縮性が小さい、メッキ性が高い」樹脂として OA 機器、自動車部品（内外装品）、ゲーム機、建築部材（室内用）、電気製品など多くの製品に利用されている。

最近の日本経済新聞の記事に基づくと、ABS 樹脂の単価は約 2000\$/t（約 200 円/kg）と汎用樹脂とほぼ同等の価格で取引されていたが、汎用樹脂と共に 1 割（約 30 円）以上の上昇が公表されている。

<国内出荷量と用途>

我が国の ABS 樹脂出荷状況は、日本 ABS 樹脂工業会が統計データ[3-3]として公開している。図 3-5 に示すように、2000 年には出荷量全体は約 60 万トン、そのうち輸出は約 20 万トンの規模であったが、2019 年には出荷量全体は約 35 万トン、そのうち輸出は約 10 万トンの規模で国内向けの ABS 樹脂の出荷量は年々減少している。このように、日本国内での ABS 樹脂出荷量は、24 万トン/年であるのに対し、輸出量は 12 万トン/年と高い比率を示している。

遡ると国内向け出荷量は、1998 年の年間 63 万トンがピークであり、輸出向け出荷量は 2004 年の年間 22 万トンをピークに徐々に減少している。

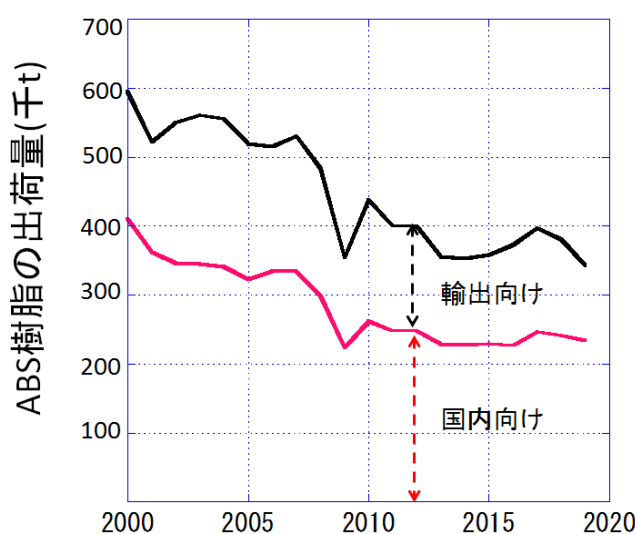


図 3-5 ABS 樹脂の出荷量の推移 出典：ABS 樹脂工業会

国内向けの出荷先は、図 3-6 のように、車両用の ABS 樹脂の出荷量が増加し ABS 樹脂の国内需要の約 1/2 は車両用に支えられているのに対し、家電メーカーの生産拠点の海外移転などにより電機器具用の出荷量は減少している。

国内で生産される四輪自動車の ABS 樹脂使用量を、以下に推算する。
車両には自動車、列車など多様な移動体が含まれるが、その多くは四輪自動車である。そこで、四輪自動車向け ABS 樹脂の出荷量を当該年の生産台数[3-4]、ABS 出荷量の推移から推算した図 3-7 によると、車両用の ABS 樹脂の出荷量は、四輪車 1 台あたりで、約 6kg

から約 10kg に増加している。代表的な四輪自動車メーカーであるトヨタ自動車は、従来から TSOP（トヨタスーパーオレフィンポリマー：PP 系樹脂）の拡大を進めていることが、環境報告書などでアピールされ[3-5]、樹脂バンパーなど外装用途のリサイクル性を高めている。一方で、自動車業界は、自動車のダッシュボードなど ABS 樹脂の利用が拡大されていることが示唆される。

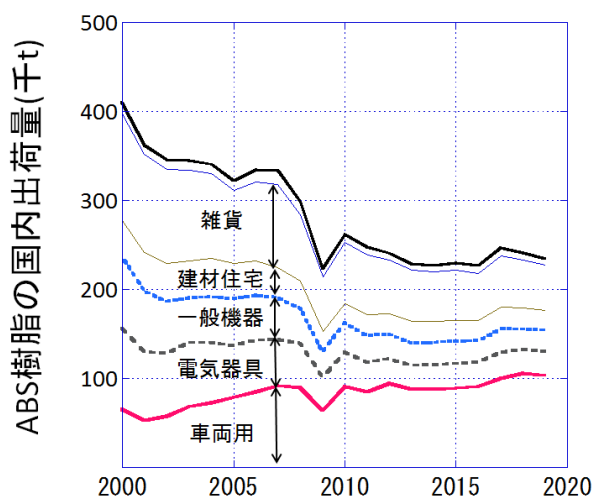


図 3-6 ABS 樹脂の用途別国内出荷数の推移 出典：ABS 樹脂工業会

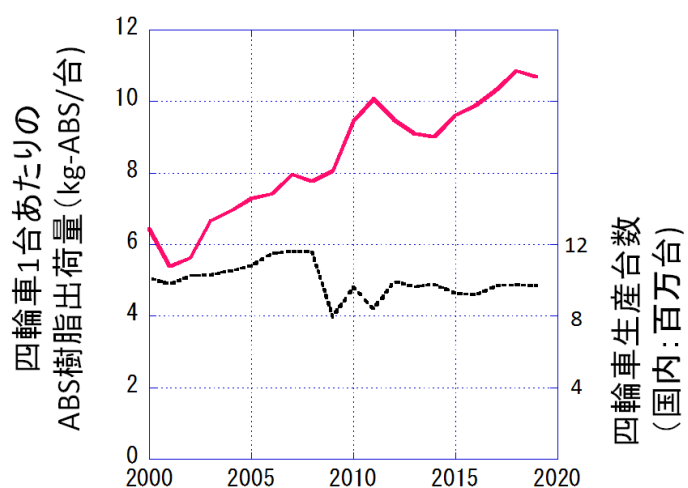


図 3-7 自動車向け ABS 樹脂の出荷量の推移

3-3-2 機能単位設定の考え方

ベースライン製品（部品、素材）の機能単位設定は、次の二つのステップで考えることができる。

第1ステップ) 開発品の適用用途を明確にし、従来材との代替をベースラインと設定する。

第2ステップ) ベースライン素材の需給から、平均的な製品のベースラインを設定する。

一般的に、素材はニーズに対して開発される場合が多いが、新規素材開発には期間がかかるので、シーズ提供となるケースも多い。できるだけ、素材開発と具体的な用途への素材供給とのタイムラグを短縮し、需要先に対応できるような開発が求められる。

現在のバイオマス樹脂の用途として期待されているのは、生分解性の特性を活用できる短期寿命の製品群であるが、リサイクルできない限り大量生産大量消費の供給体制の変化は期待できない。

2021年に開催された気候変動締約国会議 COP26 では、パリ協定で目標とされた 1.5°C 以内の温度上昇を目指して、各国が 2050 年のカーボンニュートラルを目標として設定しているが、当面は GHG 排出量削減、資源枯渇を緩和する代替素材利用を推進するため、資源循環によって二つの課題を両立できるかにかかっており、本開発の意義もこの二つの課題の達成にある。

具体的には、素材のリサイクル性を高め、天然資源の投入およびリサイクルに係るエネルギー消費量のいずれをも削減するための道筋を明らかにする機能単位を設定することが要求される。

<開発品の用途と機能単位>

生分解性の特徴を活用するには、寿命が長い製品システムに加え、比較的短寿命（～数年以内）の製品への代替が必要となる。ここで、図 3-6 に示した ABS 樹脂の用途から、長寿命の製品群を以下に示す。

- ・長寿命部品（10 年程度以上）：車両、電気器具、建材住宅

一方、「雑貨、一般機器」は、用途によっては数年程度以下の短寿命でも対応可能な製品群である。例えば、雑貨のなかでゴルフボールなど玩具類、フィルムなどの包装類などには長期耐用性が求められるケースは少ない。しかし、これらの短寿命プラスチック製品の多くは、一般廃棄物として廃棄、回収されるケースが多いので、最終的にはサーマルリサイクルしか期待できない。

プラスチックが大量消費される「自動車（車両）、家電製品（電気器具）、住宅（建材住宅）」は、それぞれのリサイクル法が整備されており、廃プラスチックの回収・再商品化が実現できる特徴があり、マテリアルを含むリサイクルが徐々に進められている。

このように、ベースラインの ABS 樹脂が利用されている製品群では「量的な資源循環とリサイクル性」を両立させるのは困難であり、以下のような特徴がある。

- ・短寿命部品：主にサーマルリサイクルまたは埋立処理
- ・長寿命部品：マテリアルリサイクルとサーマルリサイクル

(3)マテリアルリサイクル

ベースラインとして設定する長寿命製品のなかで、自動車部品としての ABS 樹脂が拡大しているが、自動車用の主要プラスチックは PP である。PP はバンパー材としてリサイクルされているが[3-5]、残渣としてのシュレッターダストは燃焼され、サーマルリサイクルされる場合が多い。

一方、電気器具向けの ABS 樹脂の出荷量は急減しているが、その理由として以下が挙げられる。

- 1)家電製品生産拠点の海外移転：2000 年以降も汎用品を中心に電気機械メーカーの工場は中国、東南アジアに移転されているので、素材を現地調達または日本から輸出するなどの影響があることが報告されている。[3-6]
- 2)家電リサイクル工場でのリサイクル材回収利用促進：家電リサイクル工場で回収・再商品化される各種樹脂の利用が新聞などに報道されており[3-7]、新規樹脂の需要が削減されたと推察できる。

そこで、次節ではベースライン製品の大規模マテリアルリサイクルの事例として、家電リサイクル法に基づくマテリアルリサイクル状況をまとめ、ベースラインを設定する。

なお、開発品とベースラインのリサイクル適用は、供給量により変動することが予想されるので、リサイクル比を変数として GHG 排出量に及ぼす影響を評価し、ISO-LCA の解釈で要求される感度分析を実施する。

3-3-3 家電製品のリサイクル状況

平成 13 年（2001 年）4 月に施行された家電リサイクル法（特定家庭用機器再商品化法）以前には、一般家庭から排出される年間約 60 万トンもの家電製品の回収が容易な金属以外は埋め立てられていた。（図 3-8）埋立地の逼迫に加え、廃家電に含まれる有用資源の再利用促進を目的に、法律が制定された。

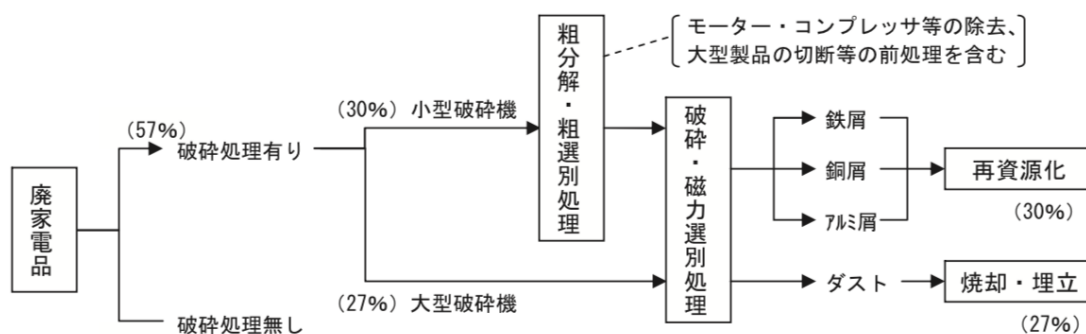


図 4-2 家電 4 品目の処理の概要

出所：産業構造審議会廃棄物処理・再資源化部会第 2 回電気・電子機器リサイクル分科会
（平成 8 年 10 月 16 日開催）資料

図 3-8 家電リサイクル法施行以前の廃棄物の流れ[3-8]

（出典：平成 16 年度版家電リサイクル年次報告書、家電製品協会）

この施行により設置された家電リサイクル工場でのリサイクルにより、再生樹脂の利用が拡大しており、種々の発表がなされている。

(1)プラスチックフロー（入力）の推計

家電製品に含まれるプラスチック量（1993）は、ブラウン管カラーテレビ、冷蔵庫、洗濯機 それぞれの製品重量に対するプラスチック比率は、23%,40%,36%であり、これらで使用する ABS 樹脂は 17%に相当する（表 3-1）ことが報告されている[3-9]。この文献では、図 3-9 のように、素材構成中のプラスチックの割合が高いことが示されている。この図でテレビは、ブラウン管テレビである。

表 3-1 家電リサイクル対象製品の素材構成、プラ素材構成[3-9]

表 3 家電製品の構成材料(1982 年度製品の重量%)

	鉄	銅	アルミ	プラス チック	ガラス	その他
カラーテレビ	10	3	2	23	57	5
電気冷蔵庫	50	4	3	40	—	3
電気洗濯機	53	4	3	36	—	4

1982年製品

表 4 表 3 の家電製品 3 品目のプラスチック類の内訳

	割合(%)
PP(ポリプロピレン樹脂)	36
PS(ポリスチレン樹脂)	23
ABS(アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂)	17
PUR(ポリウレタン樹脂)	6
PVC(ポリ塩化ビニル樹脂)	4
PF(フェノール樹脂)	3
AS(アクリロニトリル・スチレン樹脂)	2
PE(ポリエチレン樹脂)	1
その他	4

出典)森田正明:電機/電子材料におけるリサイクル、電学誌113(1)、p35(1993)

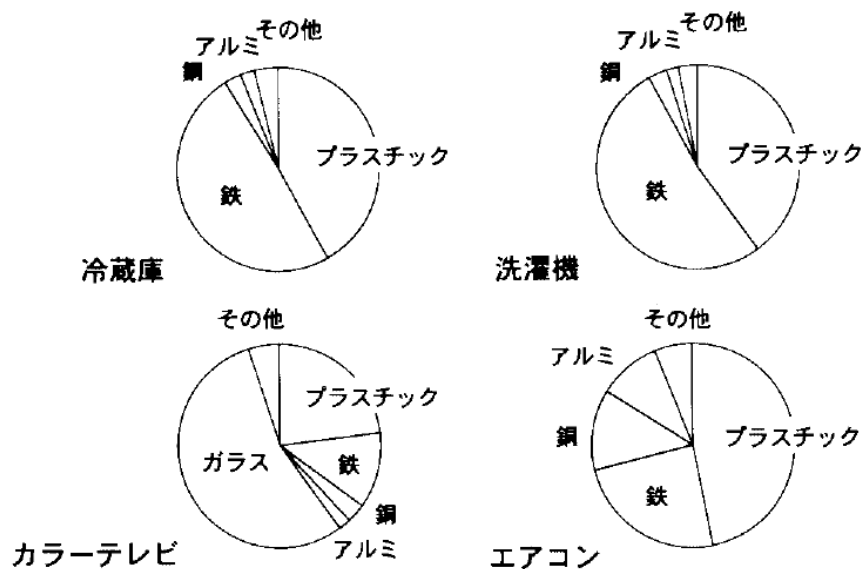


図 1 家電製品の材料構成(重量比)

図 3-9 家電リサイクル法対象製品の材料構成比[3-9]

プラスチック処理促進協会は 2009 年に図 3-10 に示すように、家電製品協会（2002 年製品）の調査結果に基づき家電製品の素材構成とプラスチック素材の内訳を公表している[3-10,11]。この図から、ベースラインの ABS 樹脂が多用されているのは、冷蔵庫とエアコンであることが分かる。

家電製品の寿命は、下記の家電製品協会の分析結果[3-12]から 10 年以上であり（表 3-2）、図 3-10 の対象製品はベースライン設定年の 2018 年近くに解体されていると推測されるので、分析データとして適切である。

表 3-2 代表的な家電製品の平均寿命[3-12]

品目	エアコン	冷蔵庫・冷凍庫	洗濯機・衣類乾燥機
平均使用年数（年）	15.3	15.8	11.7

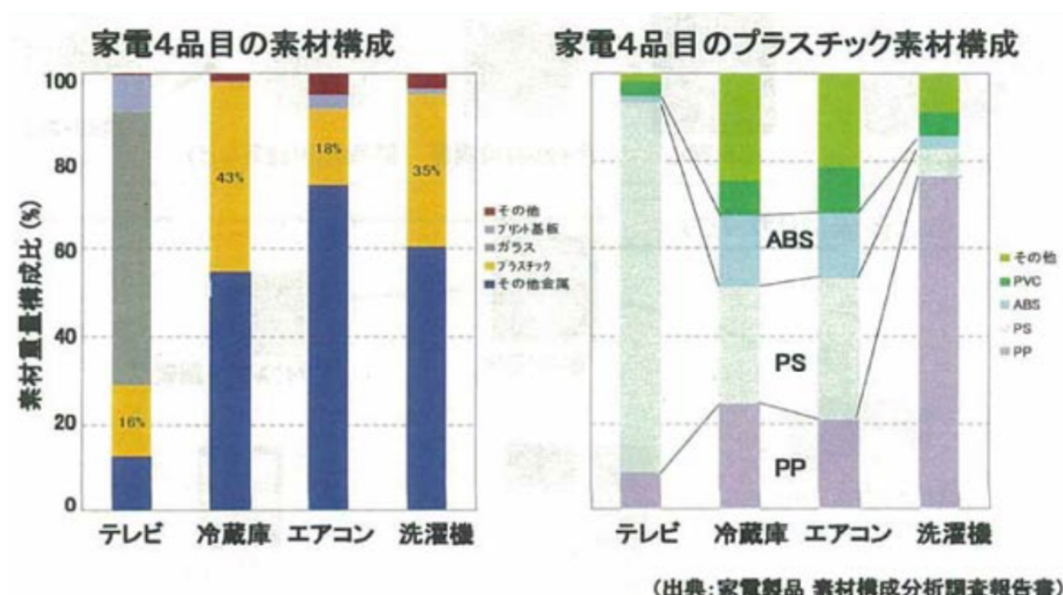


図 3-10 家電リサイクル法対象製品の素材構成、プラ素材構成[3-9,10]
(プラ処理協：2009 年発表) 基データは家電製品協会（2002 年製品）

一方で、家電製品は家電メーカーが従来から LCA の対象としているので、過去の家電製品生産時のインベントリデータを過去の文献から調査した。その結果、エアコン、冷蔵庫、洗濯機の素材構成が、それぞれ、表 3-3[3-13]、3-4[3-13]、3-5[3-14]のように得られた。得られたデータは、洗濯機は 1996 年の全自動式であり、エアコン、冷蔵庫は 2007 年に公開されており、分析データとして利用可能である。

表 3-3 エアコンの構成部品例[3-13]

表 3.2.4-1 エアコン製造（組立て）のインベントリデータの例

マテリアルバランス	部品	構成素材	入出力	
室内機	熱交換器	伸銅品	2.1	kg
		アルミニウム板	1.65	kg
		冷間圧延鋼板	0.25	kg
	底フレーム 背面断熱材 前面グリル フロントパネル ドレンパン ファンローター ファンモーター 電液品アッセイ 電装品箱 据付板 梱包材 水平羽根 舌部 電装品カバー 左右側板 パッキンケース	ABS 樹脂	1.1	kg
		塩化ビニリデン	0.02	kg
		PS 樹脂	1.2	kg
		PS 樹脂	0.52	kg
		PS 樹脂	0.7	kg
		AS 樹脂	0.65	kg
		モールドモーター	0.8	kg
		電子部品アッセイ	0.25	kg
		ABS 樹脂	0.18	kg
		冷間圧延鋼板	0.8	kg
		段ボール箱	1.17	kg
		PS 樹脂	0.19	kg
		ABS 樹脂	0.1	kg
		冷間圧延鋼板	0.02	kg
		ABS 樹脂	0.69	kg
		段ボール箱	0.136	kg
		計	12.526	kg
組立てエネルギー バランス		電力	33.73	kWh
		都市ガス燃焼	2.51	m ³
		重油燃焼	0.681	kg
		LPG 燃焼	0.0002	kg
		酸素	0.314	m ³
		窒素ガス	0.235	m ³
		処理水	414	kg
		MMA 樹脂（アクリル）	0.422	kg
		インプロビルアルコール	0.603	kg
		酢酸ビニル樹脂系接着剤	8.08E-5	kg
		潤滑油	0.074	kg
組立て（アウトプット）		2.5 kW 級エアコン	1	台
		オイル排出	0.571	kg
		排水検出	0.507	kg
		汚泥排出	0.282	kg
		計		
マテリアルバランス			入出力	
使用工程		電力	8970	kWh
		R410A 大気放出	0.0515	kg
		計		

表 3-4 冷蔵庫の構成部品例[3-13]

表 8.1.2-1 想定した 3 種類の冷蔵庫の消費エネルギーと使用される素材質量

	ケース 1, 2 : 特定フロン	ケース 3 : 代替フロン (前期)	ケース 4 : 代替フロン (後期)
製品仕様	400 L 程度, 2 ドア, 冷凍冷蔵庫	400 L 程度, 2 ドア, 冷凍冷蔵庫	400 L 程度, 4 ドア または 5 ドア, 冷凍 冷蔵庫
使用素材量 (kg)			
塗装鋼板	10.31	10.82	19.33
溶融めっき鋼板	5.99	5.54	3.25
電気めっき鋼板	5.99	5.54	3.22
ステンレス鋼板	0.24	0.56	—
電磁鋼板	2.96	2.95	0.54
冷間圧延鋼板	12.21	12.83	5.75
銅	3.18	3.24	1.25
アルミニウム	0.98	1.07	1.11
ABS	6.27	6.19	6.87
PS	8.71	8.65	7.46
PP	8.55	8.66	10.48
PE	0.40	0.40	—
PVC	2.20	2.20	1.22
PET	0.01	0.01	—
その他熱可塑性樹脂	1.38	1.40	—
PUR	7.18	8.02	7.48
冷媒 特定フロン (CFC-12)	0.20	—	—
冷媒 代替フロン (HFC-134a)	—	0.18	0.18
発泡剤 特定フロン (CFC-11)	0.84	—	—
発泡剤 代替フロン (HFC-141b)	—	0.69	—
シクロペンタン (シクロヘキサンで代替)	—	—	0.8
ガラス	0.24	0.24	—
紙, 段ボール	6.53	6.76	5.49
圧縮機	—	—	7.97
電線	—	—	0.89
SBR	—	—	0.14
プリント基板	—	—	0.49
その他	1.70	1.81	0.80
合 計	86.07	87.76	84.72
組立てに要するエネルギー			
電力 (kWh)	70.8	70.8	29.9
天然ガス燃焼 (kg)	5.46	5.46	—
都市ガス 13A (m ³)	—	—	1.50
LPG 燃焼 (kg)	—	—	0.0055
軽油燃焼 (kg)	0.328	0.328	—
重油燃焼 (kg)	1.67	1.67	0.97

表 3-5 洗濯機の構成部品例[3-14]

Table 1 Materials for the production of washing machines

material		conventional type	water-saving type	calculation assumptions
metal sheet	cold rolled steel sheet kg	0.82	0.00	
	hot-dip zinc-coated carbon steel kg	14.87	17.70	
	stainless steel sheet kg	0.25	3.37	
	aluminum sheet kg	0.68	0.57	
	copper sheet kg	0.62	0.70	
total metal kg		17.24	22.34	
plastics	PP kg	8.80	6.40	
	PS kg	1.51	1.58	
	PVC kg	0.28	0.41	
	ABS kg	0.03	0.03	
	AS kg	0.06	0.09	
	others kg	1.133	1.68	added to P P
total plastic kg		11.82	10.19	
other materials kg		3.31	1.71	neglected
paper for packaging kg		2.93	2.93	
total kg		35.29	37.17	

