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

> 令和 2 年 3 月 国立大学法人 大阪大学

地球温暖化抑制に寄与できるバイオマスを原料とする樹脂(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、バイオマスプラ製品の普及が遅れていた。本事業では、代表的なバイオマスプラであるポリ乳酸(PLLA)、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。PLLAの耐衝撃性(アイゾット衝撃強度:約2kJ/m²)は代表的な耐衝撃性樹脂であるABSに及ばない(アイゾット衝撃強度:約28kJ/m²)。そこで我々が独自に開発してきた相溶化剤の利用や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・靭性を付与し、オールバイオマスプラブレンドの製品化・普及を目指す。

本年度はPLLA あるいはPBS と EuTPI のブレンド条件を精査し、モルフォロジー観察、機械的性質、熱的性質からブレンドによる物性改善を評価した。その結果、EuTPI の添加により耐衝撃性、靭性が向上した。相溶化剤(MEuTPI)の添加により、靭性が改善した。過酸化物を用いる動的架橋により PLLA の耐衝撃性が大幅に向上し(アイゾット衝撃強度~30kJ/m²)、ABS 樹脂を上回った。今後、耐衝撃性と靭性を両立させた EuTPI 含有オールバイオマスプラブレンドの更なる性能向上を目指す。

また、オールバイオマスプラ製品の CO_2 削減量の評価を、LCA 手法を用いて実施した。本年度は基材となるオールバイオマスプラ製品製造までの GHG 排出量の実プロセスが稼働していないので、基材となる PLA 樹脂の文献調査結果を基に分析した。しかし、文献調査でもその GHG 排出量が明確にできなかったので、3 つのシナリオの下で GHG 排出量を試算すると共に、ベースラインとなる ABS 樹脂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。その結果、ベースラインと比較する際には、PLA ペレットの正確な GHG 排出量、ベースラインの有効利用率の実態把握等が影響を及ぼすことが示された。今後、以下の要因を明確にしていくことが必要である。

- ・本事業で開発するオールバイオマスプラ製品基材のペレット製造時の GHG 排出量把握 (PBS 基材、EuTPI などを含む)
- ・ベースラインと比較する際、当該製品の各種リサイクル状況の把握及び有効利用率設定 (マテリアルリサイクルなどの各種リサイクルを含む)
- リサイクルで代替するプロセス

そのため、上記のデータやプロセスをより高精度化して分析することが重要となる。さらに、具体的な用途に対応した LCA 検討を進める予定である。

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) (PLLA) 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 PLLA (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 compatibilizers and dynamic cross-linking technology, to provide biomass plastics with high impact resistance and toughness superior to ABS.

In this fiscal year, we examined the blending conditions of PLLA or PBS and EuTPI, and evaluated the improvement of physical properties by blending based on morphological observation, mechanical properties, and thermal properties. As a result, impact resistance and toughness were improved by the addition of EuTPI. Addition of a compatibilizer (MEuTPI) improved toughness. The impact resistance of PLLA was greatly improved by dynamic crosslinking using peroxide, surpassing that of ABS resin. In addition, the CO2 reduction of all biomass plastic products was evaluated using the LCA methodology. Since the actual process of GHG emission up to the production of the all-biomass plastic product as the base material was not operating this year, the analysis was performed based on the literature survey results of the PLLA resin as the base material. However, the GHG emissions could not be clarified in the literature survey, so GHG emissions were estimated under three scenarios, and the gross GHG emissions of the system were estimated when the target system was focused on the effective utilization rate of the ABS resin as the baseline. As a result, when comparing with the baseline, it was shown that accurate GHG emission of PLLA pellets, grasp of the actual condition of the effective utilization rate of the baseline, etc. had an effect. In the future, it is necessary to clarify the following factors.

- Ascertain GHG emissions during pellet production of all biomass plastic products developed in this project (Including PBS base material, EuTPI, etc.)
- 2. When comparing with the baseline, grasp the various recycling status of the product and set the effective utilization rate (Including various types of recycling such as material recycling)
- 3. Replacement process by recycling

Therefore, it is important to analyze the data and process with higher accuracy. In addition, we plan to proceed with LCA studies for specific applications.

目次

· 另 Ⅰ 早 / 予 iii
1-1 バイオマスプラスチック・・・・・・・・・・・・・・・・・・5
1-2 バイオエラストマー・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・7
1-3 本事業全体の目的・・・・・・・・・・・・・・・・・・12
第2章 バイオマスプラへの EuTPI の添加による耐衝撃性の向上
2-1 実験・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・14
2-2 PBS/EuTPI ブレンドの耐衝撃性・・・・・・・・・・・17
2-3 PLLA/EuTPI ブレンドの耐衝撃性・・・・・・・・・・・・18
2-4 PLLA/EuTPI 動的架橋品の耐衝撃性・・・・・・・・・・・・・・20
2-4-1 PLLA/EuTPI=70/30 動的架橋品の耐衝撃性・・・・・・・・・・・20
2-4-2 PLLA/EuTPI=90/10 動的架橋品の耐衝撃性・・・・・・・・・・・22
2-5 まとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・23
第3章 バイオマスプラへの EuTPI の添加による靭性の向上
3-1 PBS/EuTPI、PLLA/EuTPI ブレンドの靭性・・・・・・・・・・・24
3-2 PLLA/EuTPI 動的架橋品の引張特性と靭性・・・・・・・・・・・・24
3-2-1 PLLA/EuTPI=90/10 動的架橋品の引張特性と靭性・・・・・・・・・24
3-2-2 PLLA/EuTPI の連続混練と長尺シートの引張特性と靭性・・・ ・・・・・25
3-3 まとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・34
第 4 章 CO ₂ 削減量の評価
4-1 目的・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・35
4-2 本調査の範囲・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・36
4-3 バイオマスプラスチックに関する LCA 調査事例・・・・・・・・・・37
4-3-1 NatureWorks $(2005\sim2015$ 年 $)$ · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
4-3-2 環境省 (2007年)・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・43
4-3-3 ユニチカ (2012年)・・・・・・・・・・・・・・・・・・44
4-4 オールバイオマスプラブレンド製品の LCA 検討・・・・・・・・・・45
4-4-1 対象製品・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・45
4-4-2 機能単位・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・45
4-4-3 システム境界・・・・・・・・・・・・・・・・・ 46
4-4-4 シナリオ設定とインベントリデータ・・・・・・・・・・・・47
4-4-5 LCA 試算 (シナリオ 1: エネルギー消費量に基づく分析)・・・・・・・53

4-5 今後の課題と計画・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・				
4-5 今後の課題と計画・・・・・・・・・・・・・・ 4-6 まとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・				

第1章 序論

1-1 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 1-1)。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。

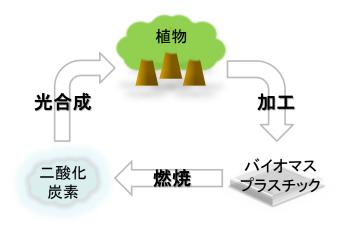


図 1-1 カーボンニュートラル

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 1-2) [1-1~4]。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の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の代表例はポリ乳酸(ポリL乳酸、PLLA)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PLLAを製造する。