これらの報告書[3-15]に示されている製品群は、家電製品の 10 年以上の使用を経て寿命になり、約 10 年後の 2018 年度に廃棄処分される。そこで、2018 年の廃家電製品の処理台数とこれらプラスチック素材構成から、回収ポテンシャル（回収最大可能量）を推計する基礎資料とする。

例えば、対象製品の一つである家庭用エアコン（小型：2.5kW 級）には、表 3-3 に示すように、1 台あたり約 2kg の ABS 樹脂が採用されている。家電リサイクル工場では、ABS 樹脂が全て回収される理想的な条件で、回収ポテンシャルを推計する。

上述した 2 種のデータの特徴を、表 3-6 にまとめる。なお、テレビは現在の液晶方式と従来のブラウン管方式が混在しているので、検討の対象から除外している。

表 3-6 家電製品の樹脂構成推計の前提条件

(1)家電製品協会で調査した(2002年製品)

家電製品のプラスチック比率、各樹脂の構成比率

	プラ比率	PP比率	PS比率	ABS比率	その他
<製品>	(-)	(-)			
・エアコン	0.18	0.20	0.34	0.14	0.32
・冷蔵庫	0.43	0.24	0.26	0.16	0.34
・洗濯機	0.35	0.77	0.06	0.03	0.14

(2)LCAインベントリデータ事例

<製品>	諸元	重量(kg)	プラ kg (-)	うちABS kg (-)	出典
・エアコン	2.5kW級	12 (室内機)	5.3 (0.44)	2.0 (0.38)	2007
・冷蔵庫	400L	80	34.7 (0.43)	6.0 (0.17)	2007
・洗濯機	5.0kg級	37	10.2 (0.28)	0.03 (0.003)	1996

(2)プラスチックフロー（出力）の実績

家電リサイクル法は 2001 年の施行以来、家電製品協会が全国レベルでの回収、再商品化データを整理している。その一例として、2019 年度の事例を表 3-7 に示す[3-15]。

各年度の対象家電製品毎の引き取り台数、処理台数・重量、再生化重量が、再商品化された素材と共にまとめられている。ここで、プラスチックは「その他の有価物」として計上されている。家電メーカー毎に同様のデータも公開されており、三菱電機の事例（2019 年度）を表 3-8 に示す[3-16]。

これらの表から、廃家電の入力と再商品化量としての出力の関係が推算できる。出力である再商品化量の増大のため、種々の技術開発も進められてきたので、本節ではプラスチックリサイクル量の変化と共に、開発技術も整理する。

再商品化のために処理された家電製品台数は、図 3-11 に示すように 家電ポイントの還元が行われた 2010 年には年間総計約 2600 万台が処理されたが、その後は毎年 1200 万台前後で推移している。再商品化された「その他有価物（プラスチック）」は、約 12 万トン/年である。（図 3-12）

表 3-7 家電リサイクル法に基づく家電製品回収と資源の再商品化（2019 年度）[3-15]

令和元年度再商品化等実績 全国版(AEHA)	令和元年度
家電リサイクル法に基づき、製造業者等及び指定法人が1年間（平成31年4月1日～令和2年3月31日）に再商品化等を実施した総合計の状況。	

◆廃家電4品目の再商品化実施状況

	単位	エアコン	テレビ		冷蔵庫・冷凍庫	洗濯機・衣類乾燥機
			ブラウン管式	液晶・プラズマ式		
指定引取場所での引取台数	千台	3,581	993	2,371	3,597	4,230
再商品化等処理台数	千台	3,573	973	2,301	3,544	4,227
再商品化等処理重量	トン	145,756	23,741	42,285	221,648	167,781
再商品化重量	トン	135,000	17,069	36,351	177,836	152,793
再商品化率	%	92%	71%	85%	80%	91%

◆部品及び材料等の再商品化実施状況

○製品の部品又は材料として利用する者に有償又は無償で譲渡し得る状態にした場合の当該部品及び材料の総重量

	単位	エアコン	テレビ		冷蔵庫・冷凍庫	洗濯機・衣類乾燥機
			ブラウン管式	液晶・プラズマ式		
鉄	トン	39,192	2,410	16,355	87,038	73,959
銅	トン	9,272	957	361	3,736	2,811
アルミニウム	トン	10,523	24	1,738	1,759	3,257
非鉄・鉄など混合物	トン	50,699	69	716	26,453	18,081
ブラウン管ガラス	トン	—	8,456	—	—	—
その他の有価物	トン	25,314	5,153	17,181	58,850	54,685
総重量	トン	135,000	17,069	36,351	177,836	152,793

* 値は全て小数点以下を切捨て

* 「その他の有価物」とは、プラスチック等である。

表 3-8 三菱電機の家電リサイクル工場の操業実績（2019 年）[3-16]

特定家庭用機器廃棄物の再商品化等実施状況

	単位	エアコン	テレビ		冷蔵庫・冷凍庫	洗濯機・衣類乾燥機
			ブラウン管式	液晶・プラズマ式		
指定引取場所での引取台数	千台	465	72	80	444	157
再商品化等処理台数	千台	457	71	76	429	157
再商品化等処理重量	トン	18,721	1,605	1,354	25,588	6,059
再商品化重量	トン	17,655	1,189	1,178	20,605	5,669
再商品化率	%	94%	74%	87%	80%	93%

素材別再商品化重量

	単位	エアコン	テレビ		冷蔵庫・冷凍庫	洗濯機・衣類乾燥機
			ブラウン管式	液晶・プラズマ式		
鉄	トン	4,435	182	564	10,007	2,676
銅	トン	1,156	67	11	486	123
アルミニウム	トン	2,578	2	59	317	128
非鉄・鉄など混合物	トン	5,921	3	3	3,114	575
ブラウン管ガラス	トン	—	568	—	—	—
その他の有価物	トン	3,564	364	538	6,679	2,166
総重量	トン	17,655	1,189	1,178	20,605	5,669

* 値は全て小数点以下を切捨て

* 「その他の有価物」とは、プラスチック等である

3,600トンの
再生樹脂



27%

計 13,311トン

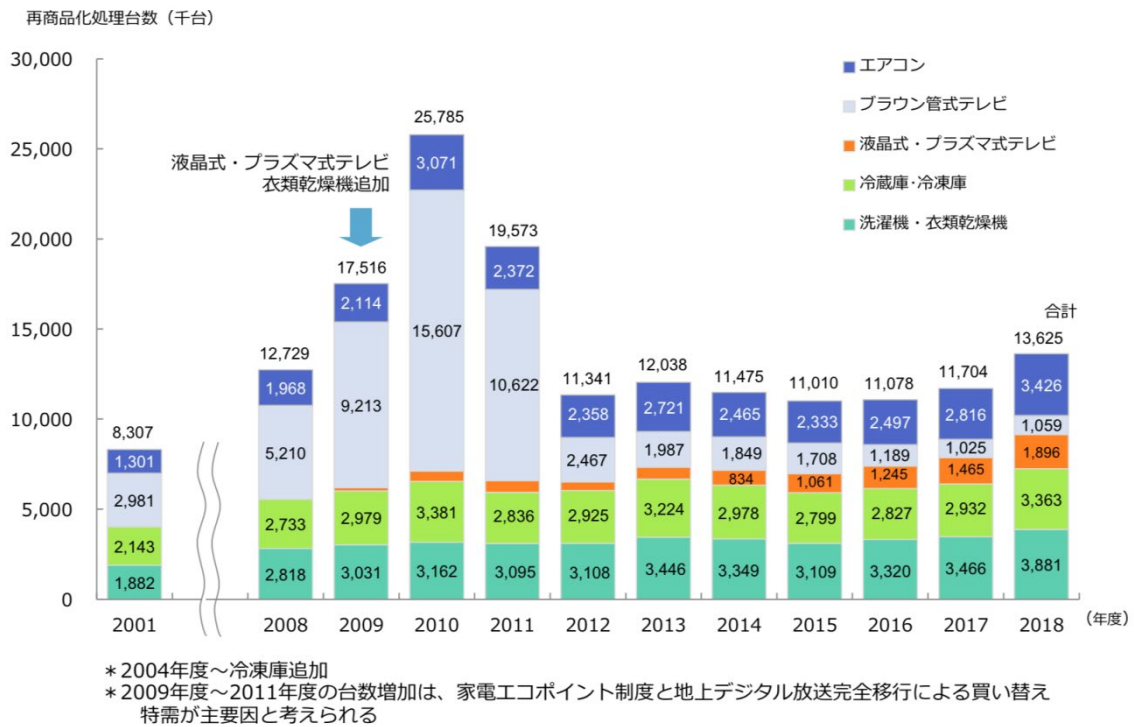


図 3-11 家電リサイクル法による再商品化処理台数の推移[3-12]

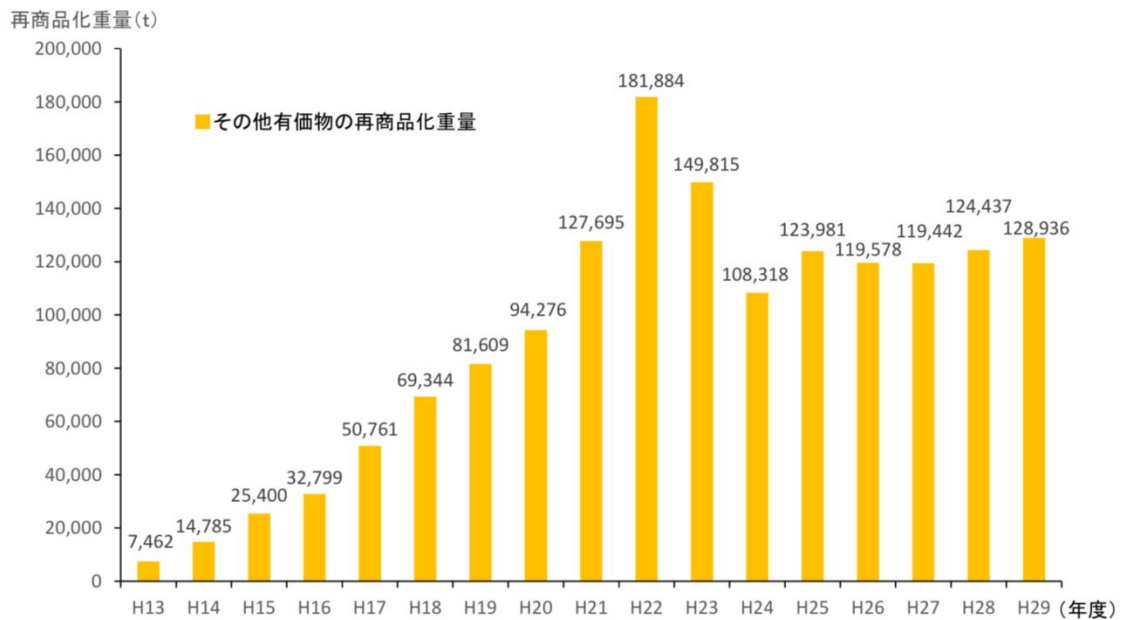


図 3-12 家電リサイクル工場の「その他有価物」再商品化重量の推移[3-12]

家電製品はその素材構成や分別のしやすさに応じて、入力重量に対する再商品化の基準が表 3-9 のように設定されている[3-15]。概ね 50%から目標設定が開始され、基準が強化されている。

しかし、再商品化製品毎の目標は設定されていない。素材産業で従来から磁力選別されリサイクル材として利用されてきた鉄が多く含まれる冷蔵庫や洗濯機、分別回収しやすい銅などが多く含まれるエアコンの再商品化基準は高く設定され、基準が改定されてきた。

表 3-9 家電リサイクルの再商品化基準の推移[3-15]

図表 I-3 再商品化等基準の見直し

		2001 年 4 月～	2009 年 4 月～	2015 年 4 月～
エアコン		60%以上	70%以上	80%以上
テレビ	ブラウン管式	55%以上	55%以上	55%以上
	液晶・プラズマ式	対象外	50%以上	74%以上
冷蔵庫・冷凍庫		50%以上	60%以上	70%以上
洗濯機・衣類乾燥機		50%以上	65%以上	82%以上

図 3-13 には、家電製品協会がまとめている再商品化量の内訳データを示す。この図から、2001 年のプラスチック（その他有価物）再資源化量が 7 千トンであったのに対し、2017 年度には 129 千トンと急増している[3-12]。これは、廃プラスチックの再商品化（回収）技術が向上し、再生樹脂の利用が拡大していることを示唆している。

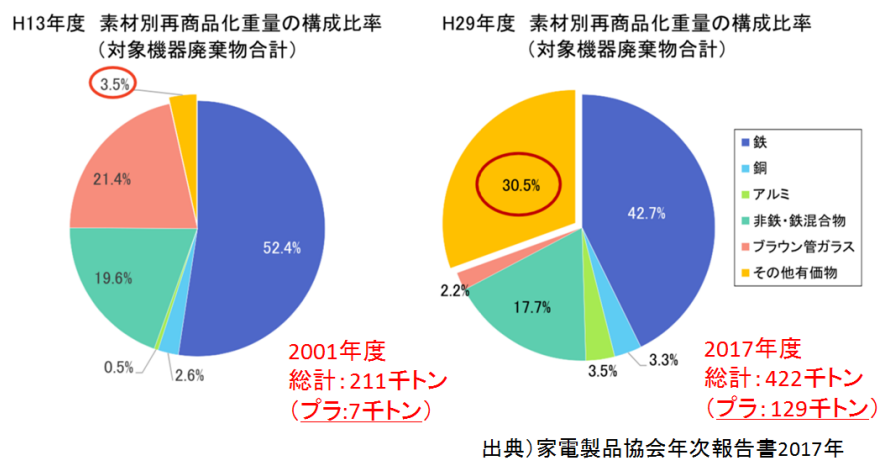


図 3-13 家電リサイクル法による再商品化重量比較 (2001 年度、2017 年度) [3-12]

(3)家電リサイクルフローと各社の技術開発

家電リサイクル工場で再商品化されるプラスチックとして、家電に含まれる「PP,PS,ABS」の再商品化を目的として技術開発が進められている。廃家電から回収するプラスチックの品目や回収方法は、保有する破砕機やスペース・作業人員などにより家電リサイクル企業ごとに異なり、国内でのミックスプラスチックの選別を加速するべく、ミックスプラスチックを PP、PS、ABS に分離できる分別処理機を導入するメーカーも増えてきた。主な分離方法としては、水を使う湿式法（比重分離）、水を使わない乾式法（静電分離）などがある。

<三菱電機>[3-16]

三菱電機では、図 3-14 に示すように家電製品素材をシュレッダーで破砕し、風力選別、静電選別（図 3-15）を経た後、EU の RoHS 指令で Hg、Pb、難燃剤などの混入が厳しく規制されているので、それを除去した後、破砕品は原料別にペレット化される。



図 3-14 三菱電機の家電リサイクル（再生樹脂原料製造のフロー）

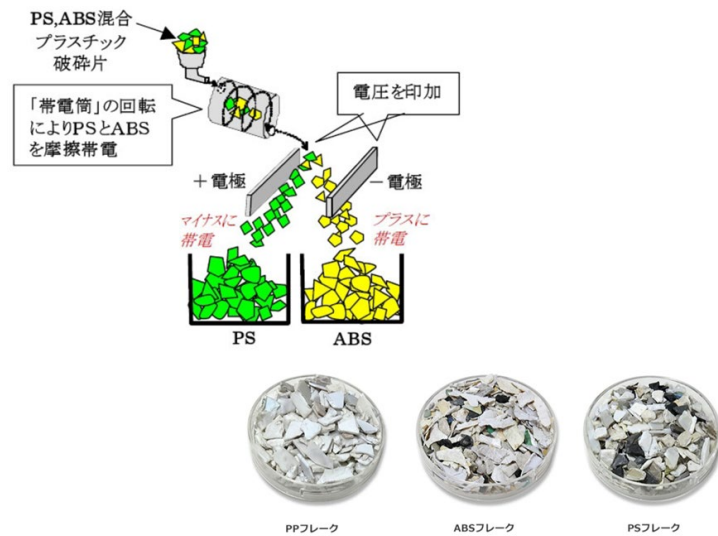


図 3-15 三菱電機の静電選別による再生フレーク生産例

＜パナソニック＞[3-17]

パナソニックでも、図 3-16 のように樹脂循環工場でプラスチックリサイクル(ペレット化)され、図 3-17 に示すような配合で新規製品にその再生樹脂が利用されている。

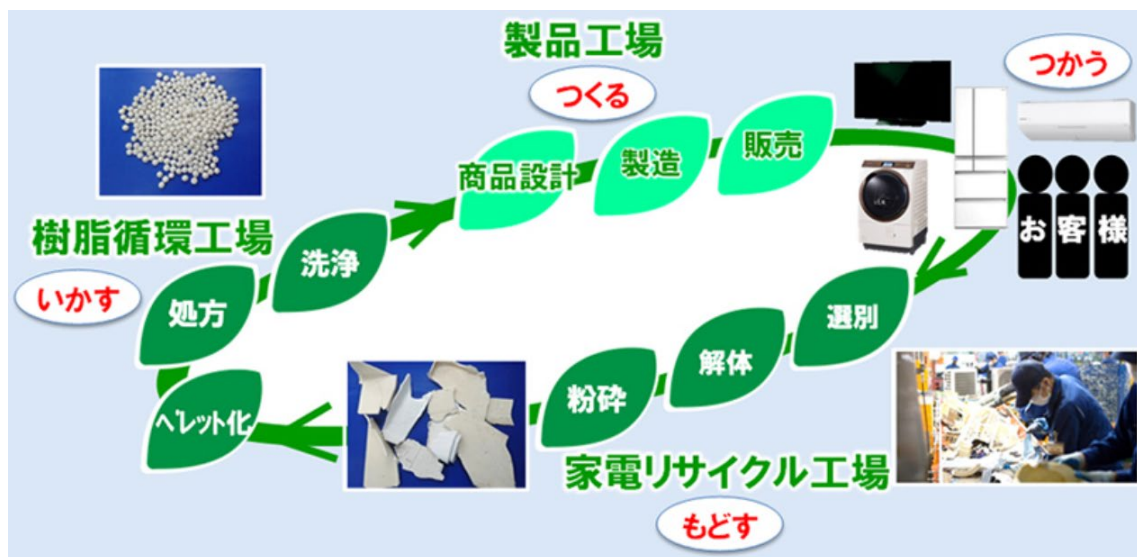


図 3-16 パナソニックの家電リサイクル（再生樹脂原料製造のフロー）

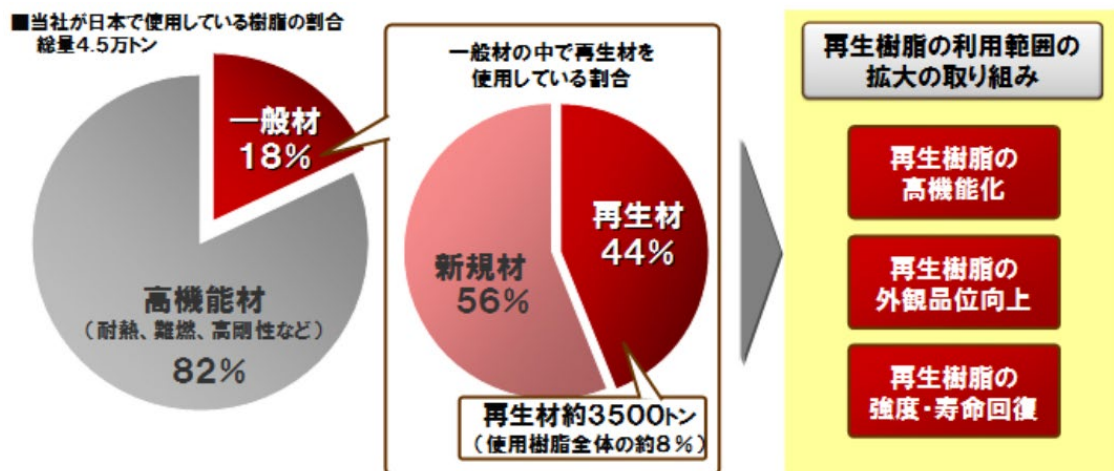
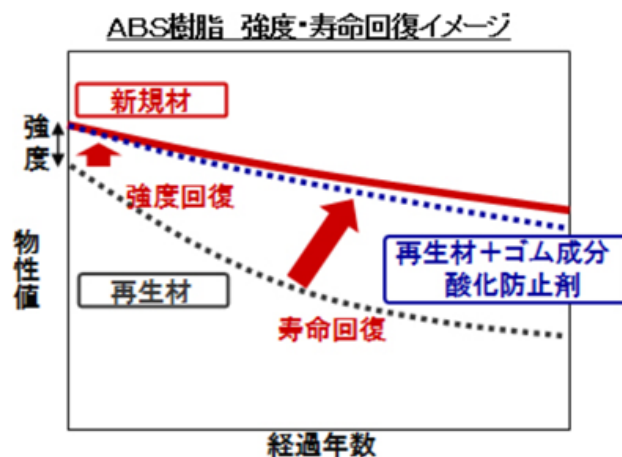


図 3-17 パナソニックの再生樹脂原料製造のフロー[3-16]

パナソニックは下に示すように、再生 ABS 樹脂にゴム材などを添加することにより新規 ABS 材と同等の強度を維持できることを同社 HP で示している。

●ABS樹脂

一定量のゴム材と酸化防止剤を追加添加することにより、新規材と同等レベルの強度・寿命回復を可能にしました。



さらに、その結果として洗濯機などの製品中のプラスチック中の再生樹脂の使用比率を高めていることも示している。(図 3-18)

ドラム式洗濯乾燥機
NA-VX7100L-X

スチームIHジャー炊飯器
SR-SX101-X

サイクロン式掃除機
MC-SS310GX-X



再生樹脂※

約26%

※再生材の含有率は80%



再生樹脂※

約20%

※再生材の含有率は89%



再生樹脂※

約17%

※再生材の含有率は65%

図 3-18 パナソニックのプラスチック中の再生樹脂適用事例

<日立>[3-18]

日立では、図 3-19(1)に示すようにミックスプラスチックを系列のメーカーにて選別した後、日立の家電生産工場にて利用している。図 3-19(2)には、再生樹脂生産フローを示す。

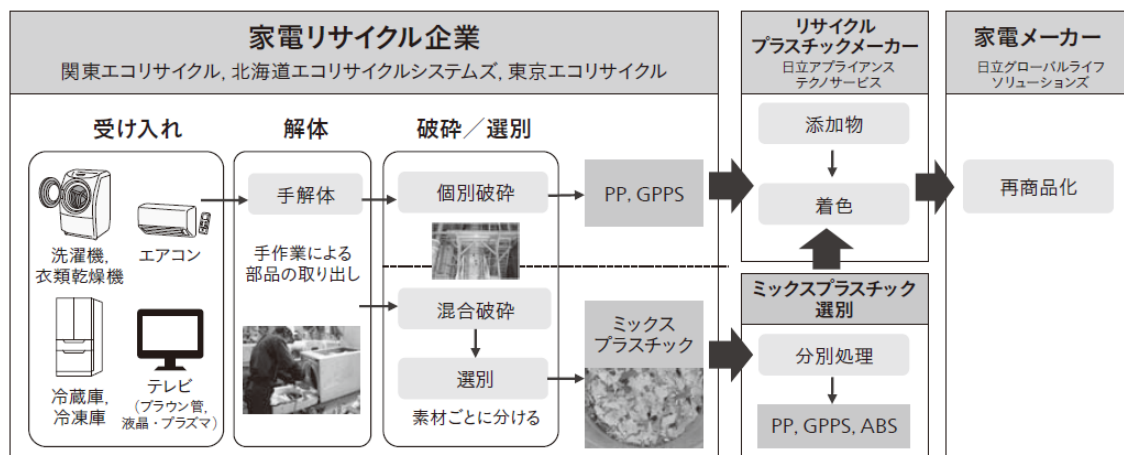


図 3-19(1) 日立の家電リサイクルとリサイクルルート

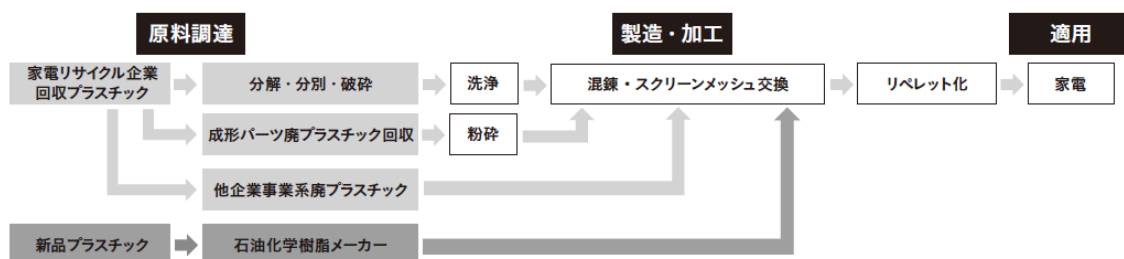


図 3-19(2) 日立系列の再生樹脂生産フロー

しかし、これらの技術は家電リサイクル法の 2001 年の導入直後から導入されたわけではなく、企業内での開発により徐々に拡大してきた。

例えば、三菱電機は、2008 年に家電リサイクルで発生する混合プラスチックを分離、高純度化し、家電製品に利用可能な再生 ABS ペレットを生産し、エアコン内部部品に利用する計画であることを発表した。静電選別などの技術適用により、回収されるプラスチックの約 70%の再利用が可能となっている。従来は、全重量の 6%に当たる年間 600 トンの利用に留まっており、他の複合プラスチックは高炉還元剤として供給していたが、自己循環工場のハイパーリサイクルシステムズを設立し PP、PS、ABS を年間 6400 トン回収できる。実際にこの工場は 2010 年に稼働開始し、PP から再生を開始している。

その後、2020 年 7 月に再生 ABS 樹脂の生産開始が発表され、図 3-20 に示すように年間 15,000 トンの破砕プラから 12,000 トンの有価物（歩留まり 80%）を製造する能力を有している。



図 3-20 三菱電機の再生 ABS 樹脂生産フロー

ここで、先行した再生 PP では自己循環プラスチック比率がエアコンで 10%、冷蔵庫で 17～21%の製品が生産されている。その結果、循環されるプラの量は、2019 年に 3600 トン、2020 年は 4000 トンを目標にしている。三菱電機の家電リサイクル工場全体では、表 3-8 に示すように総計約 13.3 千トンのその他有価物（廃プラ等）から 3600 トンの再生樹脂が生産されるので、その他有価物から有効利用される樹脂は 27%である。

＜富士通＞[3-19]

家電リサイクル法の対象では無いが、富士通は 2003 年にパソコン筐体用の ABS 樹脂リサイクル技術を同社技報で図 3-21 のように紹介している。ABS 樹脂メーカーである UMGABS と共同でゼミクローズドリサイクルシステムを構築し、再生材を 2002 年から同社のノートパソコンに適用している。

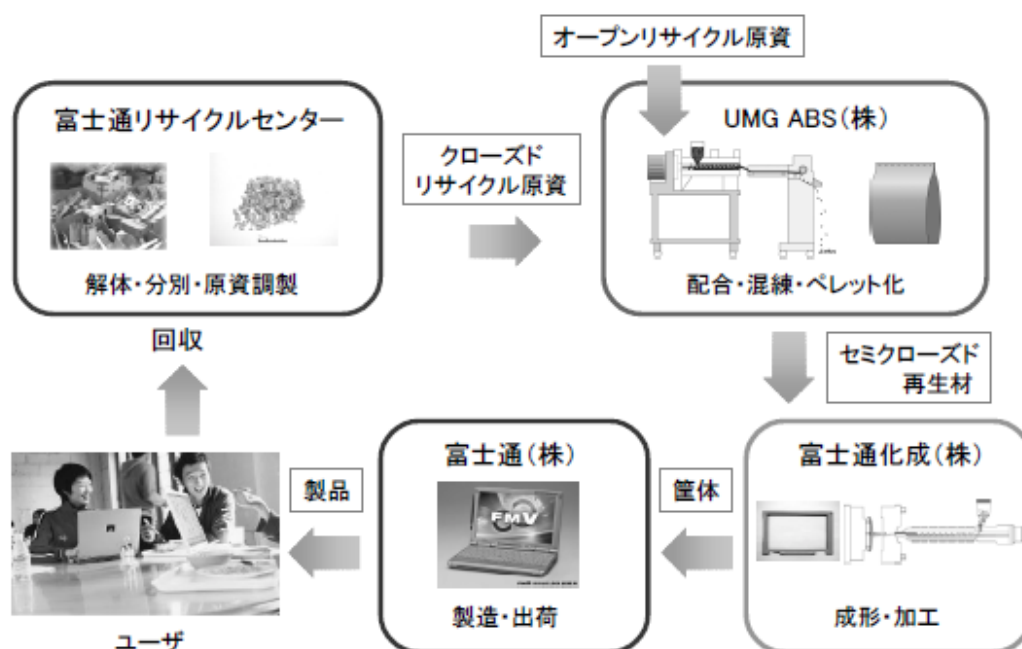


図-5 セミクローズドリサイクルシステム運用体制
Fig.5-Operation system of semi-closed recycling.

図 3-21 富士通の再生 ABS 樹脂リサイクルシステム例

富士通では、パソコン筐体に図 3-22 の配合で再生 ABS 樹脂を利用していると報告している。

・ ABS 初期材 ; 60% ・ 産廃 ABS : 20% ・ PC からの再生 ABS : 20%

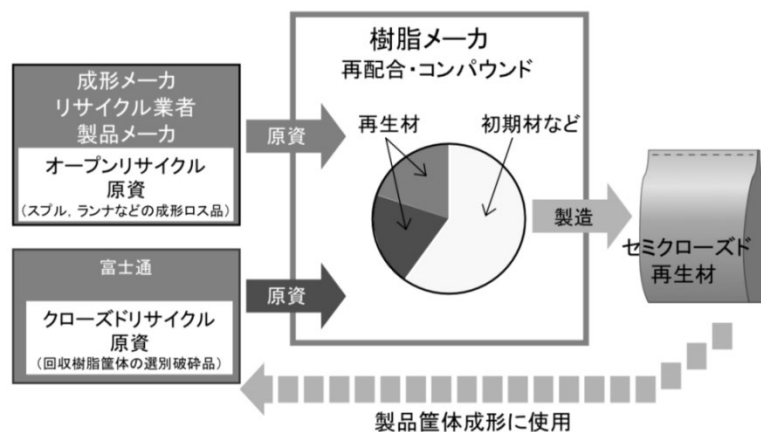


図-1 セミクローズドリサイクルシステム
Fig.1-Semi-closed recycling system.

図 3-22 富士通の再生 ABS 樹脂の利用事例

<キヤノン>[3-20]

キヤノンは、複写機から再生した ABS 樹脂を利用した電卓を 2006 年に発売した。電卓本体の上下ケース、電池ふたなどに再生 ABS を採用し、電卓全体に対する質量比で 70～80%程度に再生 ABS 樹脂が利用されている。電卓重量は約 240g であるので、1 台あたり約 170g の再生 ABS 樹脂が利用されていると推察される。

この事例は、家電リサイクル法の対象外の製品で、2013 年度の小型家電リサイクル法施行以前の取り組みであるが、グリーン購入法適合製品となっている。

電卓市場は、1985 年の生産量 8600 万台から縮小し、生産拠点の海外移転が進んでいるので、再生 ABS 樹脂の使用量は不明である。

3-3-4 ベースラインのマテリアルリサイクル

前節で家電リサイクルからのマテリアルリサイクルが生産メーカーにより徐々に進んでいる状況をまとめた。本節では、ベースラインのマテリアルリサイクルを種々の情報から整理し、ベースラインの設定を見直す。

(1) 環境省の推算（素材別リサイクル戦略マップ）[3-21]

環境省は、平成 28 年 3 月の「低炭素型 3R 技術・システムの社会実装に向けた素材別リサイクル戦略マップ検討会」において、廃プラスチックの排出および利用状況を各種の製品に着目して整理しており、家電に関して以下のようにまとめている。

—【家電】—

- ・家電四品目については、家電リサイクル法に基づく小売店・家電メーカーの回収・リサイクルシステムが確立されており、マテリアルリサイクルに回るプラスチック量で約 10 万トンと一定のボリューム感があり、比較的安定的な供給が可能である。
- ・材質は PP、PS、ABS などが中心であり、単一樹脂の大物部材など手選別した廃プラスチックは単一樹脂としてリサイクルが可能である。

また、プラスチックのマテリアルフロー（2013 年）などを引用し、家電由来のプラスチックフローとして以下を示している。

—【家電】—

使用済み家電製品（小型家電を除く）全体での廃プラスチック排出量は約 28 万トンで、そこから PP、PS、ABS など 12 万トンが回収される。マテリアルリサイクルとして約 8 万トンが利用され、残りはケミカルリサイクルまたはサーマルリサイクルされる。使用済み家電製品由来の ABS 樹脂は約 1 万トンが利用され、水平リサイクルされる。

(2) 家電製品のプラスチック消費量からの推算

前節で、家電製品に利用されているプラスチック素材量を以下の二つの前提条件の下で表 3-6 にまとめた。

- ・家電製品協会で調査した（2002 年製品）プラスチック比率、各樹脂の構成比率
- ・LCA インベントリデータ事例

これらプラスチック入力量に対し、以下の時点での家電製品協会のリサイクル情報を基に、プラスチックおよび ABS 樹脂の入力量を推算した。その結果を表 3-10 にまとめた。ただし、テレビは 液晶型とブラウン管型の 2 種が混在しているので、除外した。

- ・2001 年：家電リサイクル法施行直後
- ・2009 年：施行後、10 年
- ・2019 年：直近の家電リサイクル状況

表 3-10 家電製品から排出される入力プラスチック量の推計

	エアコン	冷蔵庫	洗濯機	計(t)	回収率推計
2001年度:処理台数(千台)	1,301	2,143	1,882	—	—
処理重量(t)	58,000	128,000	54,000	—	—
平均単重(kg/台)	45	60	29	—	—
他有価物再商品化量(t)	434	1,909	828	3,171	4%(=3/84)
(1)プラ比率からプラ量推計(t)	10,440	55,040	18,900	84,380	—
(1)ABS比率から推計 (t)	1,462	8,806	567	10,835	—
(2)1台使用量から推計(t)	2,602	12,858	58	15,516	—
2009年度:処理台数(千台)	2,114	2,979	3,031	—	—
処理重量(t)	88,530	181,511	102,308	—	—
平均単重(kg/台)	42	61	34	—	—
他有価物再商品化量(t)	9,617	33,947	27,093	70,657	54%(=71/130)
(1)プラ比率からプラ量推計(t)	15,935	78,050	35,808	129,793	—
(1)ABS比率から推計 (t)	2,231	12,488	1,074	15,793	—
(2)1台使用量から推計(t)	4,228	17,874	91	22,193	—
2019年度 処理台数(千台)	3,573	3,544	4,227	—	—
処理重量(t)	145,756	221,648	167,781	—	—
平均単重(kg/台)	41	63	40	—	—
他有価物再商品化量(t)	25,314	58,850	54,685	138,849	77%(=139/180)
(1)プラ比率からプラ量推計(t)	26,236	95,309	58,723	180,268	—
(1)ABS比率から推計 (t)	3,673	15,249	1,762	20,684	—
(2)1台使用量から推計(t)	7,146	21,264	127	28,537	—

この表で、家電製品協会で調査した（2002 年製）製品から推算したプラスチック入力量＝排出量は、約 18 万トン（2019 年度）であり、前項の環境省の 25 万トン（テレビ除く）よりも少ない。これは、2002 年製の製品を代表させたので、その後のプラスチック使用量を反映していないためであろう。この排出量に対する「その他有価物（プラスチック）」再商品化率は、図 3-23 に示すように「4%（2001 年）から 77%（2019 年度）」に高まっており、前項で示した企業のプラスチック再資源化が進んでいることを示している。

また、ABS 樹脂の再商品化量は、図 3-24 のように「1 万トン（2001 年）から最大で 3 万トン（2019 年）」に達していると推計される。この推算では、代表製品のみを考慮しているので、前項の環境省の推算（ABS 約 1 万トン）と異なるが、ほぼ同じ傾向が確認できる。

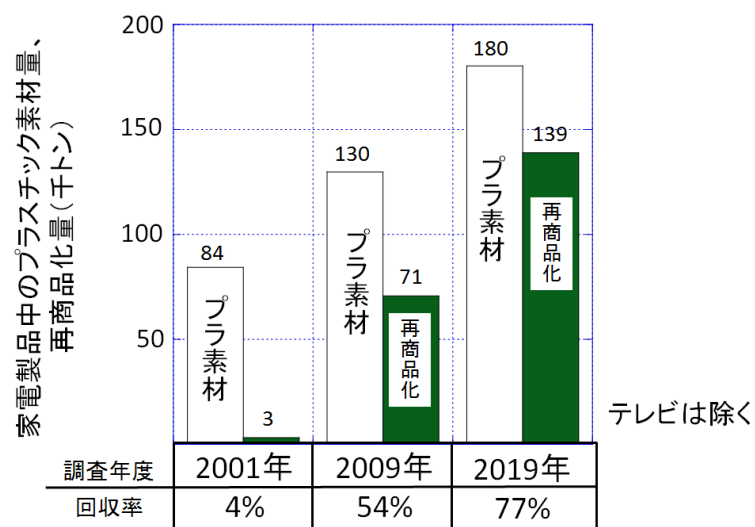


図 3-23 家電リサイクル法対象製品中のプラ素材推計と再商品化量の推移

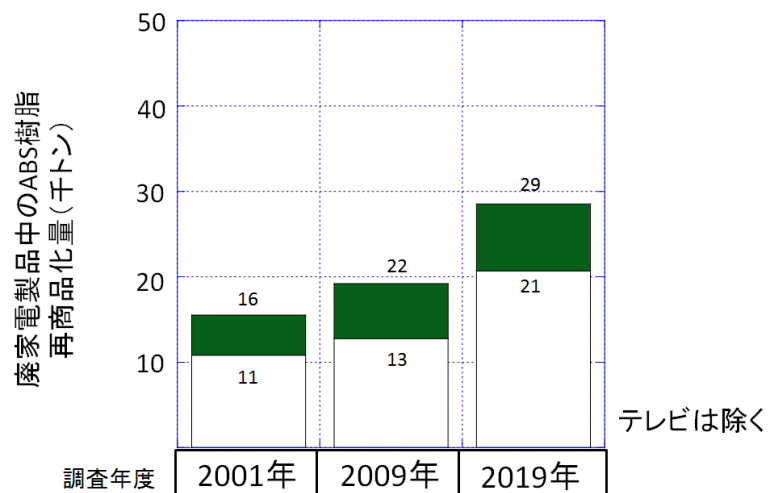


図 3-24 家電リサイクル法対象製品からの ABS 樹脂再商品化量の推計

(3) マテリアルリサイクル率の設定

前節での三菱電機の家電リサイクルおよび環境省の家電での再生樹脂生産フローをまとめると、それぞれ図 3-25,26 のように示される。

これらの図から、プラ部品 1kg に対し、再生樹脂の収率（歩留）は 20～30%程度であると推算できる。

(1)三菱電機(家電リサイクル)での
プラスチックフロー

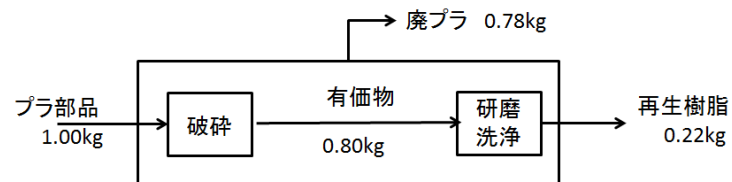
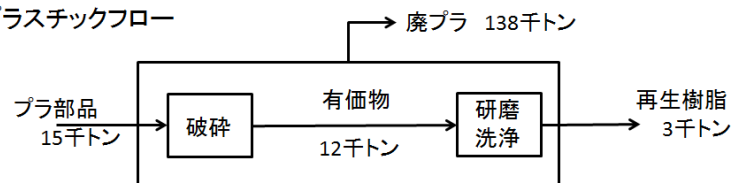


図 3-25 家電リサイクルで回収される再生樹脂生産フロー
(三菱電機家電リサイクル[15])

(1)環境省モデルでの
プラスチックフロー

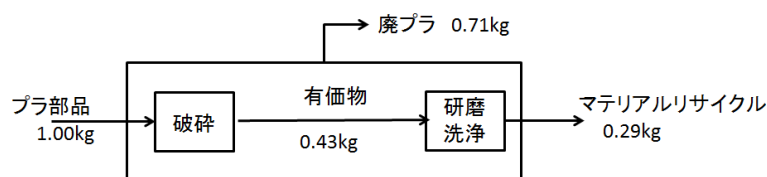
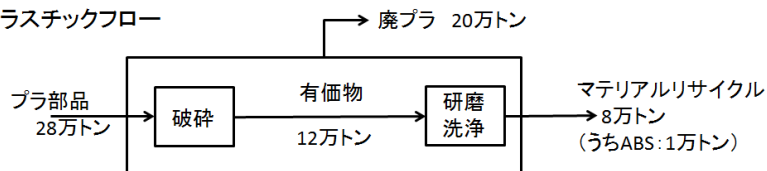


図 3-26 家電リサイクルで回収される再生樹脂生産フロー
(環境省 2018 年[3-21])

つまり、入力プラスチックのうち再生樹脂として利用される割合は 2～3 割に留まっており、残りはサーマルリサイクルまたは埋立てなどの処分が施される。

なお、前節で示した富士通の PC 筐体への ABS 樹脂の再生 ABS 樹脂の適用でも 20%である。

一方、「電気器具・一般機器」向けの ABS 樹脂出荷量[3-2]は、2013 年～2018 年の期間内ではほぼ 5 万トン/年であり、使用済み家電由来の再生 ABS 樹脂が 1 万トン利用されている（環境省推算）と仮定すると、

再生樹脂の比率は「17% ($=1/(1+5)$) ~20% ($=1/5$)」と推算される。

ベースラインのABS樹脂のマテリアルリサイクルの割合を設定することを目的に種々の資料から再生樹脂の比率を推算した。その結果、家電製品に入力されていたPP、PS、ABS樹脂のマテリアルリサイクル率は「20~30%」と設定することが適切である。

3-3-5 家電リサイクル工場での入出力データ

家電リサイクル工場での再生ペレット製造を含む操業状況は産業環境管理協会が調査し、以下の文献で公表されている[3-22]。

平成17年度成果報告書「製品等ライフサイクル二酸化炭素排出評価実証等技術開発
—環境技術開発の効率的展開を目指した評価手法の開発—」

・ 静脈系プロセスに係る環境影響評価手法の開発成果報告書（2006年3月）

（独）新エネルギー・産業技術総合開発機構 委託先 社団法人 産業環境管理協会

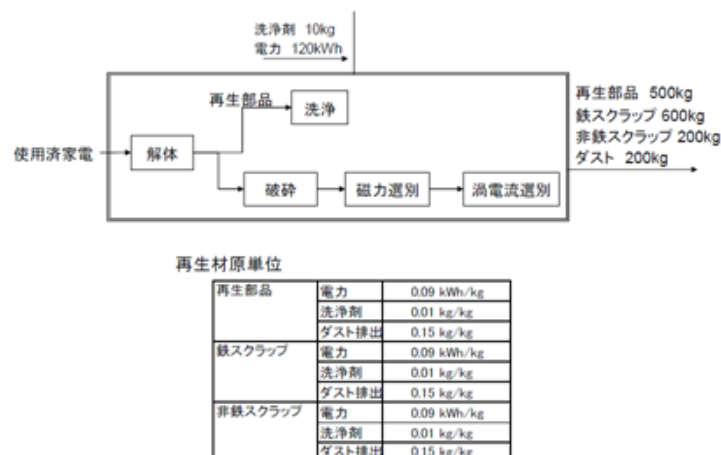
15年前の調査事例ではあるが、当時の先端的な操業を企業ヒアリングなどによりまとめたデータであり信頼性が高いので、リサイクルのインベントリデータとして採用する。

(1) 再商品化製品のエネルギーバランス

家電リサイクル工場における工場全体のマテリアル・エネルギーバランスを図3-27に示す。各種の再商品化素材を家電リサイクル工場で得るまでの工場全体の電力消費量などが示され、再生商品のエネルギー消費原単位が示されている。工場全体のエネルギーデータを、それぞれの再生商品のエネルギー消費量に割り付け（配分）しているので、どの再商品化製品でも同一のデータとなっている。

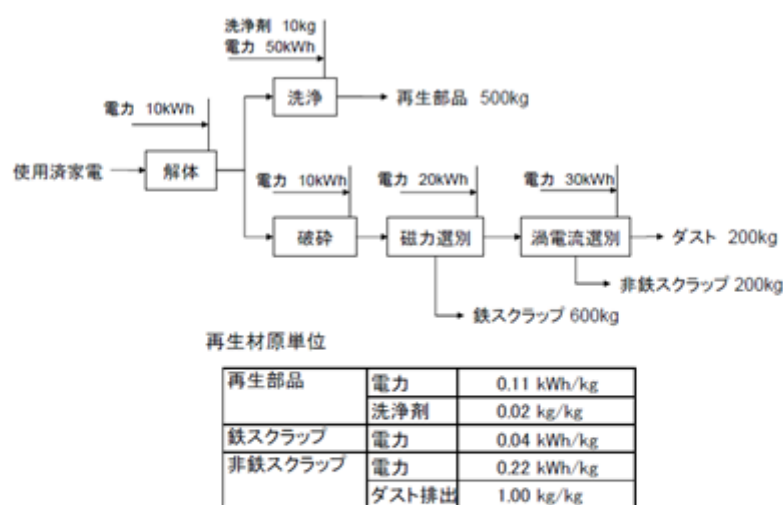
一方、工程別のエネルギー消費量を積み上げて調査した図3-28の分析でも、再生商品のエネルギー消費原単位が示されているが、図3-27で示した原単位と異なっている。これは、プロセス毎に調査したエネルギー消費量を各再商品化製品に割り付けているためである。

当然、後者（図3-28）のデータ収集手法が、各再商品化製品のエネルギー消費原単位として適切である。



出典:平成17年度成果報告書「製品等ライフサイクル二酸化炭素排出評価実証等技術開発
 ー環境技術開発の効率的展開を目指した評価手法の開発ー」
 ・静電系プロセスに係る環境影響評価手法の開発成果報告書 平成18年3月
 (独)新エネルギー・産業技術総合開発機構 委託先 社団法人 産業環境管理協会

図 3-27 家電リサイクル工場におけるマテリアル・エネルギーバランス
 (工場全体)



出典:平成17年度成果報告書「製品等ライフサイクル二酸化炭素排出評価実証等技術開発
 ー環境技術開発の効率的展開を目指した評価手法の開発ー」
 ・静電系プロセスに係る環境影響評価手法の開発成果報告書 平成18年3月
 (独)新エネルギー・産業技術総合開発機構 委託先 社団法人 産業環境管理協会