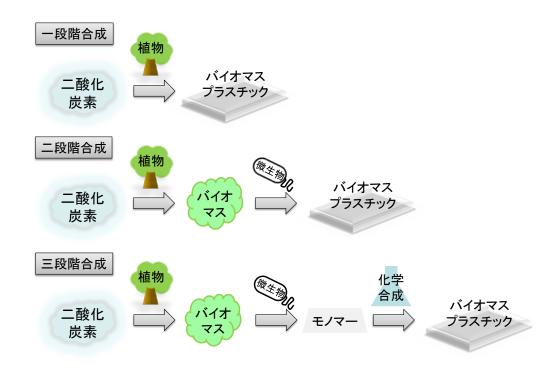


図 1-2 バイオマスプラスチックの製造ルート

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ポリエチレン (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ポリトリメチレンテレフタレート (PTT) が上市された。ポリ乳酸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ポリプロピレン (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ポリ乳酸、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。

PLLA 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、PLLA 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 PLLA 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 PLLA 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。

1-2 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。

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。これら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。

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[1-5~9]。トチュウは中国を起源とし、海抜 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・3)。しかも、種子の果皮に含まれる EuTPI の含有量は 20%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 1-3 トチュウの種

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がな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、破砕し、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・4)。



図 1-4 ベンチプラント

このように日立造船ではこれまでに EuPTI 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 $1 ext{-}5$)、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、試験農園(図 $1 ext{-}6$)を所持している。パイロットスケールから開始し、現在では商用生産可能な海外協力農園を複数に所有する。また、トチュウエラストマー生産拠点(図 $1 ext{-}7$)も国内外に有する。



図 1-5 EuTPI の製品例 (ゴルフボール)





図 1-6 トチュウ海外自社試験農園 (上)・協力農園 (下)



図 1-7 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 3.3x10⁵、葉で 2.2x10⁵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 1.8x10⁶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 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 である。熱重量分析における分解開始温度は約 320 であった。脆化温度は-51 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 であるため、80 で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 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。

1-3 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、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリ乳酸、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[1-10~12]。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 PLLA あるいは PBS に EuTPI をブレンドし、実用レベルの耐衝撃性と靭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。

本事業では上述の 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。

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、PLLA 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、PLLA 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。

第2章 バイオマスプラへの EuTPI の添加による耐衝撃性の向上

2-1 実験

無水マレイン酸変性 EuTPI (MEuTPI) の合成

1000mLの丸底フラスコに、所定量の EuTPI と無水マレイン酸、および 1,2-ジクロロベンゼン 500mL を添加し、窒素雰囲気下にて 180℃で 1 時間撹拌しながら加熱した。EuTPI の仕込み濃度は 2.5g/100mL であった。その後、反応溶液を室温になるまで冷却し、5000mL のアセトンに滴下して再沈殿させた。次いで、再沈殿物を濾過により回収し、室温にて一晩真空乾燥することにより、生成物である無水マレイン酸変性トランス型ポリイソプレン (M-EuTPI) を得た。収率は約 80%であった。

得られた生成物の¹H-NMR 測定結果では、2.65ppm~3.25ppm にコハク酸無水物のプロトンに由来する複数のピークが検出された。これらのピークの積分値によりイソプレン繰り返し単位に対する無水マレイン酸基の導入率を算出した。

PLLA/EuTPI の溶融混練

(株) 東洋精機製作所製ラボプラストミルを用い (図 2-1)、PLLA/EuTPI の溶融混練を行った。まず、180°Cに予熱したミキサーに PLLA 樹脂ペレットと酸化防止剤 (BHT) を投入して、低速回転下 PLLA 樹脂ペレットを溶融させた。その後、所定重量の EuTPI を、組成によって M-EuTPI もミキサーに投入して、180°Cと 50rpm の条件で 3 分間、そして 180°Cと 100rpm の条件で 5 分間 PLLA/EuTPI の混練を行った (図 2-2)。

動的架橋を行う場合、前述の混練プロセスに、180 Cと 50rpm の条件で 3 分間混練した後、所定量の過酸化物開始剤を投入し 10 分間混練を行った、BHT は混練完了の 1 分前にブレンド系に投入した。

ポリ乳酸樹脂は Ingeo 2003D と Terramac TE-2000 の二種類を使用した。過酸化物開始 剤は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) の二種類を用いた (図 2-3)。

PBS/EuTPI の溶融ブレンド

PBS/EuTPI の溶融ブレンドは図 2-2 に示されたプロセスと類似している。所定量の PBS と酸化防止剤を 160° Cのラボプラストミルに仕込み、溶融してから EuTPI を投入し、 160° C と 50° rpm の条件で 3 分間、そして 160° C と 100° rpm の条件で 5 分間 PBS/EuTPI の溶融混練を行った。



図 2-1 ラボプラストミル

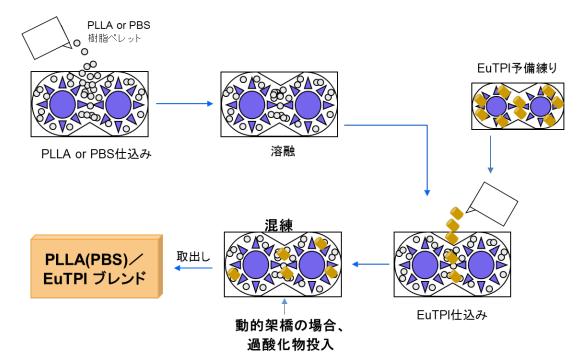


図 2-2 PLLA (PBS) /EuTPI 溶融混練プロセス

$$\begin{array}{c|c}
CH_3 & CH_3 \\
C - O O - C - C
\end{array}$$

$$CH_3 & CH_3 \\
CH_3 & CH_3$$

図 2-3 過酸化物開始剤(上: DCP 下: LUPEROX 101)

試験片制作、耐衝撃性と引張試験

前述で得られたポリマーブレンドを、5mm 角以下のサイズにカットし、試験片専用小型射出成型機(サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製 HAAKE Minijet Pro)および所定の金型を用いて所定の温度と圧力にて、ダンベル型試験片を得た(図 2-4)。引張試験ではダンベル試験片をそのまま使用した(図 2-5)。衝撃試験片は、このダンベル型試験片を用いて衝撃試験用短冊状試験片に加工した。ノッチ加工は自動ノッチ加工装置を用い、V型ノッチ加工を行った(図 2-6)。衝撃試験と引張試験は、それぞれ衝撃試験機と引張試験機を用いて試験を行った。



図 2-4 試験片成型用小型射出成型機と金型

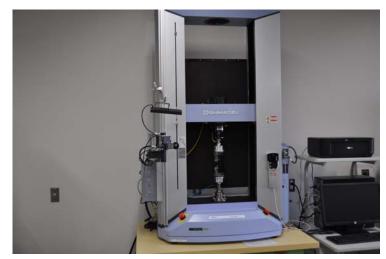


図 2-5 引張試験装置

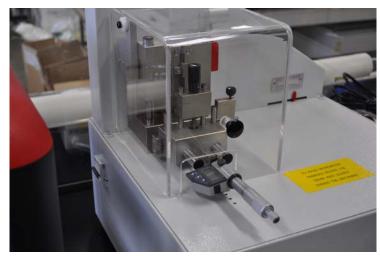


図 2-6 衝撃試験片のノッチ加工装置

2-2 PBS/EuTPI ブレンドの耐衝撃性

PBS に EuTPI を 10wt%添加すると破断ひずみ、靭性ともに約 2 倍上昇した(図 2-7)。 これにより、EuTPI が PBS の物性改質剤として有用であることがわかった。 EuTPI の代わりに相溶化剤として期待される MEuTPI を添加すると破断ひずみ、靭性ともにさらに向上した(破断ひずみ:約 3.5 倍、靭性:約 3 倍)。一方、耐衝撃性については、EuTPI の添加により PBS の耐衝撃性が約 2.5 倍となったが、MEuTPI の添加では 1.2 倍に留まった(図 2-8)。今後、EuTPI、MEuTPI の PBS 物性改質剤としての作用を詳細に検討することで、耐衝撃性、靭性の更なる向上を目指す。

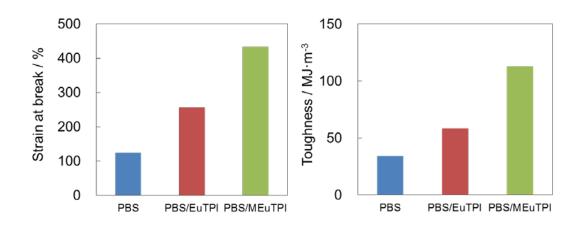


図 2-7 PBS/EuTPI、PBS/MEuTPIの破断ひずみ(左)、靱性(右)

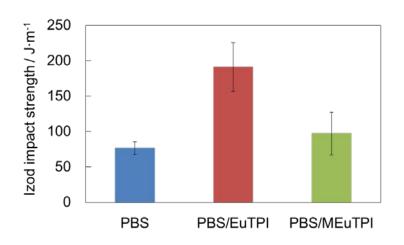


図 2-8 PBS/EuTPI、PBSMEuTPIの耐衝撃性

2-3 PLLA/EuTPI ブレンドの耐衝撃性

PLLA に EuTPI をブレンドし、SEM によりモルフォロジー観察を行った(図 2-9)。 EuTPI が 1%の場合には明確なモルフォロジーが見られなかったが、5%以上の添加により 海島構造が見られた。添加量の多い PLLA が海、EuTPI が島と推測され、EuTPI の島は数 ミクロンの大きさであった。この海島構造は耐衝撃性機能発現に重要な役割を果たすと考えられる。実際に耐衝撃性を評価すると、少量(5%)添加で耐衝撃性が約 2.9 倍となったが、それ以上の量を添加しても耐衝撃性は向上しなかった(図 2-10)。

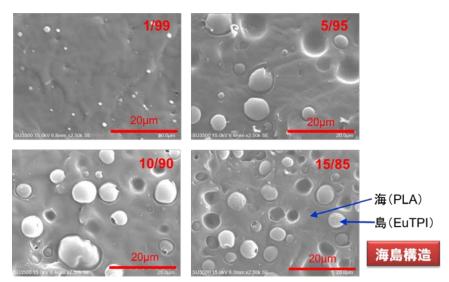


図 2-9 PLLA/EuTPI ブレンドの SEM 観察

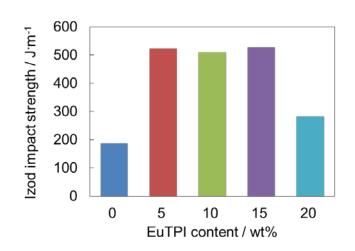


図 2-10 PLLA/EuTPI ブレンドの耐衝撃性

PBS のブレンドと同様に MEuTPI の添加効果を調べた。PLLA に対しては EuTPI と MEuTPI の混合比を変えて実験を行った。EuTPI と MEuTPI の合わせた添加量を 5%とし、機械的特性を評価した(図 2-11)。MEuTPI を混合することで最大応力を低下させずに、破断伸びが向上した。MEuTPI と EuTPI の混合比 1:4 で破断伸びが最大となった。一方で耐衝撃性は向上しなかった(図 2-12)。

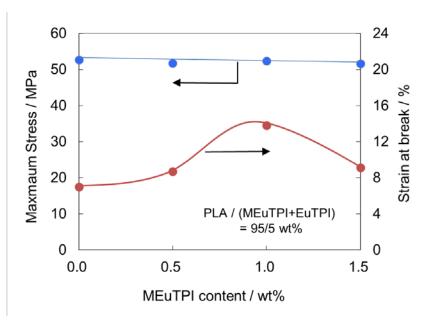


図 2-11 PLLA/EuTPI/MEuTPI ブレンドの機械的特性

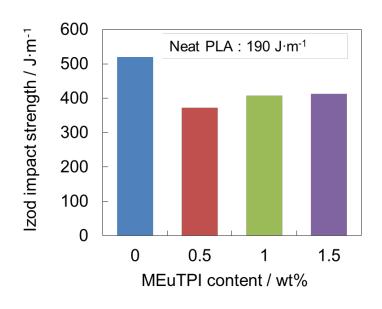


図 2-12 PLLA/EuTPI/MEuTPI ブレンドの耐衝撃性

2-4 PLLA/EuTPI 動的架橋品の耐衝撃性

2-4-1 PLLA/EuTPI=70/30 動的架橋品の耐衝撃性

2-3 に記述されるように、PLLA に EuTPI を 5wt%添加すると、衝撃強度は PLLA 単体の 2.9 倍まで向上したが、添加量を増加しても、さらなる衝撃強度の向上は得られなかった。そこで PLLA/EuTPI 溶融混練プロセスに、過酸化物開始剤を加えて、二相界面結合の改善により特性向上を図った。具体的、PLLA (TE-2000) /EuTPI=70/30 (wt/wt) の溶融混練において、ジクミルパーオキサイト (DCP) を加えて、混練しながら DCP から発生したラジカルにより架橋反応を起こした。得られた PLLA/EuTPI 動的架橋品の衝撃強度を図

2-13 に示した。DCP 配合量 4.5phr と 7.5phr(対 EuTPI)の動的架橋品の衝撃強度(ノッチ付き)はそれぞれ 36.3 と 37.2kJ/m² であって、DCP 未配合の 3.0kJ/m² から、12 倍以上向上した。EuTPI 配合比は 30wt%ではあるが、ABS を上回る衝撃強度が得られた。