図 3-28 家電リサイクル工場におけるマテリアル・エネルギーバランス
 (プロセスの積み上げ)

(2) ABS 樹脂製品の再ペレット化

同報告書では、再生 ABS 樹脂のプロセスについても調査し、図 3-29 のプロセスを示している。手解体された ABS 部品パーツが破碎された後、新規 ABS 樹脂とブレンドされ、ABS 部品が生産されるプロセスを調査している。

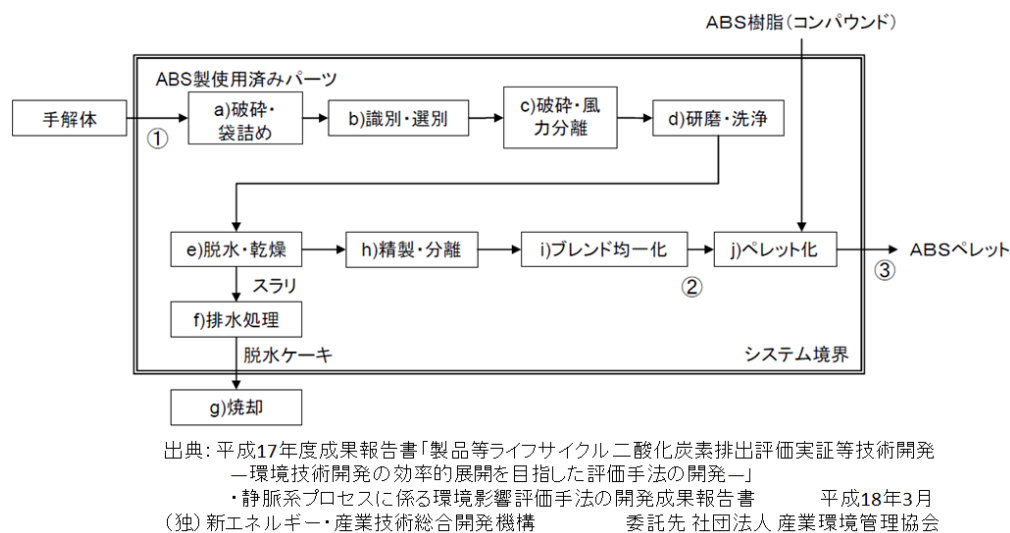


図 3-29 家電リサイクル工場での ABS 樹脂のマテリアルリサイクルプロセス

さらに、それぞれの主要プロセスの入出力データとして研磨洗浄、再ペレット化の入出力をそれぞれ表 3-11,12 にまとめている。

図 3-29 および表 3-11,12 のデータを用いて、使用済み ABS 部品をリサイクルした再ペレット化のインベントリデータとして、図 3-30 のプロセス毎のデータが得られる。ここで、破碎時のマテリアルバランスは、PET ボトルのマテリアルリサイクル時の収率を採用する。(この収率データは 3-5 節で感度分析の対象とする。) なお、再生樹脂の混合率は同報告書では 15%および 30%で設定しているが、前節でまとめた機能を基に 30%と設定する。

さらに、プロセス毎のフローを連結させると、図 3-31 のマテリアル・エネルギーバランスモデルを設定することができる。ここで、ABS ペレットの生産量は、続く射出成形での成形ロスを考慮して 1.06kg と設定している。

この図のモデルを、マテリアルリサイクルを考慮した LCA 分析の一部として採用する。

図 3-31 から得られる再生 ABS ペレット製造までの電力消費量は、0.58kWh である。

表 3-11 家電リサイクル工場における ABS 樹脂の研磨洗浄工程の入出力

<ABS樹脂再原料化:研磨洗浄>

処理対象物			単位プロセスの主製品		
入力項目	ABS破砕物	1.000 kg	ABS研磨洗浄品	0.897 kg	
	(破袋・PEフィルム)	8.600 mg	包装袋	0.005 kg	
			副製品		
	エネルギー等				
	電力(動力用)	0.354 kWh			
	蒸気	64.58 kcal			
	他の投入物質				
	工業用水	1.067 kg			
	圧縮空気	0.007 Nm ³			
	紙袋	0.005 kg			
出力項目			大気圏排出物質		
			CO ₂	NA	g
			CH ₄	NA	g
			N ₂ O	NA	g
			HFC	NA	g
			CFC	NA	g
			SF ₆	NA	g
			SO _x	NA	g
			NO _x	NA	g
			水圏排出物質		
			排水	1.07	L
			COD	11.74	mg
			BOD	2.13	mg
			全リン	NA	g
			全窒素	NA	g
			SS	7.47	mg
			固形廃棄物		
			生産ロス	103	g
			(ABS劣化部分等)		

表 3-12 家電リサイクル工場における ABS 樹脂の再ペレット化工程の入出力

<ABS樹脂再原料化:ペレット化>

処理対象物			単位プロセスの主製品		
入力項目	ABS研磨洗浄品		ABSペレット	0.990 kg	
	バージン材用原材料(グラフト体、AS樹脂、添加剤、難燃剤、顔料)	1.000 kg	(包装袋)	0.006 kg	
	(包装袋)	0.006 kg	副製品		
	エネルギー等				
	電力(動力用)	0.395 kWh			
	蒸気	17.0 kcal			
	他の投入物質				
	工業用水	3.950 L			
	圧縮空気	0.175 Nm ³			
出力項目			大気圏排出物質		
			CO ₂	NA	g
			CH ₄	NA	g
			N ₂ O	NA	g
			HFC	NA	g
			CFC	NA	g
			SF ₆	NA	g
			SO _x	NA	g
			NO _x	NA	g
			水圏排出物質		
			排水	NA	L
			COD	NA	g
			BOD	NA	g
			全リン	NA	g
			全窒素	NA	g
			SS	NA	g
			固形廃棄物		
			生産ロス	10	g

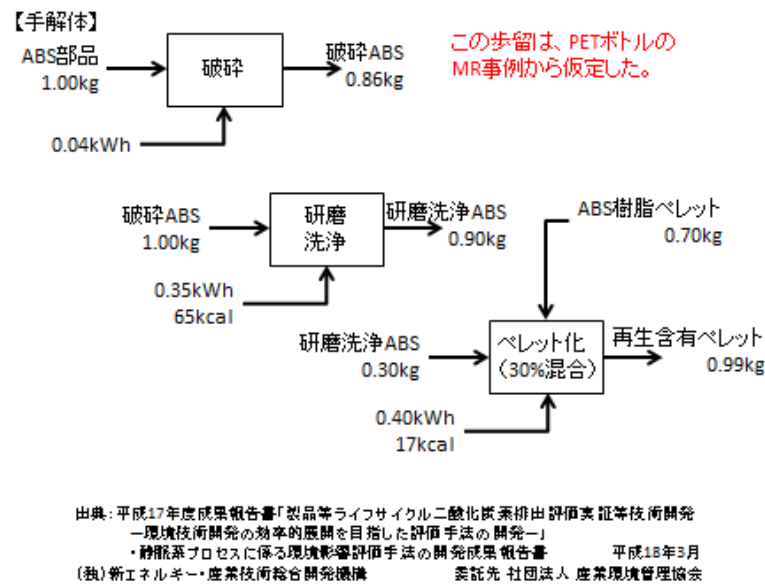


図 3-30 使用済み ABS 部品をリサイクルした再ペレット化のインベントリデータ

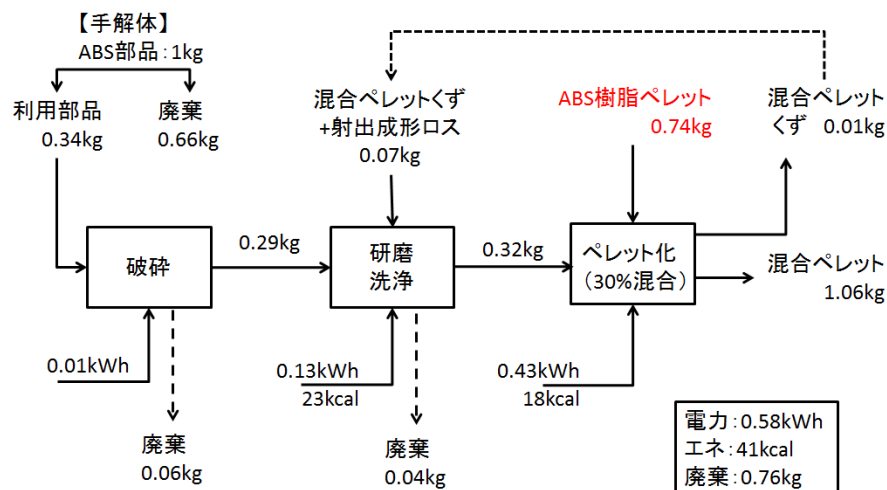
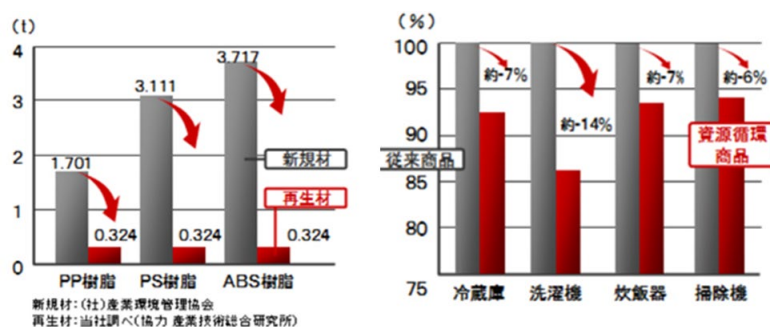


図 3-31 使用済み ABS 部品をリサイクルした再ペレット化のモデル

(3) 公表された結果との比較

パナソニックは、3-3 節で示した各種再生樹脂の CO₂ 排出原単位と各種家電製品の CO₂ 排出量削減量を図 3-32 のように示している[3-17]。ABS 樹脂に関しては、新規材、再生材のそれぞれの CO₂ 排出原単位を 3.72kg、0.32kg と試算している。この図で、再生 ABS 樹脂以外の再生 PP,PS 樹脂の CO₂ 排出原単位は等しいので、家電リサイクル工場全体のエネルギー消費量を基に 各種再生樹脂の CO₂ 排出原単位を算定している。そこで、家電リサイクル工場の入力プラスチック量から再生樹脂が生産されるまでのフローを、同様に作成した。(図 3-33)



(1)新規材と再生材の
CO2排出量比較(1トン当たり)

(2) 再生材利用による
製品のCO2排出量削減

図 3-32 使用済みプラスチックをリサイクルした再ペレット化の CO₂排出量試算事例

その結果、入力されるプラスチックには再生される樹脂（PP,PS,ABS）以外も含まれるので、1.4kgの使用済みプラスチックから1.0kgの再生樹脂が得られる。廃棄プラスチック量は0.4kgとABS単体よりも小さい。これは、パナソニックの再生ペレット化が進んでいるためと推測される。また、再生に要する電力消費量は0.92kWhでGHG排出量は0.53kg（ $=0.92 \times 0.58$ ）と推算され、ABS単体より約0.2kg-CO₂（ $=0.53-0.32$ ）の差がある。このように、再生ペレットへのリサイクルが進んでいるケースを対象としたLCAは、今後の課題となる。

この入出力の差異は、LCAではマルチインプット問題と呼ばれており、入力されるそれぞれの機能（素材）ごとにエネルギー消費量や廃棄物などを割り付けることが必要となる。

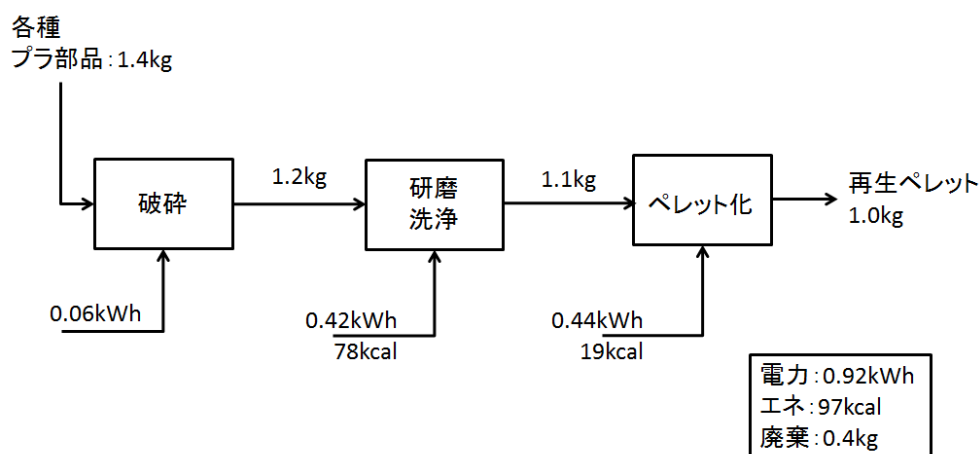


図 3-33 使用済みプラ部品をリサイクルした再ペレット化のモデル

3-3-6 機能単位の設定

LCA の事前準備として、どのような機能と数量の前提条件で環境側面を評価するかの「機能単位」の設定が重要である。特に、本開発ではベースラインと GHG 排出量を比較し、その削減効果を明確にすることが求められている。

基本的な考え方で示したように、具体的な適用が計画されているエアコン部材への適用である長寿命製品への適用を想定し、そのリサイクル手法も検討できる製品群を対象とし、ABS 樹脂の需給面からマテリアルリサイクルが展開されている家電リサイクルを選定する。

次節のバイオマス製品の現状で取り扱うように、バイオマス製品のブレンド化により複写機部品をバイオマスプラスチックに転換している事例もあるので、長寿命製品にもバイオマス製品が適用できる可能性は高い。

また、マテリアルリサイクル率は 3-4 節で示した「20～30%」と設定することが適切である。さらに、3-5 節では企業ヒアリングに基づき、マテリアルリサイクル率として「15% および 30%」と設定している。

具体的なマテリアルリサイクル適用を検討するので、上の事実関係から 以下のように機能単位を設定する。尚、第 2 章で記した通り、開発品の物性はベースラインの ABS 樹脂より高いため、ここでは製品 1 個当たりの重量は同じとした。

-
- ・ 製品：1kg 相当の家電部品で射出成形品
 - ・ ベースラインのマテリアルリサイクル率：30%
(残渣は燃焼され、一部サーマルリサイクル)
 - ・ 機能：10 年以上の耐用、衝撃性などの特性が ABS 樹脂と同等以上
-

3-4 バイオマス製品の利用と LCA

環境省：中央環境審議会社会部会プラスチック資源循環戦略小委員会で議論されている資料に基づくと、バイオマスプラスチックは、次のように定義されている。

- ・再生可能な有機資源を原料にして作られるプラスチック。
- ・ポリエチレンなど通常石油から製造されるものもバイオマスから製造可能。

また、生分解性プラスチックは、次のように定義されている。

- ・微生物の働きにより分解し、最終的には水と二酸化炭素に変化する。
- ・土壌中で分解するものと水中で分解するものがある。

バイオマスプラスチックと生分解性プラスチックには、図 3-34 のような素材が提示されており、広義でバイオプラスチックが定義されている[3-23]。

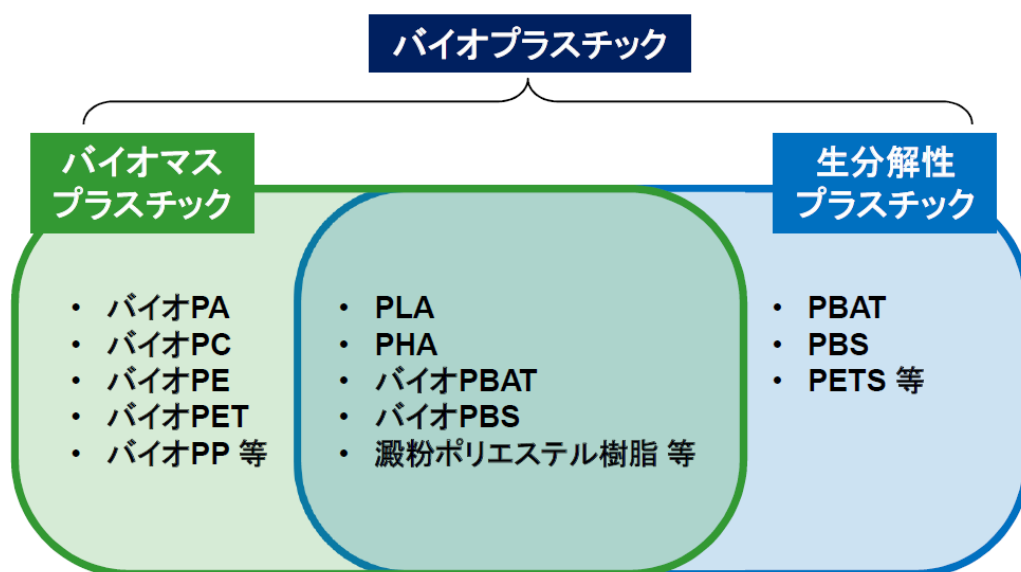


図 3-34 バイオプラスチックの位置づけ

また、バイオプラスチックに対する国際的な論点として以下を示している[3-23]。

＜バイオマスプラスチック＞

- ① トウモロコシやサトウキビを原料にすると食品用途と競合する。
- ② バイオマスプラスチックの LCA（例：温室効果ガス）

＜生分解性プラスチック＞

- ③ 海洋環境中では生分解されるまで長期間かかり、長期に渡ってマイクロプラスチック化してしまう。
- ④ 分解されやすくリサイクルには不向きなため、リサイクルルートで他のプラスチック素材と混在するとリサイクルの阻害要因となる。
- ⑤ モラルハザードを引き起こし、ポイ捨てを助長するおそれがある。

3-4-1 プラスチック資源循環戦略

2019 年 5 月に公表された「プラスチック資源循環戦略」[3-24]では、バイオプラスチックに関し、以下が記載されている。

①プラスチック製容器包装・製品の原料を再生材や再生可能資源（紙、バイオマスプラスチック等）に適切に切り替えた上で、
②可燃ごみ指定収集袋など、その利用目的から一義的に焼却せざるを得ないプラスチックには、カーボンニュートラルであるバイオマスプラスチックを最大限使用し、かつ、確実に熱回収します。

③代替可能性が見込まれるワンウェイの容器包装・製品等については、技術開発等を通じて、その機能性を保持・向上した再生材や、紙、バイオマスプラスチック等の再生可能資源への適切な代替を促進します。

④再生材・バイオプラスチックの利用促進

プラスチック再生材市場を拡大し、また、バイオプラスチックの実用性向上と化石燃料由来プラスチックとの代替促進を図るため、以下のとおり取り組みます。

- ・バイオプラスチックについては低コスト化・生分解性などの高機能化や、特に焼却・分解が求められる場面等への適切な導入支援を通じて利用障壁を引き下げます。

- ・可燃ごみ用指定収集袋などの燃やさざるを得ないプラスチックについては、原則としてバイオマスプラスチックが使用されるよう、取組を進めます。

- ・バイオプラスチックについては、環境・エシカル的側面、生分解性プラスチックの分解機能の評価を通じた適切な発揮場面（堆肥化、バイオガス化等）やリサイクル調和性等を整理しつつ、用途や素材等にきめ細かく対応した「バイオプラスチック導入ロードマップ」を策定し、静脈システム管理と一体となって導入を進めていきます。

⑤適用可能性を勘案した上で、政府、地方自治体はじめ国民各界各層の理解と連携協働の促進により、2030 年までに、プラスチックの再生利用（再生素材の利用）を倍増するよう目指します。

⑥ 導入可能性を高めつつ、国民各界各層の理解と連携協働の促進により、2030 年までに、バイオマスプラスチックを最大限（約 200 万トン）導入するよう目指します。

上記のように、バイオプラスチックのメリットを活かした適用拡大が重要であるので、本開発に採用される可能性のあるバイオプラスチックの開発状況と LCA 情報を整理する。

3-4-2 バイオプラスチックの生産量

欧州バイオプラスチック協会によると、バイオプラスチックの世界全体での生産量は図 3-35 のように、2019 年に約 200 万トンと報告されている[3-25]。一方、日本バイオプラスチック協会が集計した日本国内のバイオプラスチック出荷量は、図 3-36 のように 5 万トン未満（2019 年）である[3-26]。

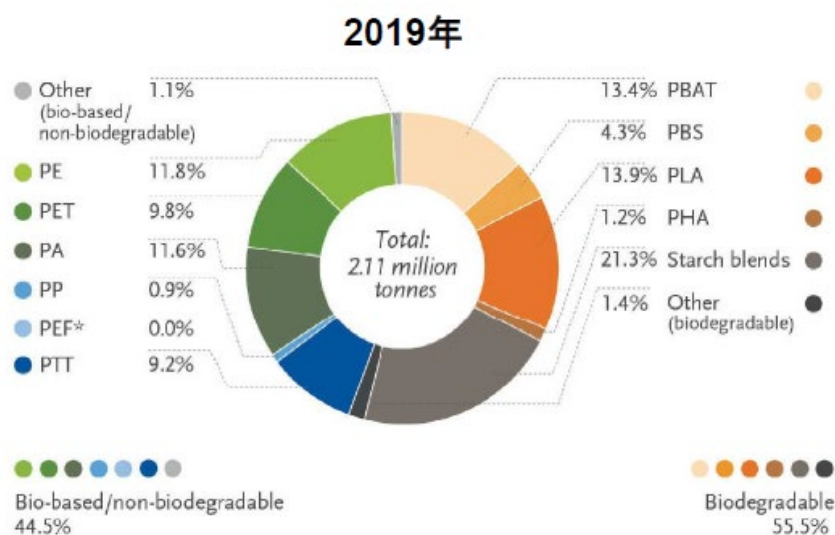


図 3-35 バイオプラスチックの世界生産の内訳

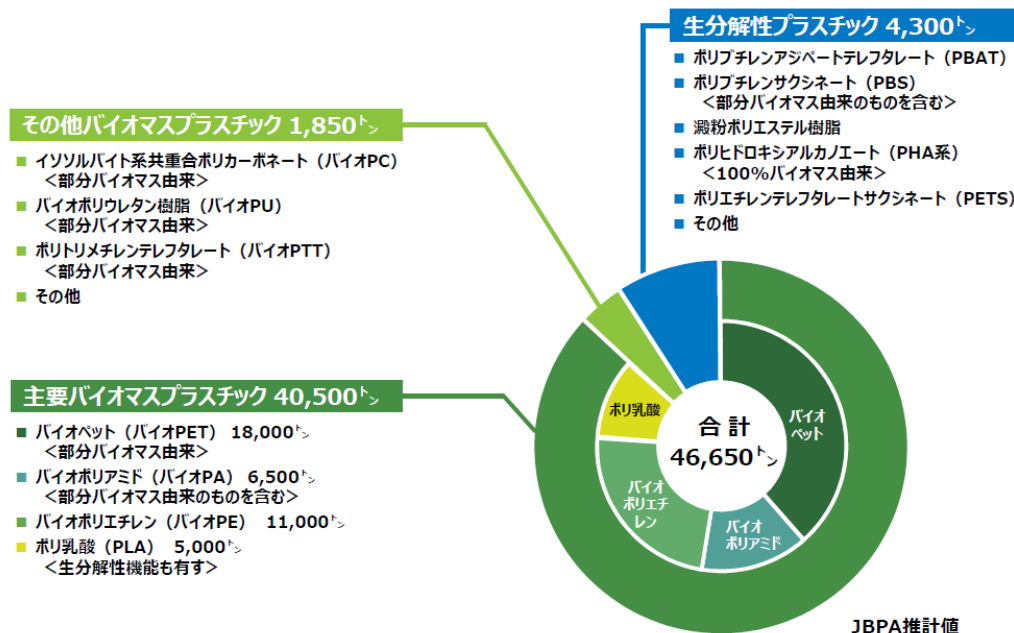


図 3-36 日本国内のバイオプラスチック出荷量の素材別内訳

2017 年のバイオマスプラスチックの国内利用量は、以下のとおりである。

- ・ バイオ PET : 32,550 トン (バイオマス度 30%)
- ・ バイオ PE : 31,555 トン (バイオマス度 100%)
- ・ PLA (ポリ乳酸) : 約 2,500 トン (バイオマス度 100%)
- ・ PBS (ポリブチレンサクシネート) : 未計上 (バイオマス度 49%)