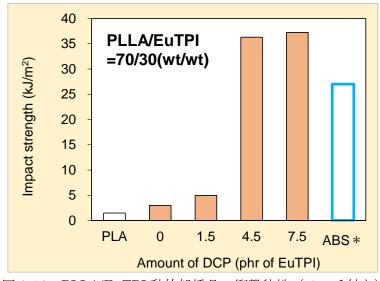


図 2-13 PLLA/EuTPI 動的架橋品の衝撃特性 (ノッチ付き)

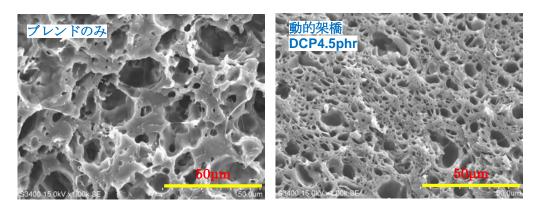


図 2-14 PLLA/EuTPI 動的架橋品の SEM 写真 (PLLA/EuTPI=70/30 wt/wt)

動的架橋有り無しの PLLA/EuTPI ブレンドの SEM 写真を図 2-14 に示す。ブレンドのみで動的架橋なしのサンプルでは数十ミクロンの相分離サイズであった。これに対して DCP4.5phr (対 EuTPI) 配合した動的架橋品の相分離サイズは顕著に減少した。これは衝撃強度向上の一因と考えられる。

また、PLLA と EuTPI の二相界面に、DCP により界面結合が強くなったかどうかを検証するために、PLLA 試験片と EuTPI 試験片を用いてモデル試験を行った。PLLA 試験片と EuTPI 試験片の表面に DCP を塗布してから、塗布面を合わせてホットプレス機にセットし、 165° Cと 0.5MPa の条件で 10 分間プレスして接着させてから、接着面の引張せん断試験を行った(図 $2\cdot15$)。同じく、DCP 塗布なしの EuTPI 試験片を用いて PLLA 試験片と同様な条件で接着させた。両者の引張せん断試験の結果は Fig. 9 に示され、DCP 塗布したも

のの引張せん断強度は顕著な優位性があった。この結果から、DCP 由来のラジカル架橋は PLLA/EuTPI の二相界面間に起きたと強く示唆された。

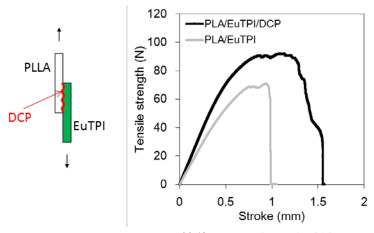


図 2-15 PLLA/EuTPI 接着面の引張せん断特性

2-4-2 PLLA/EuTPI=90/10 動的架橋品の耐衝撃性

PLLA/EuTPI=70/30 の配合組成では ABS を上回る衝撃強度が得られたが、コスト削減の観点から、EuTPI 配合比を減らす必要がある。そこで、EuTPI 配合量を減らしたPLLA/EuTPI=90/10 の動的架橋を試みた(図 2-16)。当該組成では、DCP 添加量の検討により、衝撃強度はPLLA 単体よりかなりの増加が得られたが、DCP 添加量 7.5phr(対 EuTPI)以降はサチュレーション状態に入り、結果としては ABS を上回る衝撃強度が得られなかった。

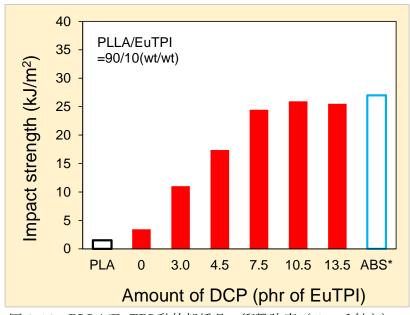


図 2-16 PLLA/EuTPI 動的架橋品の衝撃強度(ノッチ付き)

さらなる衝撃強度の向上を得るために、過酸化物開始剤を 2,5-Bis(tert-ブチルペルオキ

シ)-2,5-ジメチルヘキサン(LUPEROX 101)に変更した(図 2-17)。LUPEROX 101 添加量 7.5phr(対 EuTPI)の組成では、ABS を上回る衝撃強度が得られ、EuTPI 配合量を 10wt%まで減らしても目標値の衝撃強度を達成した。

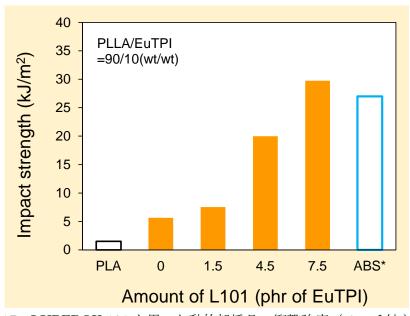


図 2-17 LUPEROX 101 を用いた動的架橋品の衝撃強度 (ノッチ付き)

2-5 まとめ

PLLA、PBS に EuTPI を添加したブレンドに対し、相溶化剤あるいは過酸化物の添加による耐衝撃性の向上を、モルフォロジーや物性評価に基づくブレンド条件の最適化や耐衝撃性向上に密接に関連する要因解明に向けて検討した。それに基づき EuTPI/ポリ乳酸のブレンド比、混錬条件を変えたブレンド物の作製を通した基盤技術を構築できた。また、PLLAに対しては過酸化物添加の動的架橋が効果的であり、EuTPI 配合量 10%で耐衝撃性の目標値(アイゾット衝撃強度>25kJ/m²)を達成した。

第3章 バイオマスプラへの EuTPI の添加による靭性の向上

3.1 PBS/EuTPI、PLLA/EuTPI ブレンドの靭性

樹脂の靭性値はプラスチックの中で汎用的に扱われることは少なく、PLLA のような硬質ポリマーの改善の尺度として評価される。すなわち、靭性値そのものが樹脂の実用的用途における物性の尺度として利用されることはなく、樹脂製品カタログにも記載されない。本事業では ABS 代替の観点から ABS の代表的な物性値であるアイゾッド耐衝強度を超えることを第一の目標として設定し、加えて PLLA、PBS への実用的物性付与の観点から靭性の向上も目指す。

PBS については、EuTPI 類の添加効果を前章で他の物性とともに述べた(図 2-7 他)。 PLA については、以下の動的架橋による検討結果のみを述べる。

3-2 PLLA/EuTPI 動的架橋品の引張特性と靭性

3-2-1 PLLA/EuTPI=90/10 動的架橋品の引張特性と靭性

2-4-2 に、PLLA/EuTPI=90/10 動的架橋品の衝撃特性を報告したが、同サンプルの引張試験結果を図 3-1 に示す。引張破断ひずみ率に着目すると、PLLA 単体は 4%で、PLLA に EuTPI を 10wt%配合した(PLL/EuTPI=90/10、動的架橋なし)ブレンドでは 6%であり、一定の増加を示したが、大幅の特性向上はなかった。これに対して、DCP を 3.0phr と 4.5phr (対 EuTPI)添加して動的架橋を実施した場合、それぞれの破断伸び率は 150%と 210%と大幅な向上を実現した。

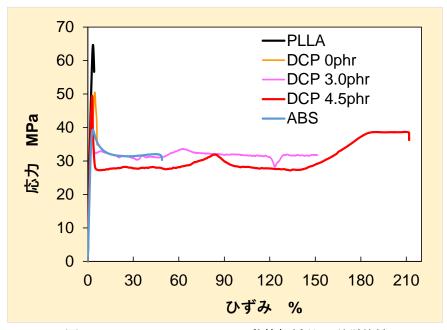


図 3-1 PLLA/EuTPI=90/10 動的架橋品の引張特性

図 3-1 のグラフを用いて、(式-1) に従い算出した各サンプルの引張破断エネルギー

(toughness) を図 3-2 に纏めた。チャンピオンデータとして、PLLA/EuTPI=90/10(wt/wt)、DCP4.5phr (対 EuTPI) の動的架橋品は、市販 ABS 樹脂の 4 倍以上の toughness を達成している。

$$T = \sum_{i=2}^{n} (x_i-x_{i-1})y_i$$
 (式-1)

T: toughness (MJ/m³)

x: ひずみ

y: 応力 (MPa)

n: 破断点

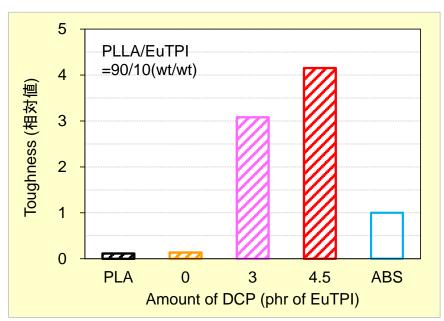


図 3-2 各組成の引張破断エネルギー(toughness)

3-2-2 PLLA/EuTPI の連続混練と長尺シートの引張特性と靭性 PLLA/EuTPI ブレンドの連続混練

A. 連続混練プロセス

これまで、ラボプラストミルを用いてバッチ方式混練により、PLLA/EuTPI の混練を行っていたが、実用化を向けて連続方式で混練を行う必要がある。そこで、バッチ方式で得られた知見に基づき、二軸押出機を用いた連続混練を試みた。連続混練プロセスは図 3-3 に示す① \sim ⑤の5つの工程からなる。



図 3-3 PLLA と EuTPI の連続混練プロセス

①PLLA と EuTPI の自動連続フィード(図 3-4)



図 3-4 自動連続フィード

②ツインスクリューによる混練(図3-5)



図 3-5 ツインスクリューによる混練

③水冷 (図 3-6)



図 3-6 ストランドの水冷

④ペレット化 (図 3-7)



図 3-7 ペレット化 (カッティング)

⑤収集 (図 3-8)



図 3-8 ペレットの収集

B. 使用装置の詳細

押出機: φ25mm 同方向回転二軸混練押出機

計量装置: 重量式シングルスクリュフィーダ

重量式振動フィーダ

重量式二軸スクリュプィーダ

その他:ペレタイザー

C. 操作条件

乾燥: PLLA 樹脂は 100℃×5hr 以上の熱風にて乾燥、EuTPI は乾燥なし

フィード方法: PLA は重量式シングルスクリュフィーダから投入

EuTPI と酸化防止剤の BHT は重量式二軸スクリュプィーダから投入

操作温度:フィードゾーン (水冷);溶融ゾーン $(175^{\circ}C)$; ノズル $(180^{\circ}C)$

実測樹脂温度:203℃ 仕込み速度:3kg/hr

スクリュー回転数: 200rpm

D. 配合組成と混練結果

以下2つの組成を用いて連続混練を行った。

組成-1: PLLA-1/EuTPI=97/3(wt/wt) (PLLA-1: TE-2000 射出グレード)

組成-2: PLLA-2/EuTPI=97/3(wt/wt) (PLLA-2: Ingeo 2003D 押出グレード)

二軸押出機のトルク値は機械負荷限界値の約 60%弱であり、通常の熱可塑性樹脂の範疇であった。また、吐出はスムーズで表面平滑なストランドが得られ、ペレタイザーも異常

なしで順調な作動であった。結論として、二種類の PLLA/EuTPI の混練工程とも通常の 熱可塑性樹脂と同等の操作性で、作業上特に難しいものはなく、いずれも外観良好なペレットが得られた。

PLLA/EuTPI 長尺シートの成型と物性評価

A. シート成型

上記で得られた 2 種類の PLLA/EuTPI ブレンドのペレットを用いて、T ダイ押出成形機 にてシート成型を行った(図 3-9)。以下のパラメータにてシート成型を行い、二種類の PLLA/EuTPI 長尺シートを得た。

T ダイ幅: 300 mm リップ幅: 0.7mm

押出機: φ30 mmフルフライトスクリュー、L/D=38

PLLA 樹脂、PLLA/EuTPIペレット乾燥条件:80℃×一晩真空乾燥

押出温度:180℃ Tダイ温度:180℃ ロール温度:55~65℃





図 3-9 シート成型

B. シート-1 の形態観察と物性

シート-1の配合組成

成分	グレード	配合比(重量部)
PLLA-1	TE-2000N (射出グレード)	97
EuTPI	日立造船(株)製品	3
酸化防止剤(BHT)	市販試薬	樹脂重量×0.5%

シート-1 の外観写真を図 3-10 に示す。外観不良はなく、T ダイ幅の 300 mmに対して、シートの幅は 280 mmになり、成型性は通常汎用プラスチック並みと思われる。また、PLLA 単体のシート成型も並行して行った、成型性や外観などにおいて、両者はほぼ同様であった。

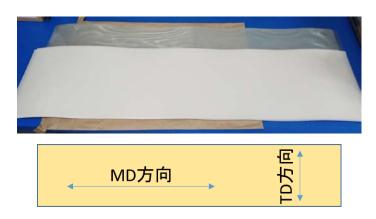


図 3-10 シート-1 の外観写真と成型方向

(MD:マシンディレクション、TD:トランスマシンディレクション)

連続混練からシートの連続成型までの工程で得られた長尺シートに、PLLA/EuTPIのブレンドができているかどうかを確かめるために、シート破断面のSEM観察を行った。結果の写真を図3-11に示す。PLLA/EuTPIブレンドは海-島構造を取り、島相のEuTPIサイズは約3µm以下であって、良好なミクロ相分離構造をしめした。EuTPIが少量配合の組成ではあるが、この結果から、二軸押出機を用いてPLLA/EuTPIの連続混練は実現できると検証され、実用化へ向けて一歩前進した。