本報告書で関係するバイオマス素材である PLA および PBS の LCA 事例を整理する。

3-4-3 PLA (ポリ乳酸)

(1) PLA の特徴 (GHG 排出量、水消費量)

PLA は代表的な生分解性樹脂として、広く開発されており、アメリカ、ヨーロッパ、中国のメーカーが参入している。工場は、原料作物の生産地に立地されている場合が多く、表 3-13 のように、NatureWorks 社は、アメリカ・イリノイ州に本社と主力工場を設置し、トウモロコシ等のデンプン作物を 糖化・発酵後に得られる乳酸の重合を経て、ポリ乳酸が合成されるステップでバイオマス度 100%の PLA を供給している。一方、TotalCorbion 社は、タイにおいて、サトウキビを原料としたポリ乳酸を生産している。さらに、最近是中国メーカーがポリ乳酸製造に参入している。

表 3-13 世界の PLA 製造メーカーの特徴と供給先

メーカー名	NatureWorks	TotalCorbion	(浙江)海正 生物材料	(安徽)豊原 生物材料
商標	Ingeo	Luminy	REVODE	2020年工場竣工
所在地	アメリカ・ イリノイ州	タイ・ラヨーン県	中国・江蘇省 泰州	中国・安徽省
原料	コーン	サトウキビ	サトウキビ	コーン?
能力	2018:16万トン	2018:8万トン	2018:1.5万トン	2020:5万トン 2023:70万トン
供給先	ユニチカ 東レ	(代理店) 東京材料	(代理店) 神戸精化	(代理店) ハイケム
商標	テラマック@ユニ チカ	リスパック (岐阜プラスチック)		
仕様	NatureWorks: 80-90%	食品包装容器		
取扱量	2011:2000トン			

表 3-13 に示した NatureWorks と TotalCorbion は、それぞれポリ乳酸製造までの入出量データを学会誌に表 3-14 のように公表している[3-27,28]。

一般にバイオプラスチックを生産する企業は、石油系プラスチックと環境面での競合があるので、GHG 排出量を「見かけ上」低く表現できるように、炭素吸収分 (uptake) をマイナス計上している。つまり、ペレット製造までの GHG 排出量から炭素吸収量 (燃焼排出量にほぼ相当) を差し引いている。ISO14067 でも図 3-37 に示すように CO₂ 吸収が認めら

れている。[3-29]

また、PLA 製造までの水消費量も、各文献から表 3-15 にまとめた。1kg の PLA 製造までにそれぞれ 35L、63L の水が消費されており、石油系の汎用樹脂よりも水消費量が多いことが分かる。

表 3-14 PLA ペレット製造までの GHG 排出量

単位: kg-CO₂e/kg-PLA

メーカー (生産国) 出典)	<u>NatureWorks</u> (アメリカ・イリノイ州)	<u>TotalCorbion</u> (タイ・ラヨーン県)
原料	コーン	サトウキビ
(吸収)	-1.84	-1.83
・栽培	0.25	0.41
・原料粉砕	—	-0.21
・ラク酸製造	1.45	1.45
・ラクチド製造	0.54	0.52
・PLA製造	0.20	0.17
(燃焼)	1.84	1.83
計	2.44	2.33

表 3-15 PLA ペレット製造までの水消費量

単位: L/kg-PLA

メーカー	<u>NatureWorks</u>	<u>TotalCorbion</u>
原料	コーン	サトウキビ
灌漑	20.92	
吸収	—	—
栽培	0.48	40
原料粉砕	—	1
ラク酸製造	9.91	18
ラクチド製造	2.6	2
PLA製造	1.08	2
燃焼	—	—
計	34.99	63
m ³ /kg-PLA	0.035	0.063

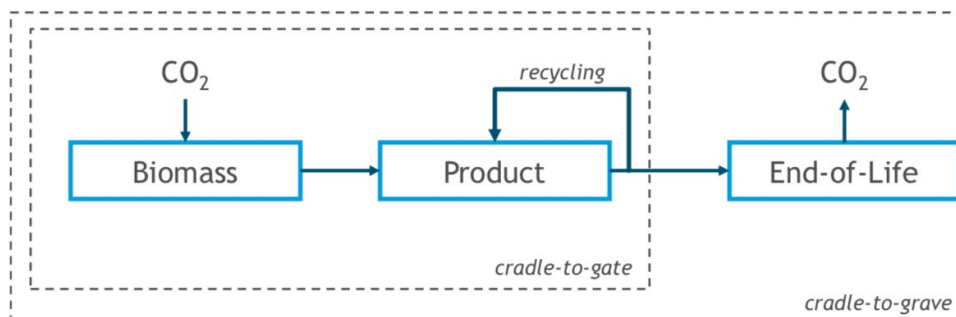


図 3-37 LCA のシステム境界設定と炭素吸収

(「ゆりかごから製品」と「ゆりかごから墓場まで」の取り扱い)

図 3-37 では「ゆりかごから墓場まで (Cradle to Grave)」をシステム境界と設定すると、廃棄段階で CO₂ が排出される。この排出された CO₂ はバイオマス成長段階で吸収され、炭素バランスが維持される。(カーボンニュートラル) しかし、「ゆりかごから製品まで (Cradle to Gate)」のシステム境界で見ると、炭素が吸収されるのみである。このように、吸収量と排出量のいずれをも対象としないといけない。

また、欧州の代表的な LCA データベースである Ecoinvent では、図 3-38 に示すように PLA の GHG 排出量はエネルギー起源等の CO₂ に加え炭素吸収分があるので[3-29]、吸収分を差し引いて総計 (ネット) CO₂ として表示されている。そのため、炭素バランスが維持されているかの確認が必要となる。

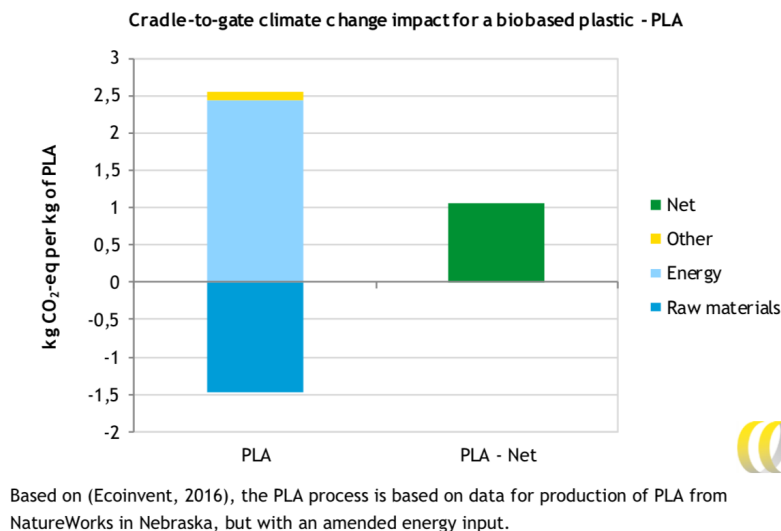


図 3-38 PLA の GHG 排出原単位の設定法

LCA 実施者は、当該素材を利用した製品システム全体からの GHG 排出量を計上する際、その燃焼時の GHG (CO₂) 排出量をゼロと計上するカーボンニュートラルを用いて、製品システム全体の炭素バランスを維持させており、バイオマス原料生育時の炭素吸収を計上するケースは比較的少ない。

このデータの取り扱いを理解した上で、適切な LCA を実施することが必要である。この原則は、植物を原料として製造される EuTPI についても適用する。

(2) PLA の実用化事例

<ユニチカ (2012 年) >[3-30]

ユニチカは、植物由来のポリ乳酸を原料としたバイオマス素材「テラマック®」の比率を約 80%以上に高めたうえで、耐衝撃性と耐熱性を ABS 樹脂レベルに向上させた耐衝撃性射出成形用樹脂を開発した。このポリ乳酸には、NatureWorks の「ingeo (インジオ)」が使用

されている。

「テラマック®」耐衝撃性射出成形用樹脂は、全組成中に配合される植物由来のポリ乳酸比率が 80～90%と高く、ABS 樹脂と同等の耐衝撃性と耐熱性を達成している。

その公表資料の中で、「テラマック®」は、植物由来のポリ乳酸比率が高いことで、石油資源の枯渇問題や地球温暖化防止への貢献が期待でき。ポリ乳酸は汎用 ABS との比較でコンパウンドの樹脂製造から製品の焼却までのライフサイクルで発生する CO₂排出量を図 3-39 のように約 70%削減できる。さらに、枯渇資源の消費量を約 70%削減することができる。この図の縦軸は、1kg の射出成形部品と設定されており、「テラマック®」の GHG 排出量は約 2kg である。2019 年度の本報告書（PLA）ではシステム全体で 4.4kg-CO₂であり、その差は 2.4kg になる。

図 3-39 で示された「テラマック®」の GHG 排出原単位は NatureWorks の 1.3kg-CO₂を採用し、かつ「テラマック®」の燃焼による CO₂を加算しておらずダブルマイナスと推測される。「テラマック®」には PLA 以外の樹脂が混合されていると推測されるが、以下では PLA100%と仮定して、本分析と比較する。

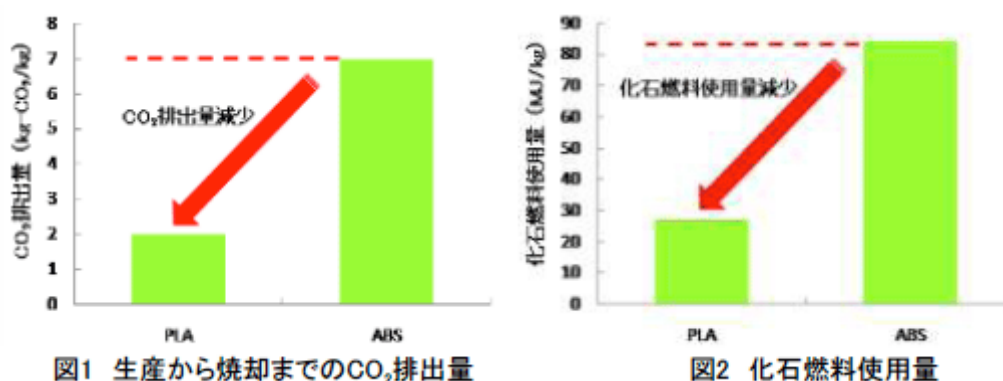


図 3-39 ユニチカの「テラマック®」の特徴説明

ここで、PLA・・・2009NEW 環境展 JBPA セミナーでの NatureWorks 講演資料から算出し、風力発電による CO₂相殺効果を盛り込み済

ABS・・・Plastics Europe (<http://www.lca.plasticseurope.org>)から引用

※焼却時の排出量は、分子構造からの理論計算

ユニチカ：1.3（ペレット）+0.7（加工）=2.0

本報告書：2.5（ペレット）+1.8（加工）=4.4

差分：PLA ペレット）2.5-1.3=1.2 加工）1.8-0.7=1.1

上記のペレット製造と加工由来の GHG 排出量の差の合計は、データの出典による差である 2.3kg-CO₂となり、システム全体の排出量の差異はほぼ説明できる。しかし、ユニチカの採用した PLA ペレットの値は炭素吸収分がマイナスされていると推測されるので、PLA 燃焼排出に相当する 1.8kg-CO₂を加算すべきである。

ABS では、以下のように推測される。

ユニチカ) 3.2 (ペレット) + 0.7 (加工) + 3.1 (燃焼) = 7.0

本報告書) 3.5 (ペレット) + 1.8 (加工) + 3.1 (燃焼) = 8.4

ABS ペレットの文献による差、加工由来の GHG 排出量の差を考慮すれば、ほぼ説明できる。

以上のように、過去のバイオマスプラスチック製造に関する温暖化への影響の分析が、エネルギー面、カーボンニュートラルの面からなされているが、多くは NatureWorks の論文データに依存しており、その検証にまで至っていないのが現状である。

<リコー>[3-31]

リコーは、従来から環境調和型企业として、多くの環境活動を推進している。主力製品である複写機には重量比で 20~30%のプラスチック部材が利用されている。リコーはバイオマスプラスチックの技術蓄積と製品素材の実用化を進めている。

2005 年には、バイオマス度 50%の画像機器向けの内装部材を採用し、2008 年にはバイオマス度 80%の製品を搭載している。

リコーはバイオマス素材として PLA を基材として石油系プラスチックを混合することによりバイオマス度の向上を目指している。このバイオマス度 70%の部材は、石油系プラスチックと同等の時間で成形可能が可能であり、2008 年に発売した複写機のマニュアルポケットに 採用している (図 3-40)。



(a) imagio MP C2200 搭載部品



(b) imagio MP C2200 搭載箇所

図 4 : imagio MP C2200への搭載 (2008年10月)

図 3-40 複写機部材としてのバイオマス度 70%の素材適用例

複写機は家電製品と同様に長寿命製品と位置づけられるので、このようなブレンド (ポリマーアロイ) 化が将来的に本開発の PLA に適用できれば、PLA の適用可能性 (長寿命) やリサイクル性が高まると期待できる。

この他にも、三井化学の「レイシア」、東セロの「パルグリーン」などの樹脂、製品が上市されている。

3-4-4 バイオ PBS

PBS は、自然界の土中の微生物の力で自然に水と二酸化炭素に分解される生分解性プラスチックで、軟質であり、物性面では PE や PP に似た特性を有している。一般的な生分解性樹脂の中では高い耐熱性を持ち、PLA よりも生分解性に優れ、農業用のマルチフィルム、育苗ポット、生分解性ゴミ袋などに採用されている。

(1) バイオ PBS の GHG 排出量

バイオ PBS の LCA は、2012 年に、Moussa、Young によって報告されている[3-32]。

彼らは、2012 年に昭和電工で生産している石油系の PBS である「Bionolle(ビオノーレ)」のデータを参考にして、バイオ PBS の積算エネルギー消費量(Cumulative Energy Demand (CED) Indicator) が図 3-41 に素工程分析で示すように、1kg ペレット当たり総計で 140MJ であることを報告している。

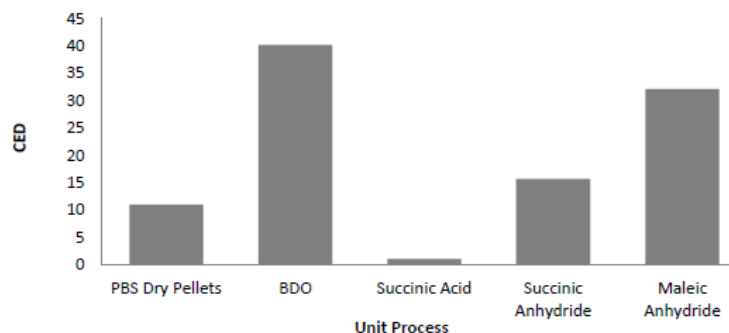


図 3-41 1kg のバイオ PBS ペレット生産までの積算エネルギー消費量（単位：MJ/kg）

一方、1kg の PBS ペレット製造までの CO₂排出量を 6.6kg-CO₂e であることを示し、その内訳を報告している。(図 3-42) この結果には、燃焼時のサーマルエネルギー利用は含まれていない。残念ながら、上記で引用している昭和電工の公開文献は既に削除されており、検証できない。

この論文では、ペレット生産までをシステム境界として LCA を実施しているが、CO₂吸収は採用していない。そのため、バイオ PBS ペレットの GHG 排出量として「6.6kg-CO₂e/kg」を用いることとする。

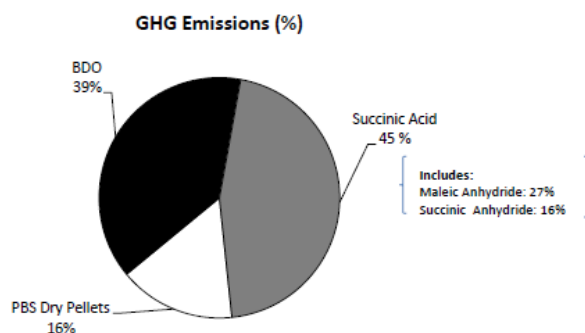


図 3-42 バイオ PBS ペレット生産までの GHG 排出量の内訳

(2) バイオ PBS の実用化事例

＜昭和電工＞[3-33]

昭和電工は、2012 年に生分解性ポリエステル樹脂の「ビオノーレ：Bionolle」の原料であるコハク酸を植物由来のバイオコハク酸に変更し、フィルムグレードの商品を出荷している。この変更により、ビオノーレの主原料の半分以上を植物由来とした[3-34]。そのほかにレジ袋や農業用マルチフィルムへの使用が期待される。この製品は、アメリカのバイオペラメーカーである「ノーザンテクノロジーズにおいて、バッグなどの素材に用いられる予定である。

その後、2016 年に昭和電工はビオノーレの製造・販売の中止を公表している。

＜三菱ケミカル＞[3-35]

三菱ケミカルは、PTT Global Chemical Public Company Limited（本社：タイ・バンコク、「PTTGC 社」）と折半出資子会社の PTT MCC Biochem Company Limited（本社：タイ・バンコク、「PTT MCC Biochem 社」）を設立し、自社が保有する石油化学製品製造で培われた高度なプロセス技術、および国内外に多数保有する特許群を PTT MCC Biochem 社にライセンスし、BioPBS™を生産している。

PTT MCC Biochem 社は、2017 年より植物由来のコハク酸と 1,4 ブタンジオールからなるバイオ PBS（商標：BioPBS™）の商業生産し、紙コップ代替のコップを上市している。

また、同社は植物性原料から生分解プラスチックである BioPBS™をベースとし、BioPBS™の高耐熱性、高相溶性という特色を活かし、他生分解性樹脂とのコンパウンドにより単体では発揮できない性能を有する FORZEAS™を上市している。（図 3-43）

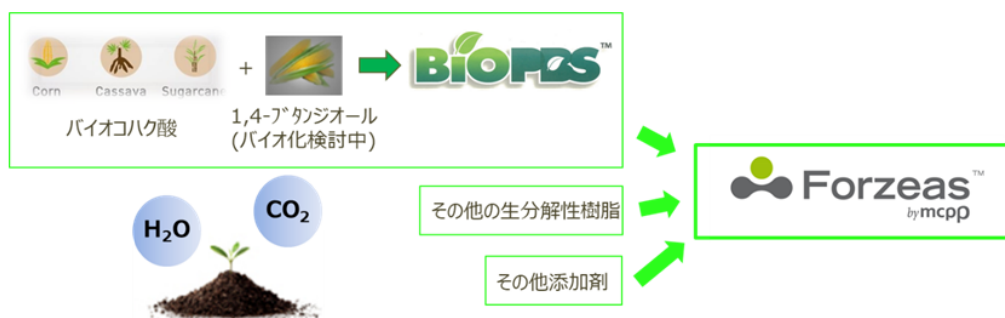


図 3-43 BioPBS と FORZEAS の製造フロー（三菱ケミカル）

このようなバイオペラスチックと他の素材との積層による製品も、両者のメリットが活かせるならば製品化の可能性がある。

3-4-5 機能単位の設定

代表的なバイオプラスチックの LCA 事例を調査した結果、以下のようにまとめられる。

- ・ペレット製造までの植物の炭素吸収を検討した LCA（ゆりかごから製品まで）
- ・炭素バランスを考慮した LCA（ゆりかごから墓場まで）

このように、システム境界の設定により、採用される手法が異なる。本報告書で取り扱うシステム境界は「ゆりかごから墓場まで」に相当するので、採用するデータは植物の炭素吸収を考慮しないデータを採用すべきであることが確認できた。

そのため、開発品では 以下のように機能単位を設定する。

対象とする環境カテゴリ：地球温暖化

- ・製品：1kg 相当の家電部品で射出成形品
 - ・マテリアルリサイクル：100%まで可能。
- ただし、リサイクルの実施率を変数とする。
- ・機能：10 年以上の耐用、衝撃性などの特性が ABS 樹脂と同等以上

ベースラインの機能・機能単位と合わせ、開発品とベースラインを表 3-16 のように設定する。

表 3-16 本報告書で設定した機能、機能単位

	開発品	ベースライン
素材	PLA/EuTPI	ABS
機能	10 年以上の耐用、衝撃性などの特性が ABS 樹脂と同等以上	
機能単位	1kg 相当の家電部品で射出成形品	
リサイクル	マテリアル：100%まで可能、ただし、変数として設定する。	マテリアル：30% 残渣は燃焼され、 一部サーマルリサイクル

3-5 オールバイオマスプラブレンド製品の LCA

本節では、バイオマスプラスチックの GHG 排出量およびベースラインと比較した削減量を、LCA 手法を用いて算定する。

具体的には、本事業にて開発を進める EuTPI を一部原料として用いたバイオマスプラブレンド製品について GHG 削減効果を分析・試算する。この算定にあたっては、ベースラインとして ABS 樹脂製品との代替効果を対象として分析を実施する。

3-5-1 対象製品

本事業で開発されるオールバイオマスプラブレンド製品の具体的な用途は自動車部材、家電製品、雑貨製品などが想定されているが最終決定されていない。本報告書では「家電部材」と設定する。

3-5-2 機能単位

LCA の機能単位は、重量など様々な単位が用途に応じ適切に選択されるが、現時点では「1kg 相当の家電部品」と設定する。なお、樹脂ペレットは重量単位を用いて整理されている場合が多いので、重量ベースのデータが採用しやすいというメリットがある。なお、PLA、ABS 樹脂の比重は、それぞれ 1.24、1.04 と設定する。[3-36, 37, 38]

本報告書で取り扱う製品の機能・機能単位は 表 3-17（再掲）に示すとおりである。
対象とする環境カテゴリ：地球温暖化

表 3-17 本報告書で設定する機能、機能単位

	開発品	ベースライン
素材	PLA/EuTPI	ABS
機能	10 年以上の耐用、衝撃性などの特性が ABS 樹脂と同等以上	
機能単位	1kg 相当の家電部品で射出成形品	
リサイクル	マテリアル：100%まで可能、ただし、変数として設定する。	マテリアル：30% 残渣は燃焼され、 一部サーマルリサイクル

3-5-3 システム境界

LCA は、「ゆりかごから墓場まで」の環境側面を評価するツールであるが、比較対象製品と同一と推測されるプロセスは省略して、比較することができる。そのため、図 3-44（再掲）及び図 3-45（再掲）のプロセスで、同等と推測される「最終製品生産、流通、使用」の各段階の環境負荷は検討する対象のプロセスから除外する。したがって、比較するプロセスは「原料からオールバイオマスプラブレンド製品製造」および「廃棄・リサイクル」と設定する。

図 3-44 に示すプロセスで製造されるオールバイオマスプラブレンド製品が開発対象であり、比較される製品は図 3-45 に示すように、広く耐衝撃部材として利用されている ABS 樹脂と設定し、ベースラインとする。

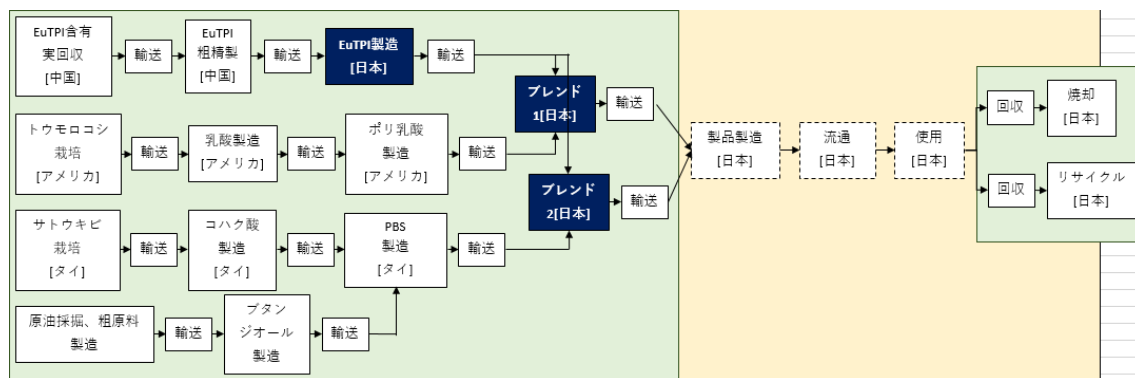


図 3-44 オールバイオマスプラブレンド製品製造のフローとシステム境界

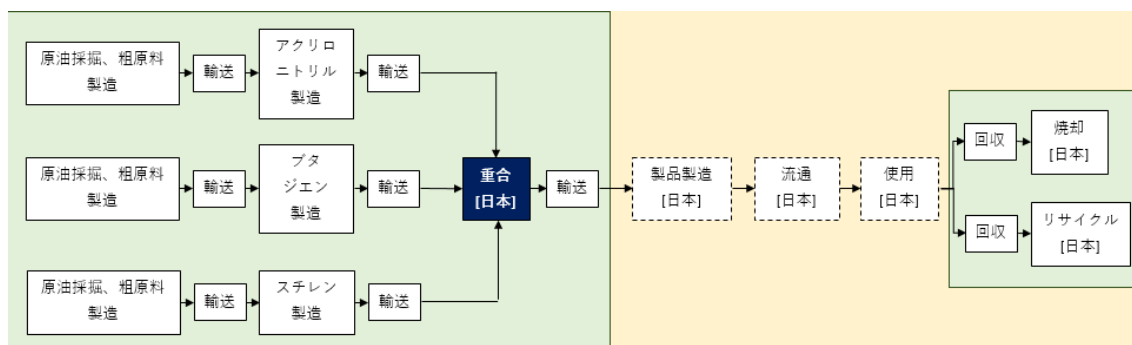


図 3-45 ベースライン（ABS 樹脂）のフローとシステム境界

3-5-4 部品のフロー設定とインベントリデータ

(1) ペレットの製造段階

オールバイオマスプラブレンド製品の主要素材となる NatureWorks、TotalCorbion の PLA 樹脂の LCA 結果として、最新の論文に基づき、それぞれ GHG 排出量 2.44、2.33 kg-CO₂/kg を採用する[3-27,28]。ただし、GHG 排出量吸収量 (CO₂ uptake) を「0」と設定する。

また、トチュウエラストマー (EuTPI) の中国における製造データが、共同実施者の日立造船から、以下のように提供された[3-39-425]。

中国におけるトチュウ栽培から果皮を日本に輸入してのエラストマー抽出までのマテリアル・エネルギーバランスが図 3-46 のように作成でき、EuTPI 製造までの GHG 排出量を試算した。このトチュウ植林由来炭素固定量は、平成 22 年度の環境省委託事業「CDM/JI 事業調査報告書」P22-23 (日立造船) から得ており、トチュウエラストマー生産 (精製) のデータは日立造船が出願した特開 2017-57298 に基づいている。

なお、候補基材の一つであるバイオ PBS の GHG 排出量は、6.6kg-CO₂/kg [3-34]と PLA の 2.44、ABS のそれよりも大きいので、低炭素化の観点では 適用の可能性は低い。

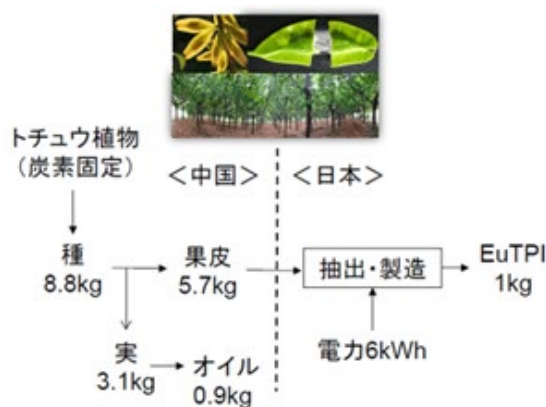


図 3-46 EuTPI 製造までのマテリアル・エネルギーバランス

このマテリアル・エネルギーバランスから、EuTPI1kg 製造に電力 6kWh が消費されると設定した。なお、開発品は EuTPI と PLA が、それぞれ 5%,95%の割合でブレンドされる。この植物由来の EuTPI は燃焼されてもカーボンニュートラルのため、CO₂は排出されないと設定して、算定する。

また、ベースラインである「ABS 樹脂」の日本国内生産でのペレット生産までの GHG 排出量は現時点で広く日本国内のデータベースとして利用されている IDEA の値を引用する[3-43]。さらに、PLA 樹脂はアメリカ・タイから、ブレンド材である EuTPI は中国から輸入されると設定し、海上輸送に係る GHG 排出量も加算した。なお、ベースラインの ABS ペレット製造までの原油輸入に伴う GHG 排出量は IDEA[3-43]データに加算されている。以上で設定した各樹脂ペレットの GHG 排出量を、表 3-18 にまとめる。

表 3-18 各素材ペレットの GHG 排出量設定

製品名	単位	GHG 排出量		備考
			うち化石資源由来	
		(kg-CO ₂ e)	(kg-CO ₂ e)	
PLA	kg	2.44	0	・NatureWorks 論文[3-27]
		2.33	0	・TotalCorbion 論文[3-28]
PBS	kg	6.60	0	・カナダ大学文献[3-32]

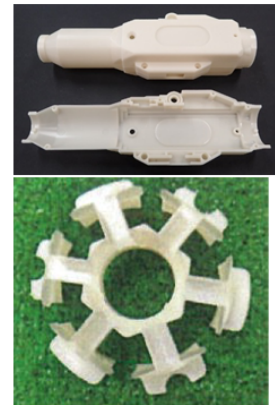
(2) 成形段階

ペレットから家電部材を成形するには、射出成形が広く適用されている。

日立造船は、本開発品を試験的に射出成形し、表 3-19 の結果を得ている。

表 3-19 開発品およびベースラインの射出成形エネルギー

製品名	コアカバー	本体ケース A+B	平均	射出温度
射出成形	kWh/kg			℃
ポリ乳酸	0.59	0.44	0.52	190
コンパウンド1 (97/3)	0.71	0.49	0.60	
コンパウンド2 (90/10DCL)	0.68	0.49	0.59	
ABS	0.82	0.61	0.71	240



コアカバーの射出成形事例

上記の結果は、約 50 個の試作成形したエネルギー消費量を、重量換算している。

そこで、上記の結果から、以下の成形条件を設定する。

- ・開発品：0.60kWh/kg
- ・ABS：0.70kWh/kg

なお、射出成形試験の歩留は 99.99%であるが、量産時には過去の量産文献から 94% (=1/1.06) を採用する。

(参考) 従来は、油圧式射出成形機を(社)プラスチック処理促進協会より「樹脂加工におけるインベントリデータ調査委報告書」[3-44]で大規模生産設備のアンケート等から想定し、約 3kWh/kg の成形条件を設定した。なお、射出成型機器メーカーである住友重機械は技術報告(2013 年)のなか[3-45]で、油圧式および電動式の成形機の電力消費量を比較し、油圧式の電力消費量が大きいことを示している。PET 素材の射出成形時の電力消費量として、油圧式) 0.5~1.24kWh/kg 製品 電動式) 0.22 kWh/kg 製品 を示している。

(3) 使用段階

使用段階は、検討対象のシステム境界から除外した。

(4) 廃棄・リサイクル段階

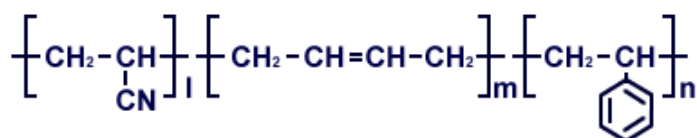
最終段階に相当する廃棄・リサイクルの考え方は以下を基本とする。

① 廃棄工程

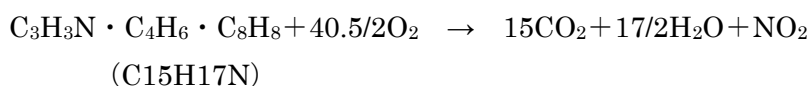
開発品は生分解性の特性を有しているため、廃棄時に燃焼せず、処理される。また、生分解時に排出される CO₂などは、カーボンニュートラルの観点から計上しない。

ベースラインの ABS 樹脂の代表的な廃棄工程として、ゴミ燃焼炉等での燃焼を仮定し、ABS の化学式から、完全燃焼されるとして GHG 排出量を以下のように推算する。

・ABS 樹脂：ABS 樹脂の化学構造式は以下のように示されている。



燃焼時の CO₂ 排出量は、L=m=n=1、かつ完全燃焼されると仮定し、CO₂ 排出量を以下のように算定する。



この反応式から、「ABS1kg あたり 3.13kg の CO₂」が排出される。

② リサイクル工程

＜マテリアルリサイクル＞

使用済みオールバイオマスプラブレンド製品は、100%のマテリアルリサイクルが可能と判断されている。ただし、その生産量は普及しているベースラインと比べ少ないことが明らかであるので、リサイクル率を変数として評価することが適切である。なお、開発品とベースラインのリサイクル適用は、供給量により変動することが予想されるので、リサイクル率を変数として GHG 排出量に及ぼす影響を評価し、LCA の解釈で要求される感度分析を実施する。

ここで、産業廃棄物系と家電リサイクル工場から排出される再商品化製品とのマテリアルリサイクルプロセスは、家電リサイクルの実態調査[3-22]から、図 3-47 のように設定する。

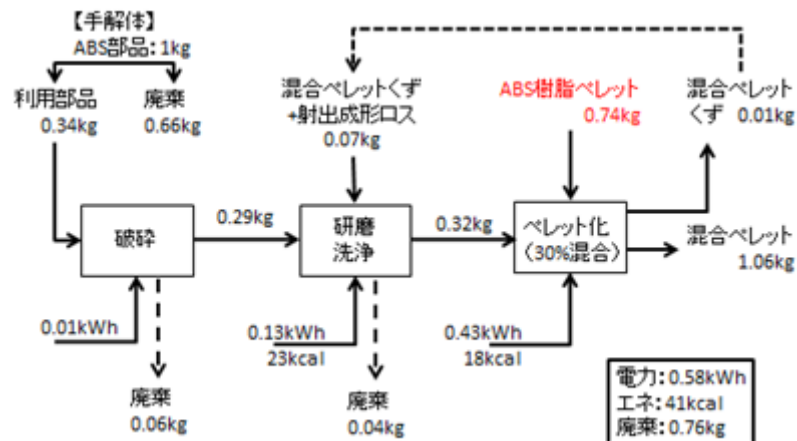


図 3-47 使用済み ABS 部品をリサイクルした再ペレット化のモデル

なお、上記のエネルギー消費量に当たる 41kcal は $172\text{kJ}=0.2\text{MJ}$ で、 CO_2 換算すると 0.02kg 程度にしか相当せず、システム全体の 1%以下であるので、除外する。(カットオフ)

図 3-47 のベースラインの ABS 部品は、家電リサイクル工場などの分析から 30%がマテリアルリサイクルされ、その他は燃焼されると設定する。

以上から、対象とするシステム全体のマテリアルフローは、図 3-48 のようにモデル化できる。

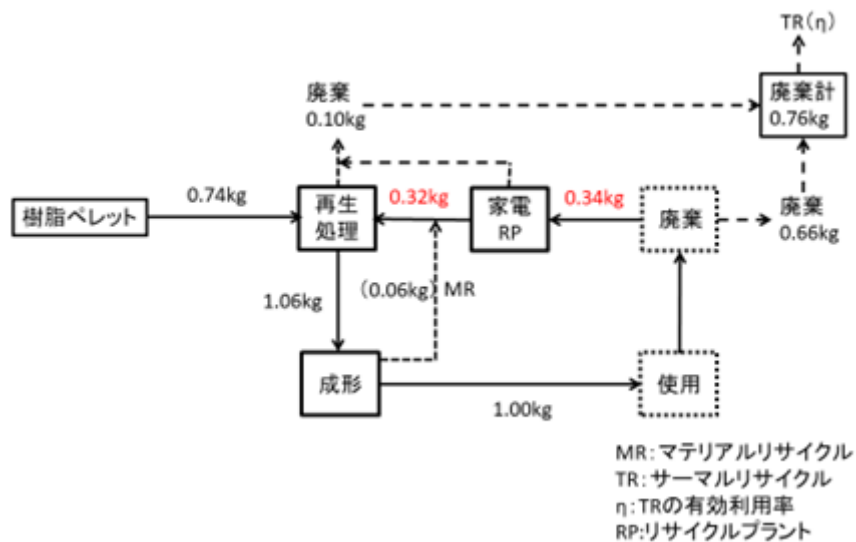


図 3-48 ABS 樹脂製品の製造、リサイクルフロー

<サーマルリサイクル>

プラスチック処理促進協会が 2017 年から 2019 年のプラスチック有効利用状況を表 3-20 のようにまとめている[3-46]。

表 3-20 使用済みプラスチックのリサイクル状況と本検討での取扱（単位：万トン）

【プラスチック全体】	プラ循環協 統計(2017)		プラ循環協 統計(2018)		プラ循環協 統計(2019)		設定 (ABS)
MR(マテリアル)	211	23%	208	23%	186	22%	30%
CR(ケミカル)	40	4%	39	4%	27	3%	3%
TR(サーマル)	524	58%	503	56%	514	60%	60%
燃料代替	237	26%	239	27%	252	30%	30%
発電焼却	287	32%	264	30%	262	31%	30%
単純焼却	76	8%	73	8%	70	8%	8%
埋立	52	6%	68	8%	54	6%	0%
計	903		892		851		100%

この表で、マテリアルリサイクル（MR）、ケミカルリサイクル（CR）、サーマルリサイクル（TR）は、それぞれ 23%、4%、60%で、この 3 年間大きな変動はない。そこで、ベースラインのリサイクルを下記のように設定する。

- 1) ABS 樹脂は、比較的高価な樹脂であり、電機業界が積極的に MR に取り組んでいるので、MR 比は「30%」と設定する。
- 2)埋立は GHG 排出量は小さいが、土地の逼迫から「0%」と設定する。
- 3)CR は量的に少ないので、TR に含める。また、TR は、C 重油の燃料代替と仮定する。（LNG、一般炭の感度分析を実施する）

ABS 樹脂の発熱量は、35.3MJ/kg（=8424kcal×4.19）[3・38]と設定し、発熱量等価で C 重油の代替となると仮定する。

C 重油の発熱量は 41.9MJ/L、GHG 排出量は製造分を含めて評価し、ABS 樹脂の燃焼エネルギーは C 重油の燃焼エネルギー相当分の GHG 排出量を控除（オフセット）できると設定する。

一方、ベースラインとなる ABS 樹脂の実態として、プラゴミが埋め立てられる場合も想定されるが、埋め立ての GHG 排出量は 0.04kgCO₂e/kg 以下と、燃焼の 3.13kg に比べ明らかに小さい。上記の条件で、ベースラインの使用済み素材の有効利用率に着目して GHG 排出量を試算する。

また、燃焼処理に伴う GHG 排出量はプラ燃焼炉ではスターターに燃料を消費するのみで小さいと推測されるので、割愛する。

参考）PLA が完全燃焼されると、以下の化学反応式に基づいて、CO₂が排出される。



つまり、PLA 1 kg の燃焼に対し、「1.83 kg の CO₂」が排出される。

しかし、本報告では PLA 燃焼時にはカーボンニュートラルのため、CO₂が排出されない条件で算定しているので、PLA の燃焼は取り扱わない。

ここまでの条件設定を表 3-21 にまとめる。この表には、開発品のサーマルリサイクルの可能性を検討するため、PLA の熱特性についても記載した。

表 3-21 本検討で採用した前提条件のまとめ

	単位	開発品	ベースライン (ABS)	根拠
成形歩留	—	94%(=1/1.06)		文献
成形エネルギー	kWh/kg	0.60	0.70	実測
再生処理	kWh/kg	0.96	0.58	文献
<TR> 発熱量	MJ/kg	(参考) 19.1 (PLA)	35.3	文献
燃焼CO ₂ 排出量	kg-CO ₂ /kg	1.83 (PLA)	3.13	文献、化学式

(5) 地球温暖化の特性化係数

地球温暖化の特性化係数は、IPCC の第 1 次報告書から公表され、引き続き報告書で更新されてきた。本報告書では、表 3-22 [3-47]の右端欄に示す最新の IPCC の第 5 次報告書で提示され、LCA の各種報告書でも数多く採用されている 100 年平均値の特性化係数を採用する。

表 3-22 地球温暖化の特性化係数の推移

主要な温室効果ガス (京都議定書対象ガス)		地球温暖化係数 (SAR の値)			地球温暖化係数 (AR4 の値)			地球温暖化係数 (AR5 の値)	
		20年間累積 (GWP ₂₀)	100年間累積 (GWP ₁₀₀)	500年間累積 (GWP ₅₀₀)	20年間累積 (GWP ₂₀)	100年間累積 (GWP ₁₀₀)	500年間累積 (GWP ₅₀₀)	20年間累積 (GWP ₂₀)	100年間累積 (GWP ₁₀₀)
二酸化炭素	CO ₂	1	1	1	1	1	1	1	1
メタン	CH ₄	56	21	6.5	72	25	7.6	84	28
一酸化二窒素 (亜酸化窒素)	N ₂ O	280	310	170	289	298	153	264	265
六フッ化硫黄	SF ₆	16,300	23,900	34,900	16,300	22,800	32,600	17,500	23,500
パーフルオロカーボン	PFCs	4,400~6,200	6,500~9,200	10,000~ 14,000	5,500~7,310	7,390~10,300	9,500~14,700	4,880~8,210	5,630~11,100
ハイドロフルオロカーボン	HFCs	460~9,100	140~11,700	42~9,800	43~12,000	12~14,800	3.7~12,200	13~10800	4~12,400
三フッ化窒素 ^{※1}	NF ₃	-	-	-	12,300	17,200	20,700	12,800	16,100

※1：三フッ化窒素は京都議定書第二約束期間から対象ガスに含まれている。なお、同じく追加のガスとしてHFCsに含まれる、HFC-152、HFC-161、HFC-236cb、HFC-236ea、HFC-245fa、HFC365mfcが、PFCsにC10F18が追加されており、AR5ではそれらの値も示されている。
出典：IPCC SAR WG1 Errata table2.14、AR4 WG3 第1章 table1.1
参考：国立環境研究所 地球環境研究センター「ココが知りたい温暖化～二酸化炭素以外の温室効果ガス削減の効果～」

3-5-5 LCA 結果（環境影響評価）

図 3-49 に NatureWorks 製の PLA を原料とするシステム全体の GHG 排出量を、マテリアルリサイクル比（MR）を変数として試算した結果をまとめた。

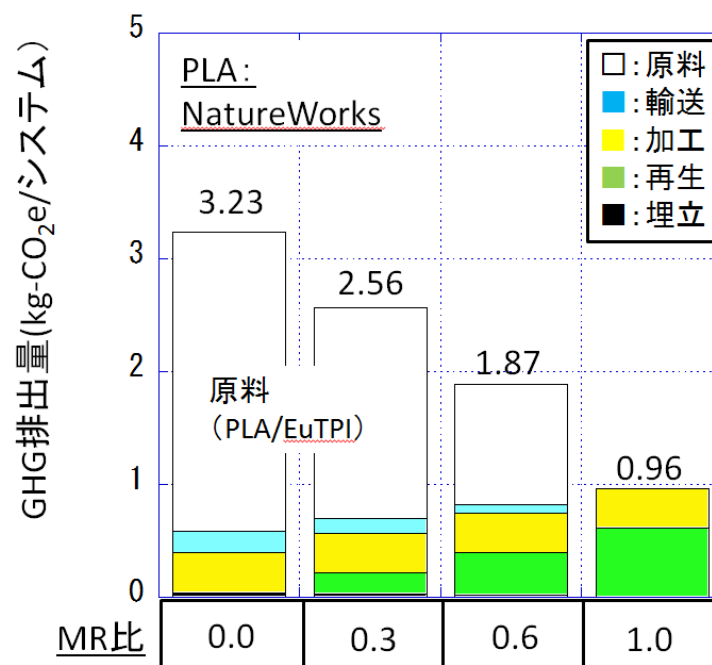


図 3-49 開発品の GHG 排出量の内訳とマテリアルリサイクル比の関係

また、図 3-50 に TotalCorbion 製の PLA を原料とするシステム全体の GHG 排出量を示す。

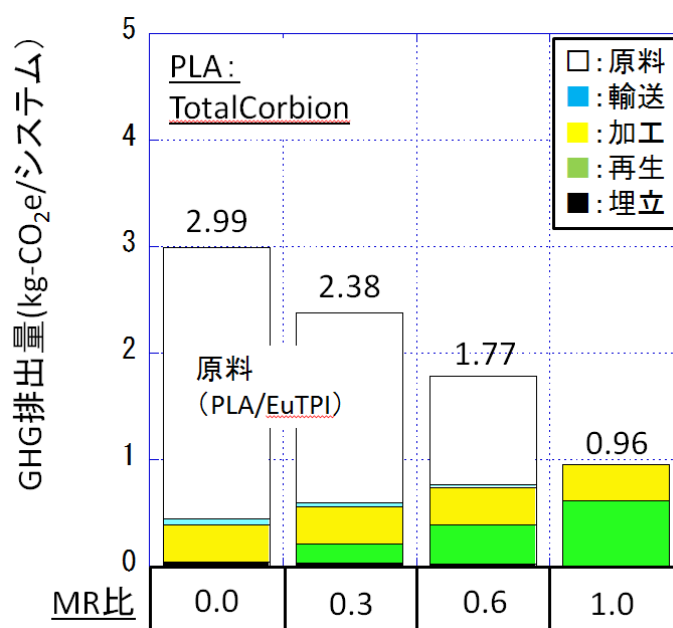


図 3-50 開発品の GHG 排出量の内訳とマテリアルリサイクル比の関係

ここで、TotalCorbion 製の PLA はサトウキビを原料にタイで製造され、NatureWorks 製の PLA はトウモロコシを原料にアメリカで製造されている。これら PLA 原料の差異による GHG 排出量の違いは明確ではないが、輸送の GHG 排出量は日本への輸送距離に近い TotalCorbion 製の開発品が小さい。また、PLA の GHG 排出量の差を反映して、NatureWorks 製の開発品が大きい。マテリアルリサイクルが促進された場合には、輸入される PLA 原料の消費量が少なくなるので、MR=1 での GHG 排出量は 両原料とも等しい値を有する。