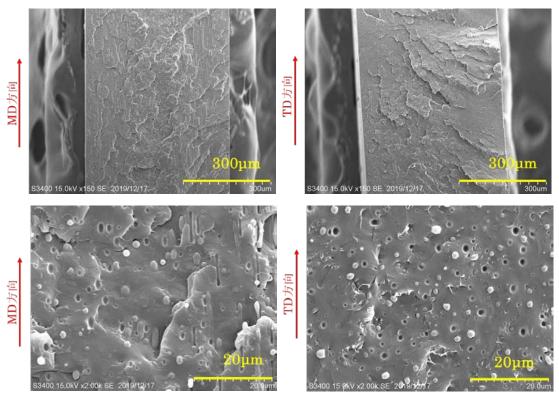


図 3-11 シート-1 の断面写真

続いて、引張試験を用いてシートの力学特性を評価した。シートの TD 方向の応力—ひずみ曲線は図 3-12 に示す。並行して成型した PLLA-1 の引張破断ひずみ率は 6%であるのに対して、PLLA-1/EuTPI(シート-1)は 110%であり、引張破断ひずみ率は PLLA-1 から大幅に向上した。上記で示した式—1 を用いて、各種シートの toughness を算出して図 3-13 に纏めた。PLLA-1/EuTPI からなるシート-1 の toughness は PLLA-1 単体から 13 倍にまで向上した、そして市販 ABS シートと比べても顕著な優位性を示した。

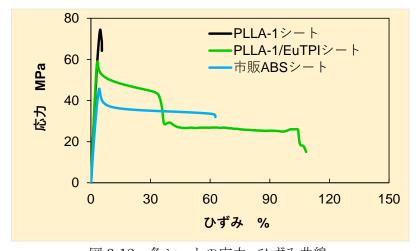


図 3-12 各シートの応力--ひずみ曲線

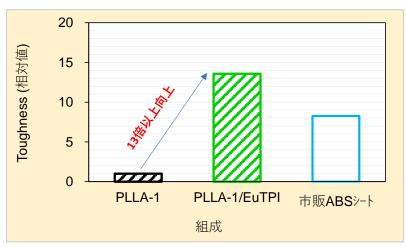


図 3-13 各種シートの toughness 比較

C. シート-2 の形態観察と物性評価

シート-2 の配合組成

成分	グレード	配合比(重量部)
PLLA-2	Ingeo 2003D (押出グレード)	97
EuTPI	日立造船(株)製品	3
酸化防止剤(BHT)	市販試薬	樹脂重量×0.5%

シート-2 は押出グレードの PLLA と EuTPI からなり、成型流動性はシート-1 の組成より低いと予想されたが、図 3-14 の外観写真から、シート-1 と同様で外観不良はなかった。また、T ダイ幅の 300 mに対して、幅 280 mのシートが得られたことから、成型性は通常汎用プラスチック並みと思われる。さらに、並行して成型した PLLA-2 単体のシートと比べると、成型性や外観などにおいて、両者はほぼ同様であった。

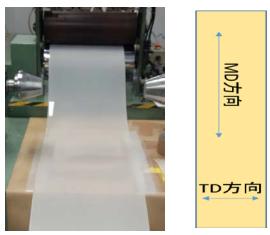


図 3-14 シート-2 の外観写真と成型方向

(MD:マシンディレクション、TD:トランスマシンディレクション)

シート-1 と同様に、破断面の SEM 観察を行った。結果は図 3-15 に示すように分散相サイズは約 $3\mu m$ 以下であって、PLLA-2/EuTPI ブレンドも良好なミクロ相分離構造を取った。押出グレートの EuTPI-2 にも、連続混練は適用できると検証された。

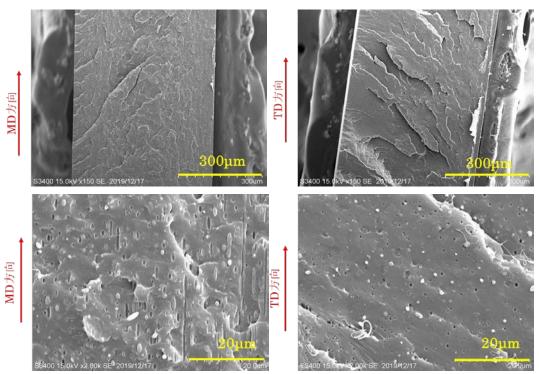


図 3-15 シート-2 の断面写真

続いて、シート-1 と同様に、引張試験を用いてシート-2 の力学特性を評価した。結果の応力—ひずみ曲線(TD 方向)を図 3-16 に示す。並行して成型した PLLA-2 の引張破断伸び率は 12%であるのに対して、PLLA-2/EuTPI(シート-2)は 280%であり、PLLA-2 から

大幅に向上した。

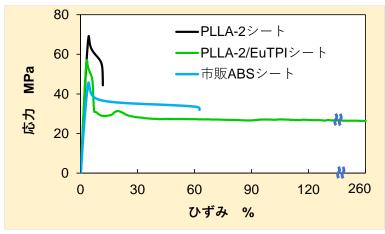


図 3-16 各シートの応力--ひずみ曲線

各種シートの toughness について、3-2-1 で記述された(式-1)を用いて算出し、図 3-17 に纏めた。PLLA-2/EuTPI からなるシート-2 の toughness は PLLA-2 単体から 13 倍も向上した、そして市販 ABS シートを大きく上回っていて、本年度の目標を達成した。



図 3-17 各種シートの toughness 比較

3-3 まとめ

本年度は PLLA/EuTPI ブレンドを主として、靭性を高めるブレンド条件の最適化に向けた検討を行った。 PLLA/EuTPI の連続混練と長尺シートの作製といった実用的な混錬・成形技術と関連して検討した。その結果、連続混錬と長尺シート生産に成功し、さらに得られたブレンドシートの靭性は PLLA 単独と比して 10 倍以上向上し、本年度の目標を達成した。

第4章 CO₂削減量の評価

4-1 目的

本章では、令和元度「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」のうち、「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」のなかで「CO₂削減量の評価」を実施したものである。

具体的には、「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製造」における<u>CO2削減効果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</u>ことを目的とする。この検討結果は、次年度以降開発される自動車、雑貨製品の温室効果ガス排出量の削減量の具体的な目標を示すので、重要な検討となる。

本報告書では、事業で用いる下記のオールバイオマスプラブレンド製品の温室効果ガス (GHG: Green House Gas) 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) のそれとを比較検討する。

特に、主要な基礎素材の候補となるポリ乳酸(PLA ※本章では参考資料と略称を併せるため、PLAと略する)は、現在供用されている製品に比べ、①固く脆い、②成型加工性、③耐衝撃性に劣るので、次年度以降は開発製品の特性を見極めながら、ブレンド効果と温室効果ガス(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となる。

本報告書では、温室効果ガスに関する略号を以下のように用いる。

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

*PLA等のバイオマスプラへのEuTPIのブレンド比率は5~10%が想定されている。

4-2 本調査の範囲

図 4-1 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。 初年度である 2019 年度にはブレンド化などの技術が進捗中であるので、開発製品基材の重要な候補となるポリ乳酸樹脂 (PLA) を検討対象とする。

なお、PLAへのトチュウエラストマー(EuTPI)のブレンド比率は5~10%が予想されており、対象とするシステム全体への影響はそれほど大きくないと推測されるので、2019年度の検討は次年度以降に実施されるブレンドによる改質効果を見極める重要な段階となる。また、比較されるシステムの製品は4-2に示すように、広く耐衝撃性プラスチック製品として利用されているABS樹脂と設定し、ベースラインとして比較する。

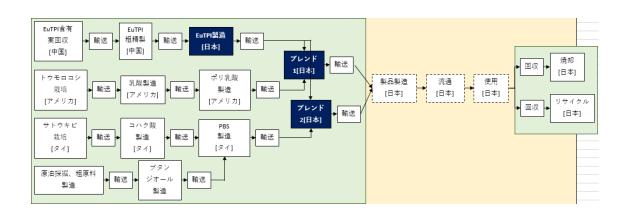


図 4-1 オールバイオマスプラブレンド製品製造のフローとシステム境界

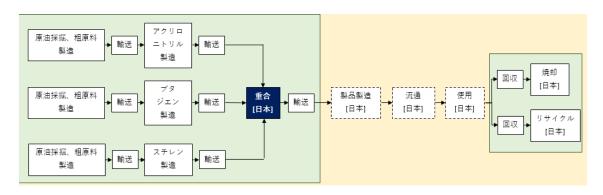


図 4-2 ベースライン (ABS 樹脂) のフローとシステム境界

4-3 バイオマスプラスチックに関する LCA 調査事例

4-3-1 NatureWorks (2005~2015 年)

バイオマスプラは、燃焼時の CO_2 排出量が吸収されると仮定される「カーボンニュートラル」の特性を有しており、有望な温室効果ガス排出抑制技術となり得る。また、バイオマスプラの中では、PLA が最も普及が進んでおり、特に NatureWorks の製造する Ingeo (インジオ) が大きなシェアを有している。このインジオの温室効果ガス排出量は、LCA 手法を用いて評価され、文献として公開されているので、まず、インジオの LCA 調査事例を総括する。なお、NatureWorks の LCA 結果は、年々改訂されているので、時系列で示す。

(1) 2009年9月[4-1,2]

NatureWorks は、2009 年の発表の中で 100%バイオプラとして、「原料栽培からペレット製造まで」の温室効果ガス排出量を、図 4-3 のように示している。

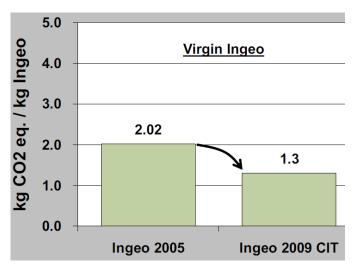


図 4-3 インジオのペレット製造までの温室効果ガス排出量(2009年発表)

具体的には、2005年の分析で 2.02 kg- $CO_{2eq.}$ /kg であったものが、2009年の分析では 1.3kg- $CO_{2eq.}$ /kg に削減されている。この理由として、インジオは廃棄物管理のオプションを提供でき、ラク酸の加水分解削減(Hydrolysis back to lactic acid)、工業的な堆肥(残渣)のオプションがあるためであるとしている。論文の中では、以下の理由を示している。

- ✓ ラク酸の加水分解として、インジオは加水分解によってビル用ブロック (ラク酸) に分解される。
- ✓ 工業的な残渣としてラク酸がミクロ微生物により CO₂ に変化することをあげている。

しかし、その詳細は明らかではなく、ペレット生産までに何故廃棄物管理が影響を与えるかが不明確である。

(2) 2014年9月[4-3]

2014年に公表された PLA 樹脂のエコプロファイル (LCA 結果) は、原料栽培からペレット製造までのエネルギー消費量および原材料使用量、大気、水、土壌への排出等の情報が含まれている。

過去の 2009 年版エコプロファイルは、その当時の手法、モデリングソフトウェア、およびデータベースを利用した計算されている。化石ベースの樹脂に対するエコプロファイル計算方法として 90 年代初めから Plastics Europe 等の業界団体も同じアプローチを使用したが、過去 4 年間で LCA ツールやデータベースは変化しており、NatureWorks はこれらの新しい技術に基づいてエコプロファイルを計算している。

具体的には、インジオの製造方法は変化していないが、LCA モデリングツールと、LCA データベースおよびデータセットの拡張が行われ、これにより温室効果ガス排出量やその他 LCA で一般に使われる指標について最新かつ正確な情報を用いている 今回の更新はドイツに本拠を持つ PE 社の GaBi6.3 ソフトウェアに基づいて実施され、2014 年度のエコプロファイルを判定した結果、NatureWorks の LCA プロセスは科学的かつ技術的に有効であり、LCA の実施に関する規格 ISO 14040 および 14044 に準拠していることを確認している。この論文中でインジオ、PS、PET、PC に対して計算された最新のエコプロファイルは、各ポリマーの中でヨーロッパ業界データと比較して小さい GHG 排出量を示している。

<原料栽培からペレット製造までの温室効果ガス排出量>

インジオ製造時の GHG 排出量を、米国とヨーロッパで製造される各種素材のペレットに対し、図 4-4 に業界評価値と比較している。ここで、インジオは生物起源の炭素 uptake (吸収) を含んでいる。

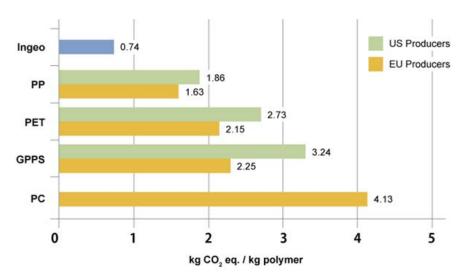


図 4-4 NatureWorks による各種ペレット製造までの温室効果ガス排出量の比較

この図から、インジオの GHG 排出量は「 $0.7 \, \mathrm{kg}$ - $\mathrm{CO}_{2\mathrm{eq}}$. / kg 」であり、他の代表的な樹脂よりも小さいことが示されている。しかし、この文献情報では、何故このように小さな排出量が達成されているのか、また $2009 \, \mathrm{年の公表文献}$ と比べ著しく小さくなった理由が明らかではない。

(3) 2015.6 月 [4-4]

NatureWorks は、2014 年製のインジオの LCA 分析結果を学会誌に公表している。以下にその要旨をまとめる。

<概要>

インジオは、2001 年以降アメリカのネブラスカ州で製造が開始され、現在では 150,000 トン/年の生産規模で稼働している。2011 年以降、Plastics Europe(欧州プラスチック連盟)はエコプロファイルを更新しており、主要な化石燃料系のデータベースが更新されているので、NatureWorks のインジオのデータを更新している。この論文では、インジオの生産フローと 2014 年のインジオの LCA 結果を示している。