次に、ベースラインの ABS システム全体の GHG 排出量をまとめた結果を図 3-51 に示す。ここで、家電部品のマテリアルリサイクルの実績から、ABS 樹脂の 30% がマテリアルリサイクル (MR) され、残渣はサーマルリサイクル (TR) されると仮定し、TR 比を変数としたエネ起源/非エネ起源の GHG 排出量を算定した。

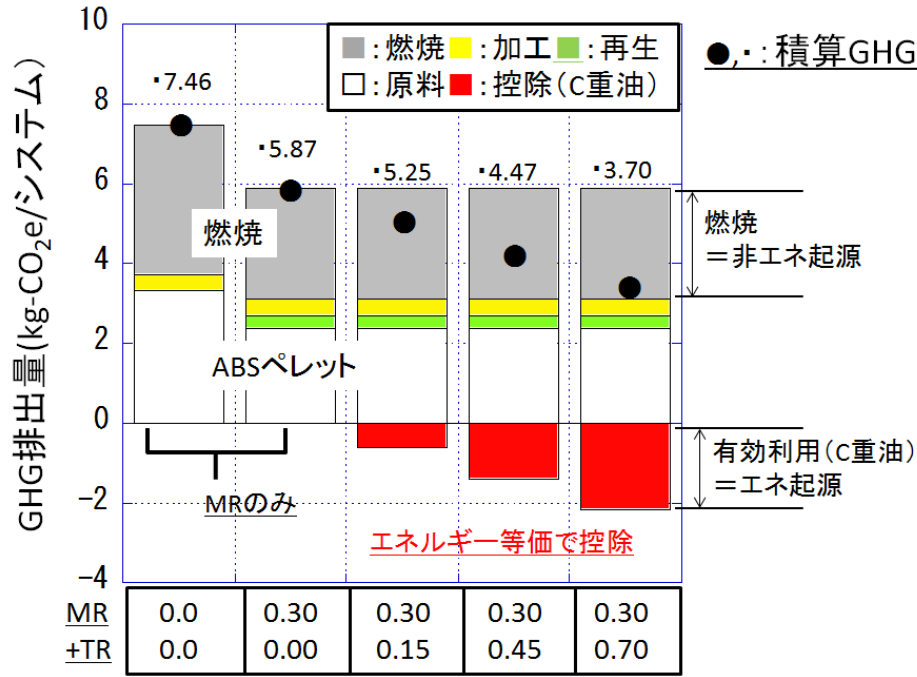


図 3-51 ベースラインの GHG 排出量の内訳と各種リサイクル比の関係

MR された残渣の ABS が TR されると設定しており、TR は C 重油とエネルギー (発熱量) 等価で控除されるので、積算 GHG 排出量はサーマルリサイクルの推進と共に減少する。

上記の開発品およびベースラインの GHG 排出量を、リサイクル比を変数として図 3-52 に示す。

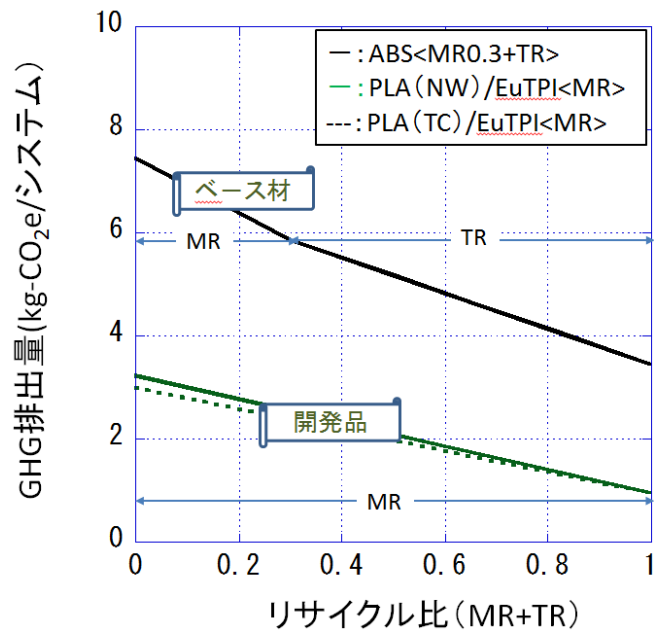


図 3-52 開発品とベースラインの GHG 排出量とリサイクル比の関係

このモデル化された図中のそれぞれのライン上に実際のリサイクル比をプロットすることで、ベースラインに対する GHG 排出削減量を試算することができる。

ここで、開発品とベースラインが同じリサイクル比の条件下で「システム全体の GHG 排出削減量 (=GHGABS - GHG 開発品)」を試算した結果を図 3-53 に示す。

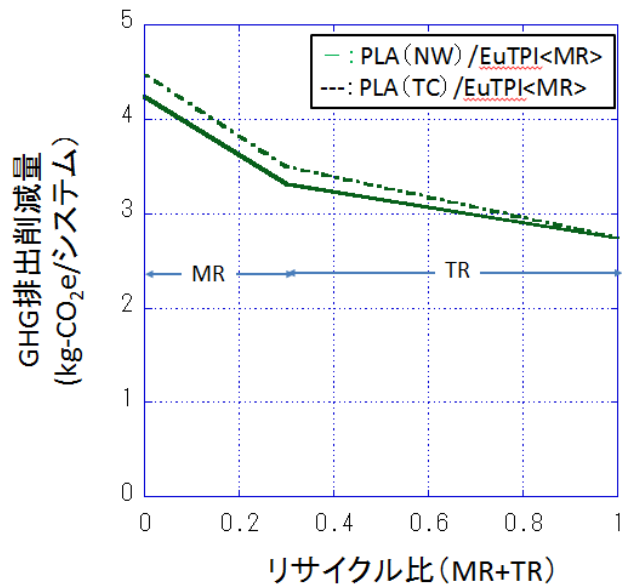


図 3-53 GHG 排出削減量とリサイクル比の関係

この図から、開発品とベースラインのリサイクル比が同じ条件では、リサイクル比が大きくなると GHG 削減量は小さくなる。

3-5-6 LCA 算定結果の討論

前節で算定した GHG 排出削減量は、以下の要因により影響を受ける。ISO14040 で規定される LCA の手順としての解釈の段階では、結果に大きな影響を及ぼす変数に着目し、どの程度の影響があるのかを点検するので、その変動の考え方を整理する。

- ・開発するブレンドプラスチック素材の GHG 排出量

(PLA の GHG 排出量、EuTPI の GHG 排出量およびブレンド比率)

⇒実際の PLA 製造メーカーの文献に基づいて、トウモロコシを原料とする NatureWorks、サトウキビを原料とする TotalCorbion の文献[3-30,31]を それぞれ引用しており、GHG 排出量に大きな差異はないことを確認したので、大きな変動はない。

- ・製品への加工エネルギー消費量

⇒試験加工のエネルギー消費量を反映しており、大きな変動はない。

- ・リサイクルに係る条件

(ベースラインの使用済み部品のリサイクル比設定)

⇒ベースラインのリサイクル比のデータは公開されていないが、マテリアルリサイクルは着実に進んでいる。ベースラインの総計 90%のリサイクル比は、他の樹脂製品に比べ大きな値を設定しているの、開発品に対し有利に設定していない。

(リサイクルの控除製品の設定)

⇒ベースラインのサーマルリサイクルでは、C 重油とエネルギー等価の条件で控除したが、他のエネルギー代替については検討しておらず、変動の可能性はある。

(開発品の使用済み部品のリサイクル比設定)

⇒開発品のリサイクルは物性面からは可能であるが、リサイクル比は将来の期待される予測であり、分別回収の可否の実現性など変動の可能性が大きい。

以下では、データ変動に伴う影響が大きいと推察される「リサイクル」に着目して感度点検を実施する。

(1) 感度点検

本報告書で取り扱ったリサイクルには、先述したように 以下が含まれる。

- ① ベースラインのマテリアル・サーマルリサイクル
- ② ベースラインのリサイクル時の控除
- ③ 開発品のマテリアルリサイクル

ここで、①はベースラインの MR/TR 比をプラスチック資源循環協会の統計資料から 0.3/0.6 の計 90%と仮定し、家電製品から廃棄される ABS の 90%がリサイクルされると設定しており、開発品に対し有利に設定されていないので、感度分析の対象から除外する。さらに、この設定以上の検討が困難で、LCA の精度向上のためには、以下の課題がある。

容器包装リサイクル法に基づいて回収されている PE,PP などのリサイクル状況については、容器包装リサイクル協会が取りまとめているが、回収される用途は 包装容器に限定されており、生産される各素材の生産量を網羅できていない。さらに、工業製品に多用さ

れている ABS 樹脂のリサイクル状況は、回収先である家電リサイクル工場での個別のリサイクルは報告されているが、自動車向け、家電製品向けで利用されている ABS 樹脂の全体を反映していない。本報告書ではベースラインとして比較的高い 90% のリサイクル率を設定しており、開発品に有利な条件を採用していないことより、個別の素材リサイクル状況が取りまとめられていない現状では、適切な設定と考えている。

＊②では、C 重油以外の燃料での GHG 削減効果（控除の影響）を検討する。

一方、③の開発品のリサイクル状況については、現在実用化されていない製品のリサイクル比として 100% を期待しており、実態を反映しているかは疑問がある。そのため、次の 2 つの条件を感度分析して GHG 削減効果を検討する。

- ・開発品がまったく回収されず、リサイクル効果が反映できないケース
- ・開発品が回収され、工業炉でサーマルリサイクルされる。

この 2 条件をマテリアルリサイクルとともに検討し、比較する。

<感度分析 1>

ベースラインの ABS 樹脂のサーマルリサイクルにおける燃料の控除種類として、前節までで検討した C 重油に加え、LNG、石炭での控除を検討し、その GHG 排出削減効果を試算する。同じ熱量当たりの GHG 排出量は、「LNG<重油<石炭」の順に大きい関係が広く知られているので、LNG で控除したケースでは GHG 排出量に及ぼすサーマルリサイクルの効果は、C 重油より小さくなり、石炭では大きくなることが予想される。

LNG 燃料でサーマルリサイクルを控除したケースでの、ABS 樹脂のシステム全体の GHG 排出量を図 3-54 に示す。この図で、GHG 排出量控除量（図中、赤色）は C 重油の控除に比べ小さい。

さらに、石炭燃料でサーマルリサイクルを控除したケースでの GHG 排出量は、図 3-55 に示すように、GHG 排出量控除量（図中、赤色）は C 重油の控除に比べ大きくなる。

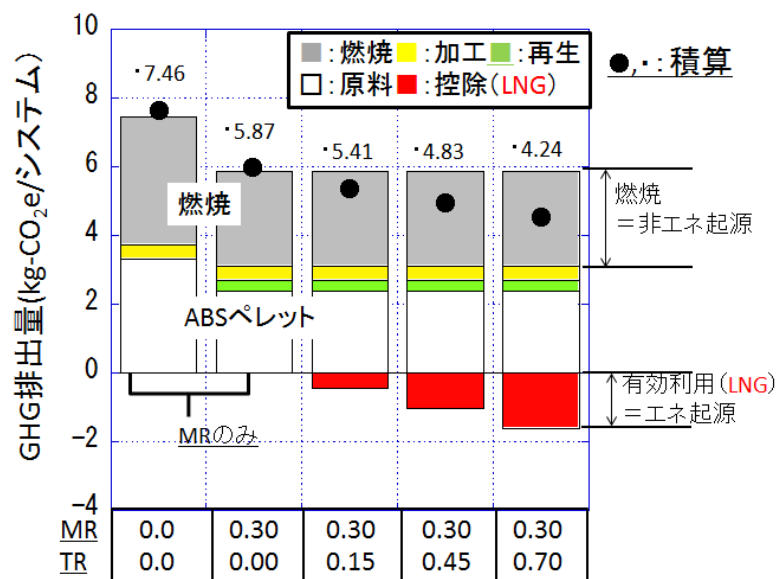


図 3-54 ベースラインの GHG 排出量の内訳とリサイクル比の関係 (LNG 控除)

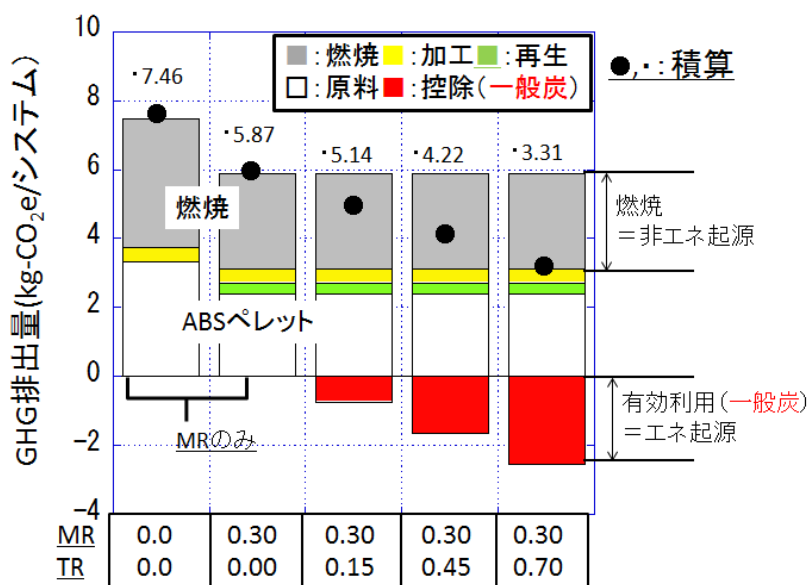


図 3-55 ベースラインの GHG 排出量の内訳とリサイクル比の関係 (一般炭控除)

これらの控除効果を燃料種類毎に図 3-56 にまとめる。

仮説から推測されたように、この図から、LNG 控除では削減効果（図中の勾配）が小さく、石炭では大きく、C 重油はその中間に位置する。このように、サーマルリサイクルで控除する燃料種類によって、ベースラインの GHG 排出量は異なる。

しかし、その差異は比較的小さいことが分かる。

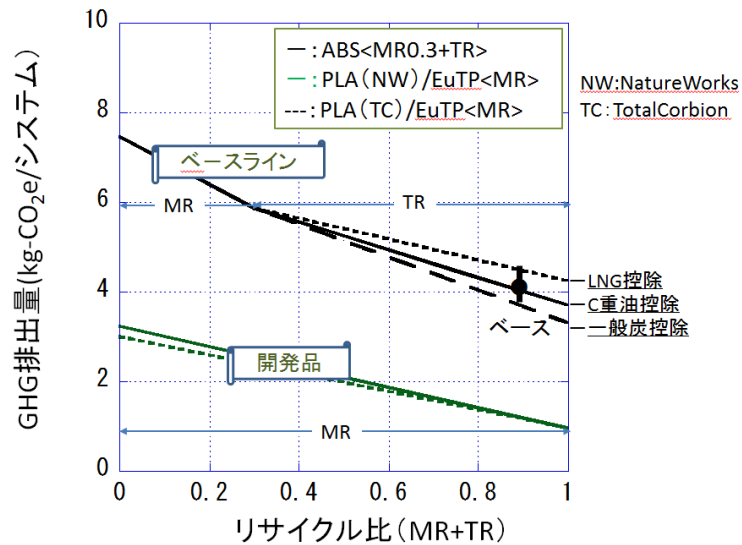


図 3-56 開発品とベースラインの GHG 排出量と
リサイクル比の関係に及ぼす控除燃料の影響

<感度分析 2>

次に、開発品のリサイクルの有無、マテリアルリサイクルに加えサーマルリサイクルによるシステム全体の GHG 排出量に及ぼす影響を感度分析する。

図 3-57 には、開発品の 3 種類のリサイクル条件での GHG 排出量とベースラインの GHG 排出量の関係を示す。

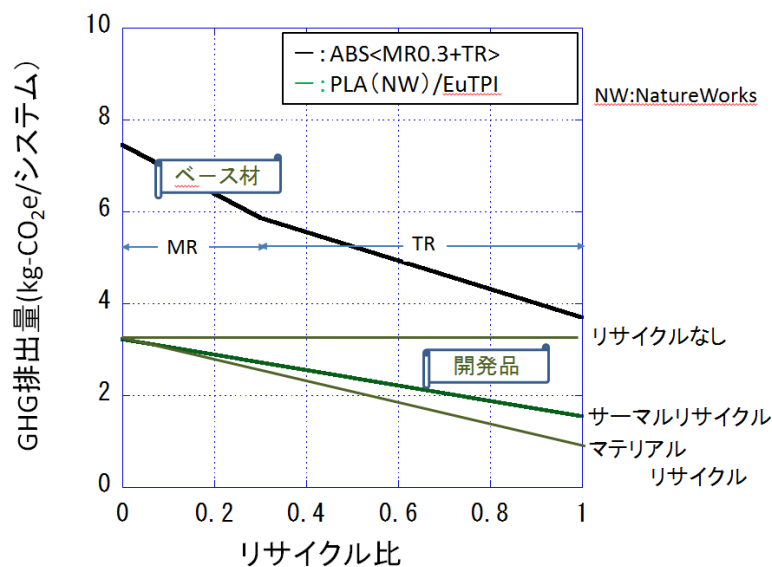


図 3-57 開発品とベースラインの GHG 排出量とリサイクル条件の関係

この図から、当然、開発品のリサイクルなしの条件では、GHG 排出量はリサイクルに拘わらず一定であり、マテリアルリサイクルがサーマルリサイクルよりも GHG 排出量に及ぼす削減効果（図中の勾配）が大きく、削減効果大きいことが示されている。

また、ベースラインと開発品の GHG 排出量との差異である GHG 削減量は、図 3-58 のベースラインに対する削減効果に示すように、「MR>TR>リサイクルなし」の順で大きいことがわかる。また、リサイクル条件がベースラインと等しいリサイクル比でも、削減効果は異なることも理解できる。

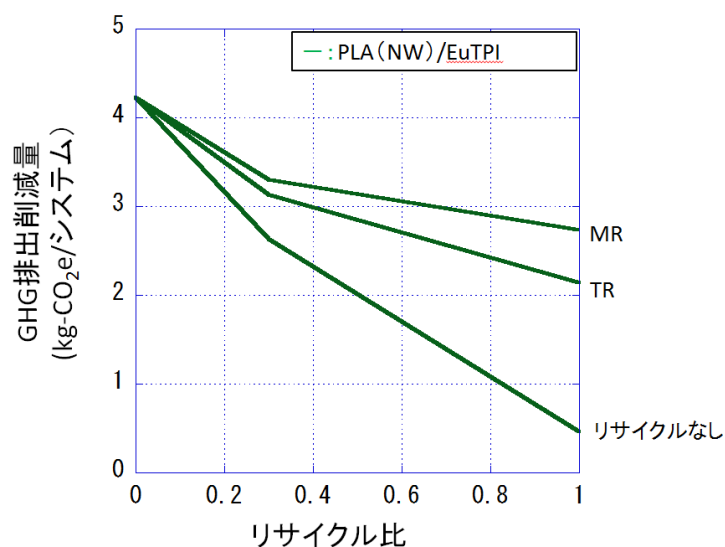


図 3-58 GHG 排出削減量とリサイクル条件の関係

この図から、ベースラインのリサイクル比として設定した「0.9 (=0.3+0.6)」の条件での削減量は、先に検討した控除する燃料種類の影響よりも、はるかに大きい。具体的には、ベースラインのリサイクル比として設定した「0.9」の条件での削減効果は、開発品の「MR、TR、リサイクルなし」条件で、それぞれ「2.8、2.3、0.7kg-CO₂e」であり、MR される場合の削減効果はリサイクルなしの場合のその約 4 倍も大きい。

このことは、開発品のリサイクルが促進される場合には、大きな削減効果が得られるが、リサイクルされない場合には削減効果が小さいことを意味しているので、開発品のリサイクル適用のための検討が必須である。

(2) 気候変動以外の環境影響評価

気候変動以外の環境領域として、EU タクソノミーでも取り上げられている水消費量を取り上げる。

バイオマス樹脂は、植物原料の育成に水を消費せざるを得ないので、石油系樹脂に比べると水消費量が多い特徴があるので、ベースラインに対する水消費量を検討する。ここで、加工における水消費量は、電力消費量に係る消費量のみであり、開発品、ベースラインではほぼ同等である。日本国内での電力消費に係る水消費量は 10E-5m³相当であり、その影響は小さい。さらに、廃棄・リサイクル時の水消費量も両者で同等と仮定する。

この仮定の下でシステム全体の水消費量を試算した結果を、図 3-59 に示す。この図は、

開発品、ベースラインともリサイクルがない条件で試算したが、ベースラインの ABS にはマテリアルリサイクル 0.3 での消費量も示した。開発品のマテリアルリサイクルが促進されれば、栽培時の水消費量は削減されるのは当然である。

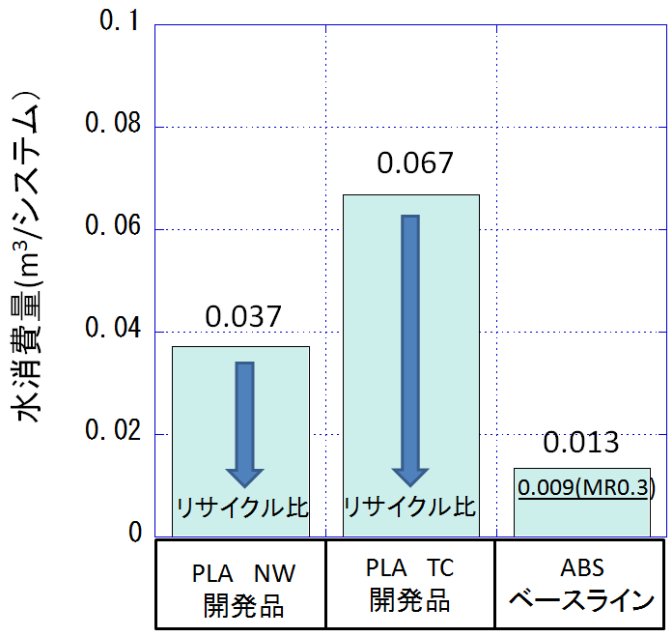


図 3-59 開発品とベースラインの水消費量

この図から、バイオマス樹脂の水消費量は、石油系のベースラインよりも大きいことは明らかであるので、種々の環境領域を含む評価である「環境フットプリント」から素材を選定するには注意が必要である。

水消費量に関しては、CE Delft [3-29]は、図3-60のようにミルクボトルをLCA対象製品として設定し、PLAの評価すべき項目を示している。

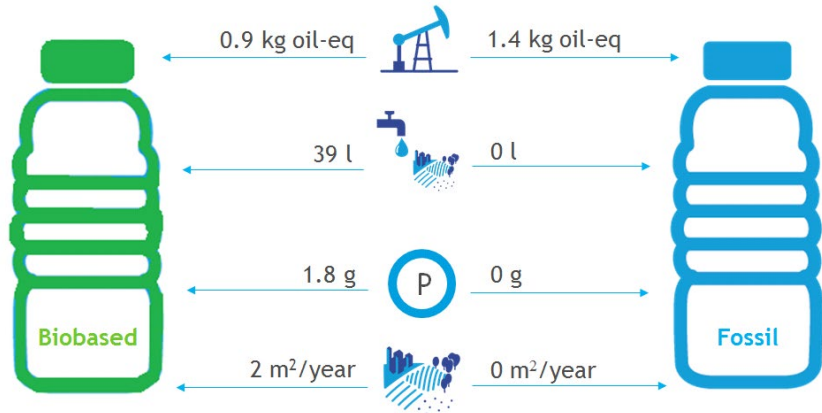


図 3-60 ミルクボトルを対象にした LCA 事例（バイオ：PLA と化石系：PET の比較）

この図で、PLA と PET を比較する際には、石油消費量、水消費量、土地利用の変化があることを示し、バイオ素材では植物成長のための水消費量、土地利用が多いことにも注目すべきで、エネルギー起源以外の GHG 排出などを検討対象とすることを示唆している。

このような、エネルギー起源以外の GHG 排出や水消費などの環境フットプリントを対象とすることも、今後の課題となる。

バイオマス樹脂の環境影響は、本報告書で示した GHG 排出量（気候変動）、水消費量に加え、種々の環境領域の観点で評価されるべきなので、今後は総合的な評価は要求されるケースもある。

(3) コスト面での検討

次に、コスト面での差異を検討する。

PLA は生分解性を有するバイオマス樹脂として注目されているが、その生産量は石油系のそれに比べれば小さいので、樹脂単体の価格は、購入量にも依存するが、種々の web で図 3-61 に示すように 700 円/kg 以上が提示されている。



図 3-61 PLA ペレットの販売事例

ABSナチュラル粉砕

発生量：月/10t

自動車部品



ABSペレット (グレー)



プラスチックリサイクル成形材料 ABS再生樹脂(ABS樹脂)ABS-S6368
再生材ナチュラル品

名称:ABS樹脂(ABS樹脂)

荷姿:ペレット状、25k紙袋入り

単位:500k単位

成形:射出成形、押出成形、中空成形、真空成形

用途:電子機器、家電機器、文房具、自動車部品

商品コード：2122061

プラスチックリサイクル成形材料 ABS再生樹脂(ABS樹脂)ABS-S6368再生材ナチュラル品

販売価格(税別)：150円

図 3-62 ABS 再生ペレットの販売事例

ベースラインとして設定している ABS 樹脂の単価は 約 2000\$/t(約 200 円/kg: CIF 価格) と汎用樹脂とほぼ同等の価格で取引されていたが、1 割 (約 30 円) 以上の上昇が公表されている。図 3-62 には、参考までに ABS 再生ペレットの販売事例を示す。

そこで、以下の価格を前提に電機部材のコストを試算する。

- ・ PLA 樹脂 : 700 円/kg、
- ・ ABS 樹脂 : 350 円/kg、再生 ABS 樹脂 : 260 円/kg
- ・ 電力 : 25 円/kWh

なお、国内輸送に係るコスト、射出成形機や金型の減価償却コストは 生産量に依存するので、除外してコスト試算する。開発品、リサイクルのない ABS 部品、30%マテリアルリサイクルした ABS 樹脂を想定した試算結果を、図 3-63 に示す。開発品に関しては、マテリアルリサイクルが 100%にまで拡大されたケースについても記載したが、ベースラインとの差分からコストの差異を評価できる。

この図から、開発品とバージン ABS 製部材との差は約 400 円程度、MR された ABS 製部材との差は約 500 円程度であり、現時点では開発品のコスト優位性は難しいと推察される。

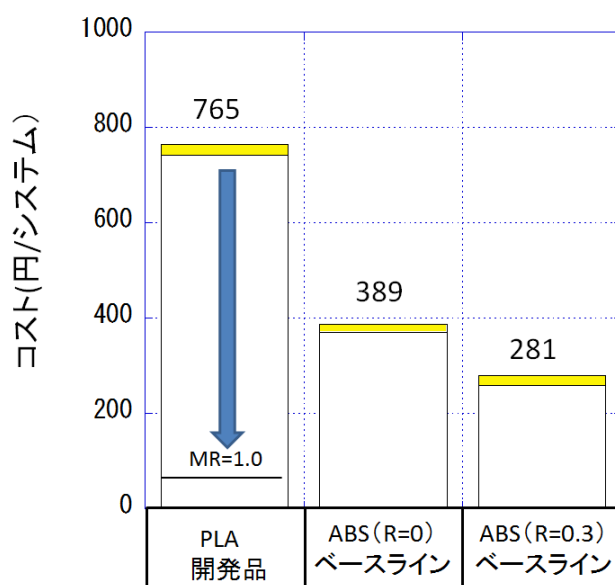


図 3-63 開発品とベースラインのコスト推測

しかし、開発品が 100%リサイクルされれば、理想的には高価な樹脂購入がなくなるので、ベースラインよりも価格面の優位性が得られる可能性がある。さらに、量産時の価格低減も見込むことが可能である。

みずほリサーチ&テクノロジーズは、炭素税、排出権取引、エネルギー税などを合計した「実効炭素価格」を主要各国で比較している。将来的には、製品価格にはカーボンプライシングが適用される可能性もあるので、この実効炭素価格を引用して、検討する。但し、この価格は、算定時期や図 3-64 のように国毎に大きく異なるので、以下では 2 ケースを用いる。

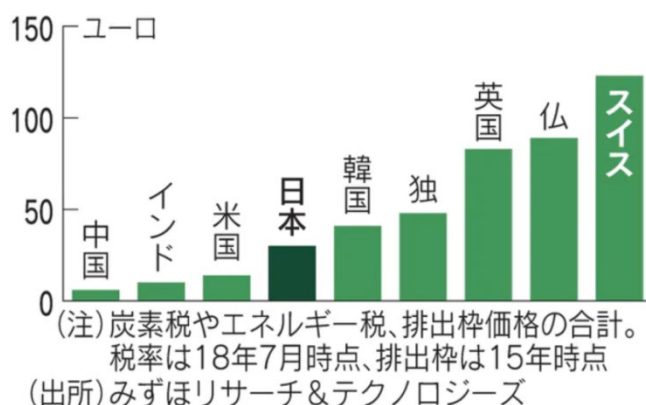


図 3-64 各国の実効炭素価格比較 (CO₂1 トン当たり)

- ・ スイス : 123€/CO₂-t = 16 円/kg-CO₂

- ・ 日本 : 30€/CO₂-t = 4 円/kg-CO₂

開発品とベースラインの CO₂ 排出量差 (削減量) は、大きく見積もっても 3kg 程度であるので、排出権価格差として 12~50 円であり、現時点ではシステムのコスト差である 400~500 円を吸収することは困難である。

今後、開発品のコスト優位性を高めるためには、①PLA 樹脂の生産量拡大による樹脂コスト低減、②開発品のリサイクル性の実証、③開発品の環境プレミアムを高めることなどが重要である。

特に、環境プレミアムに関しては、既に水力発電で製造された 1 次アルミニウム、再生可能エネルギーで製造されるグリーン水素などで導入されると期待されており、今後樹脂についても拡大が期待できる。

(4) GHG 排出量の内訳ーエネルギー起源と非エネルギー起源ー

LCA では一般的に対象とするシステム全体の入出力を取り扱うが、LCA の目的によっては種々の分析が可能である。ここでは、GHG 排出量の内訳として、エネルギー起源と非エネルギー起源に区分して分析する。

本報告書での対象システムには、廃プラスチックの燃焼に伴う CO₂ 排出量とその有効利用が含まれるので、温対法に基づく区分での分析を試みる。

① エネルギー起源の GHG : ペレット製造、輸送、電力利用の段階

- ・ 採用した IDEA データベースのなかで、「化石資源由来の排出量」として定義する。

- ・他のデータを引用した場合（PLA など）には区分が困難なので、GHG 排出量すべてをエネルギー起源の排出量として定義する。

② 非エネルギー起源の GHG：廃棄段階

- ・プラスチックの燃焼に伴う CO₂
- ・燃焼によるエネルギー利用の CO₂ は、産業用のエネルギーとして利用されていることに
対応しているので、燃料生産・燃焼共にエネルギー起源と定義する。

表 3-23 には、開発品とベースラインのリサイクル比が同一条件である「0.90」に対する
工程別の GHG 排出原単位をエネルギー起源、非エネルギー起源で区分した結果を示す。
さらに、ABS 樹脂 35 万トン/年の需要のうち 8%（28 千トン/年）が開発品に代替されたケ
ースでの結果を示す。

表 3-23 ライフサイクルでの GHG 削減効果

(1kg 製品)	①評価対象製品						②ベースライン						③削減量 (①-②)					
	原材料 調達・ 生産	生産	流通	使用	廃棄・ リサイ クル	合計	原材料 調達・ 生産	生産	流通	使用	廃棄・ リサイ クル	合計	原材料 調達・ 生産	生産	流通	使用	廃棄・ リサイ クル	合計
エネルギー 起源	0.27	0.34	0.02	0	0.55	1.18	2.6	0.39	原材料 に含む	0	0.32	3.31	2.33	0.05	-0.02	0	-0.23	2.13
非エネルギー 起源	—	0.01	0	0	0	0.01	0.16	0.02	—	0	0.52	0.70	0.16	0.01	0	0	0.52	0.69
合計	0.27	0.35	0.02	0	0.55	1.19	2.76	0.41	—	0	0.84	4.01	2.49	0.06	-0.02	0	0.29	2.82

(千t- CO ₂ /年)	①評価対象製品						②ベースライン						③削減量 (①-②)					
	原材料 調達・ 生産	生産	流通	使用	廃棄・ リサイ クル	合計	原材料 調達・ 生産	生産	流通	使用	廃棄・ リサイ クル	合計	原材料 調達・ 生産	生産	流通	使用	廃棄・ リサイ クル	合計
エネルギー 起源	7.6	9.5	0.6	0	15.4	33.0	72.8	11.0	原材料 に含む	0	9.0	92.8	65.2	1.4	-0.6	0	-6.4	59.6
非エネルギー 起源	0	0.3	0	0	0.0	0.3	4.5	0.4	—	0	14.6	19.5	4.5	0.3	0	0	14.6	19.3
合計	7.6	9.8	0.6	0	15.4	33.3	77.3	11.5	0	0	23.5	112.3	69.7	1.7	-0.6	0	8.1	79.0

(需要の8%代替=28千トン代替当たり)

この表から、同一リサイクル条件(90%)では、製品 1kg 当たり 2.82kg(うちエネ起源 2.13kg)
-CO₂e の GHG 削減効果が、実証時には、79 千トン(うちエネ起源 60 千トン) -CO₂e の
GHG 削減効果があると推測される。

表 3-23 に示した試算結果は、今までリサイクル比を変数とした検討範囲で、同じリサイ
クル比を用いることを意味している。(図 3-65) 図中には、リサイクル比 0.9 での GHG 削
減効果である総計 2.82kg-CO₂e(うち、エネ起源 2.13kg)を記載した。

(5) 今後の課題

GHG 排出削減のためには、開発品のリサイクルが欠かせないことを示したが、リサイクルに当たっては 高品質の再生材の回収が必要となる。表 3-24 のように高品質の品質別回収率のうち、高品質で得られる割合は限られているので[3-10]、高品位で回収される再生材の回収技術の向上が必要であり、今後の課題となる。

また、この高品質リサイクル材を用いての、マテリアルリサイクルや低品質品のサーマルリサイクルの着実な実践が 素材メーカーや製品解体工場には求められる。

表 3-24 家電リサイクル工場において回収されるプラスチックの素材回収効率

	エアコンディショナー	テレビ	冷蔵庫・冷凍庫	洗濯機
中・高品質	2%	40%	20%	40%
低品質	98%	60%	80%	60%

(6) 限界

この感度点検のためのモデルでは、再生材の割合による物性変化を考慮しておらず、物性変化を検討していないので、本分析の限界である。

開発品のマテリアルリサイクル適用比に関しても、LCA 分析の限界である。

また、再生 ABS 粉砕品や再生樹脂は単独で販売されている市場がある。これらは自動車に利用された ABS 樹脂から再生されているケースが多いと推測される。さらに、樹脂原料が、本報告書で検討対象とした家電リサイクル工場から利用、供給されているケースも想定される。これら再生品のマテリアルフローは把握できなかったので、本報告の LCA の限界であり、今後の検討課題である。

3-5-7 LCA のまとめ

「PLA/EuTPI バイオマスプラブレンド製品」およびベースラインのリサイクルに着目してモデル化したプロセスから GHG 排出量を算定した。このモデル化に基づく GHG 削減量を、LCA 手法を用いて算定した。特に、ベースラインのマテリアルリサイクルとして再生 ABS 樹脂のクローズドマテリアルリサイクル 30%、残渣の 60%がサーマルリサイクルされる条件（総計で 90%）を統計資料や実態調査から設定し、下記を機能単位と設定した。

対象とする環境カテゴリ：地球温暖化

機能：10 年以上の耐用性、衝撃性などが ABS 樹脂と同等以上

- ・製品：1kg 相当の家電部品で射出成形品
- ・ベースラインのマテリアルリサイクル率：30%
(残渣は燃焼され、一部サーマルリサイクル)
- ・開発品のリサイクル率：マテリアルリサイクル 100%まで可能であるが、リサイクル比を変数と設定する。

その結果、以下が判明した。

- (1) 開発品はベースラインに比べ、システム全体の GHG 削減効果がある。
- (2) 基材の候補材であるバイオ PBS の GHG 排出量は文献調査の結果、ベースラインよりも大きいので、GHG 削減効果はないと推察された。
- (3) 開発品がマテリアルリサイクルされた場合には、GHG 削減効果は大きくなる。
- (4) 開発品のマテリアルリサイクルに加え、サーマルリサイクルによる削減効果も検討した結果、削減効果は大きな差は無かった。
- (5) 開発品とベースラインのコスト差を検討した結果、現状では樹脂単価の差が大きいので、普及は難しいが、開発品の普及やリサイクルの促進よりコスト差は削減可能の見込みが得られた。
- (6) エネルギー起源、非エネルギー起源と区分した分析の結果、開発品のリサイクル比が削減効果に大きく影響する。特に、開発品がリサイクルされない場合には、GHG 削減量は限定される。
- (7) 再生材の利用による物性低下は LCA では検討していないので、本分析の限界である。さらに、主に使用済み自動車から排出・再生される ABS 樹脂のフローは把握できていない。

今後の課題は、以下のとおりである。

- ・開発品のリサイクルが GHG 削減量に大きく影響するので、実証時の廃製品回収システムを整備すると共に、着実なリサイクル（サーマルを含む）が欠かせない。

3-6. まとめ

オールバイオマスプラ製品の CO₂削減量について LCA 手法を用いて評価した。

令和元年度には、PLA の文献調査および GHG 排出量をシナリオ別に試算し、ベースラインとなる ABS 樹脂のサーマルリサイクル時の有効利用率に着目して、対象とするシステム全体の GHG 排出量を試算した。

令和 2 年度には、PLA の GHG 排出量の精査、各種バイオマス樹脂の GHG 排出量調査、EuTPI ブレンド製品の LCA、ベースラインのマテリアルリサイクルも考慮した対象システムの GHG 排出量に及ぼす影響を検討した。

本年度は、開発品とベースラインのリサイクルに着目してモデル化したプロセスから GHG 排出量を算定し、このモデルに基づく GHG 削減量を LCA 手法を用いて算定した。

その結果、以下の成果が得られた。

- (1) 開発品はベースラインに比べ、システム全体の GHG 削減効果がある。
- (2) 基材の候補材であるバイオ PBS の GHG 排出量は文献調査の結果、ベースラインよりも大きいので、GHG 削減効果はないと推察された。
- (3) 開発品がマテリアルリサイクルされた場合には、GHG 削減効果は大きくなる。
- (4) 開発品のマテリアルリサイクルに加え、サーマルリサイクルによる削減効果も検討した結果、削減効果は大きな差は無かった。
- (5) 開発品とベースラインのコスト差を検討した結果、現状では樹脂単価の差が大きいので、普及は難しいが、開発品の普及やリサイクルの促進よりコスト差は削減可能の見込みが得られた。
- (6) エネルギー起源、非エネルギー起源と区分した分析の結果、開発品のリサイクル比が削減効果に大きく影響する。特に、開発品がリサイクルされない場合には、GHG 削減量は限定される。
- (7) 再生材の利用による物性低下等は LCA では検討していないので、本分析の限界である。さらに、主に使用済み自動車から排出・再生される ABS 樹脂のフローは把握できていない。

今後、開発品のリサイクルが GHG 削減量に大きく影響するので、実証時の廃製品回収システムを整備すると共に、着実なリサイクル（サーマルを含む）が欠かせない。

参考文献

- [1-1] 本間精一、“プラスチック材料大全”、日刊工業新聞社 (2015).
- [1-2] 舊橋 章、“製品開発に役立つプラスチック材料入門”、日刊工業新聞社 (2005).
- [1-3] 伊保内賢、倉持智宏、“プラスチック入門”、工業調査会 (1995).
- [1-4] 日本バイオプラスチック協会編、“バイオプラスチック材料のすべて”、日刊工業新聞社 (2008).
- [1-5] T. Iwata, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 3210 (2015).
- [1-6] 宇山 浩、日本ゴム協会誌、**86**, 161 (2013).
- [1-7] 澤口孝志編、“プラスチックの資源循環に向けたグリーンケミストリーの要素技術”、シーエムシー出版 (2019).
- [1-8] 日本化学会編、“持続可能社会をつくるバイオプラスチック”、化学同人 (2020).
- [1-9] 武野真也、中澤慶久、宇山 浩、バイオプラジャーナル、**55**, 18 (2014).
- [1-10] 中澤慶久、宇山 浩、テクノネット、**7** (July) (2015).
- [1-11] 武野真也、鈴木伸昭、中澤慶久、“バイオベースマテリアルの開発と市場”、シーエムシー・リサーチ編 (2015), 101.
- [1-12] 宇山 浩、中澤慶久、高分子、**64**, 776-780 (2015).
- [1-13] 特開 2016-160407
- [1-14] 特開 2017-171845
- [1-15] 特開 2017-218552
- [2-1]伊澤棋一 日本ゴム協会誌 第 72 巻 第 9 号(1999) pp.543-551
- [2-2]詹茂盛、成澤郁夫 【日本ゴム協会誌】第 68 巻 第 3 号 (1995) pp.143-155
- [2-3]岩田彬 Jpn.Res.Assn.Text.End-Uses Vol.38 No.12(1997) pp.20-24
- [3-1]大阪大学：令和元年度環境省委託業務 令和元年度<脱炭素社会を支えるプラスチック等資源循環システム構築実証事業>(オールバイオマスプラからなる耐衝撃性樹脂の開発と用途展開) 委託業務成果報告書、2019 年 3 月
- [3-2]大阪大学：令和 2 年度環境省委託業務 令和元年度<脱炭素社会を支えるプラスチック等資源循環システム構築実証事業>(オールバイオマスプラからなる耐衝撃性樹脂の開発と用途展開) 委託業務成果報告書、2020 年 3 月
- [3-3]日本 ABS 工業会：<https://www.chem-t.com/lonk/data/abs/> より入手
- [3-4]日本自動車工業会：日本の自動車工業 2020 年版、(2020)
<http://www.jama.or.jp/lib/publish/> より入手
- [3-5]トヨタ自動車：<http://www.toyota.co.jp/jpn/> より入手
- [3-6]三菱東京 UFJ 銀行：産業レポートー化学業界の現状と展望ー(2016)
- [3-7]例えば、三井物産戦略研究所：世界で変革期を迎えたプラスチック資源循環ー再生材需要の拡大から見る動向と課題ー (2020.6 月)
- [3-8] 家電製品協会：平成 16 年度版家電リサイクル年次報告書(2005)

- [3-9]森田正明：電機/電子材料におけるリサイクル、電学誌 113(1)、p35 (1993)
- [3-10]プラスチック処理促進協会：家電リサイクルの最新動向 (2009)
- [3-11]家電製品協会：調査資料(200?)
- [3-12]家電製品協会：家電リサイクル年次報告書 平成 29 年度版 (2018)
- [3-13] 伊坪、田原、成田：LCA 概論、産業環境管理協会(2007)
- [3-14] 松野泰也 他：日本エネルギー学会誌 75(1996) 1050
- [3-15]家電製品協会：家電リサイクル年次報告書 令和 2 年度版 (2020)
- [3-16]三菱電機：<http://www.mitsubishielectric.co.jp/> より入手
- [3-17]パナソニック：<http://www.panasonic.com/jp/> より入手
- [3-18]日立製作所：<http://www.hitachi.co.jp/> より入手
- [3-19] 富士通：パソコン筐体用 ABS 樹脂のリサイクル技術、(2003)
<http://www.fujitsu.com/jp/> より入手
- [3-20]キヤノン：<https://global.canon.com/ja/> より入手
- [3-21]環境省：低炭素型 3R 技術・システムの社会実装に向けた素材別リサイクル戦略マップ検討会資料、平成 28 年 3 月
- [3-22] 産業環境管理協会：平成 17 年度成果報告書「製品等ライフサイクル二酸化炭素排出評価実証等技術開発—環境技術開発の効率的展開を目指した評価手法の開発—」・静脈系プロセスに係る環境影響評価手法の開発成果報告書、平成 18 年 3 月、(独) 新エネルギー・産業技術総合開発機構
- [3-23]環境省：バイオプラスチック導入ロードマップ検討会 (第 3 回) 資料、2020.11 月
- [3-24]環境省他：プラスチック資源循環戦略 (2019)
- [3-25] 欧州バイオプラスチック協会, “Bioplastic Market Development Update 2019”,
https://www.european-bioplastics.org/wp-content/uploads/2019/11/Report_Bioplastics-Market-Data_2019_short_version.pdf
- [3-26] 日本バイオプラスチック協会：バイオプラスチック導入ロードマップ検討会 (第 3 回) 資料、2020.11 月
- [3-27]Erwin T.H. Vink, Steve Davies : Life Cycle Inventory and Impact Assessment Data for 2014 Ingeo Polylactide Production, VOL. 11 NO. 3, (JUNE 2015). INDUSTRIAL BIOTECHNOLOGY
- [3-28]Ana Morao,Francois de Bie : Life Cycle Impact Assessment of Polylactic Acid (PLA) Produced from Sugarcane in Thailand, Journal of Polymers and the Environment (2019) 27:2523–2539
- [3-29]CE Delft : Biobased Plastics in a Circular Economy、(2017)
- [3-30]ユニチカ：<https://www.unitika.co.jp/terramac/how/> より入手
- [3-31]リコー：<http://www.ricoh.co.jp/> より入手
- [3-32]Moussa H.I., Young S.B.: Polybutylene succinate Life cycle assessment variations

and variables, Conference of American Institute of Chemical Engineers Annual meeting (2012)

[3-33]昭和電工：<http://www.skd.co.jp> より入手

[3-34]尾崎憲治：生分解性プラスチックの現状と今後の課題、繊維工学 53,412(2000)

[3-35]三菱ケミカル：<http://www.m-chemical.co.jp> より入手

[3-36]小松道男：バイオプラの教科書 (2021) 日経 BP

[3-37]プラスチック・ジャパン：<https://plastics-japan.com/archives/254> より入手

[3-38]三方信行ほか：廃プラスチック熱分解特性の研究、新日鉄技報 360 号 p38、(1996)

[3-39]日立造船：H22 環境省委託事業 H22 年度 CDM/JI 事業調査報告書 P22-23 (2010)

[3-40]呉敏ら、「林業科学研究」27(2) P270-276 (2014)

[3-41]朱文学ら、「2005 年全国農産品加工・食品と包装工学学術検討会論文集」P66(2005)

[3-42] 日立造船：特開 2017-57298 出願人：日立造船(2017)

[3-43]産業技術総合研究所：IDEA データベース

[3-44]プラスチック処理促進協会：樹脂加工におけるインベントリデータ調査委報告書<更新版>第 2 版、2011 年 12 月

[3-45]水原弾：住友重機械技報 183,1, (Dec.2013)

[3-46]プラスチック処理促進協会：プラスチックリサイクルの基礎知識 2018

<http://www.pwmi.or.jp/>

[3-47] 環境省編：IPCC Report Communicator(2018)

[3-48]日本経済新聞：2021 年 7 月 20 日付