<緒言>

NatureWorks が開発したインジオは、100%再生可能な資源で生産されたバイオベースのポリラクチドポリマーから製造されている。2003年に初めて、トウモロコシを原料とするバイオ樹脂の LCA を実施し、2007年に LCA 結果を更新している。2007年の LCA 結果には、認証された風力発電の利用が含まれる。しかし、その後再生可能エネルギーの認証が利用できなくなったので、この LCA 結果は利用できなくなった。2010年の論文では、インジオの2008年12月に導入された新しいラク酸製造技術を反映させ、エネルギー消費量と GHG 排出量を以前のそれ及び将来のそれと比較した。2014年の報告書はトウモロコシ原料に固有のものであり、一般に利用されている原料(サトウキビ、ビート)とは異なり、さらには、物流、技術レベル、発酵の処理、重合技術、消費される電力燃料が異なるので、以前のPLAとは異なる。特に、化石燃料(石油、ガス、石炭)からバイオベースの燃料に転換することにより、CO2排出ゼロの循環となっている。

PLA のカーボンフットプリント (GHG 排出量) は環境から CO_2 を吸収し、燃焼時の PLA の CO_2 排出量は 1.83 kg- CO_2 / kg-PLA であり、最終的な廃棄物は燃焼すると 仮定している。

インジオの製造プロセスは、以下の図 4-5 に示すとおりである。

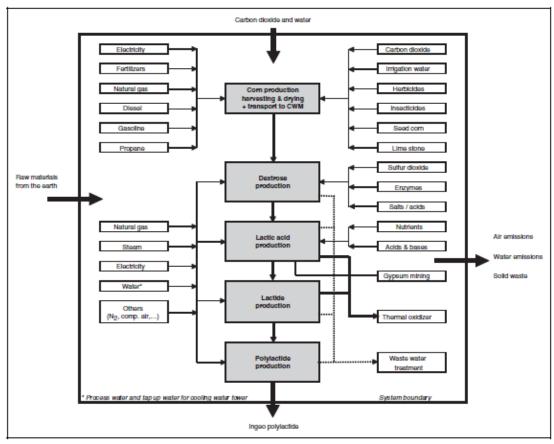


Fig. 3. Flow diagram for the manufacture of Ingeo polylactide biopolymers.

図 4-5 インジオの製造フロー

製造フローは、以下の5つのステップに分けている。

- ・トウモロコシの生産と輸送、粉砕処理
- コーンスターチをデキストロースに変換
- ・デキストロースから乳酸に変換
- ・乳酸のラクチドへの変換
- ラクチドの重合

これらの LCA 分析結果として、ペレット生産までの GHG 排出量を図 4-6 のようにまとめている。この図に示すように、 CO_2 uptake(吸収)を考慮していることが特徴である。一方、インジオペレット製造までのエネルギー消費量を図 4-7 のようにまとめている。この図では、 CO_2 uptake に伴うエネルギー消費量の控除は実施されていない。さらに、 CO_2 uptake の要因として表 4-1 を示し、再生可能エネルギーの拡大が CO_2 uptake の要因であることを示唆している。

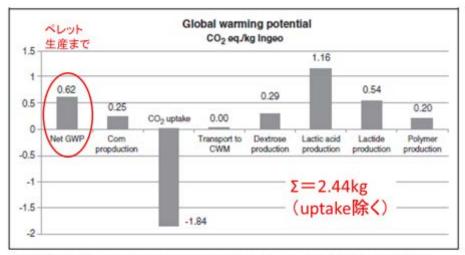


Fig. 8. Net GWP for the total Ingeo production system and the GWP per individual production step.

出典)NatureWorks文献

図 4-6 インジオペレット製造までの GHG 排出量

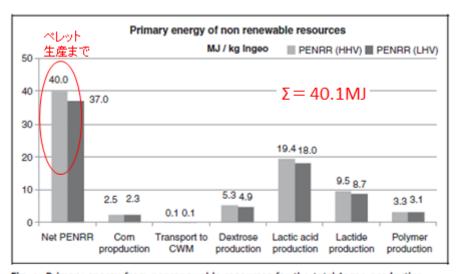


Fig. 9. Primary energy from nonrenewable resources for the total Ingeo production system and per production step.

出典)NatureWorks文献

^図 4-7 インジオペレット製造までのエネルギー消費量

表 4-1 インジオペレット生産までのエネルギー消費量 (NatureWorks の 2014 年度論 文)

Energy Inputs							
•	HHV [MJ/kg Ingeo]	LHV [MJ/kg Ingeo]					
Crude oil	2.015	1.883					
Oil sand (10% bitumen)	0.047	0.043					
Oil sand (100% bitumen)	0.041	0.037					
Hard coal	8.160	7.850					
Lignite	0.646	0.571					
Coalbed methane	1.644	1.483					
Natural gas	10.435	9.410					
Pit methane	0.078	0.071					
Shale gas	7.133	6.432					
Tight gas	6.334	5.711					
Peat	0.000	0.000					
Uranium	3.514	3.514					
Total Nonrenewable	40.050	37.010					
Geothermics	0.119	0.119					
Hydro power	0.682	0.682					
Solar energy	25.340	25.340					
Wind power	0.472	0.472					
Total renewable	26.610	26.610					

以上の過去のLCA 結果をまとめると、表 4-2 のように、年々小さくなっており、その要因として再生可能エネルギーの拡大が示唆されている。しかし、それ以上の要因分析は、公表された文献からの実では困難であるので、多面的な分析が必要である。

表 4-2 インジオペレットの GHG 排出量の推移

公表年	2005	2009	2014	2015
GHG 排出量				
(kg-	2.02	1.30	0.72	0.62
$ m CO_{2e}/kg)$				

4-3-2 環境省(2007年)[4-5]

環境省は、2007年にグリーン購入法に基づく製品選定の基準を明確化することを目的に、 以下の「植物を原料とするプラスチックの LCA 検討について」を公表した。

___(抜粋)___

ポリ乳酸 (PLA) 繊維メーカー3 社により、PLA 繊維についてライフサイクルに係る評価を行い、製造プロセスエネルギー等の環境負荷低減効果が確認された原料のみを調達する旨の宣言が行われることとなった。2007 年、NatureWorks 社より PLA に係る新しいライフサイクルのインベントリデータが発表され、従前より指摘されていた製造プロセスエネルギーが改善された。これを受け、PLA 繊維メーカー3 社は、今回改善された製造プロセスエネルギーが担保された原料から製造した製品のみ、グリーン購入法の特定調達物品として扱うことを宣言する予定であり、グリーン購入法特定調達品目として PLA 樹脂を使用した下記の製品の採用が妥当かどうかについて、PLA に係る新しいライフサイクルインベントリデータに基づき再検討した。

対象製品は以下のとおり。

- ●繊維製品等 (ニードルパンチカーペット、防球ネット等:再生 PET 樹脂の代替)
- ●オフィス家具等 (ABS 樹脂の代替)

当初公表されていた、2001年 PLA 製造システム (PLA1) のエネルギー使用量は、①トウモロコシ栽培 ②デキストロース製造③乳酸製造④PLA 製造、の4つの工程において、資源採取からペレット製造までの製造プロセスエネルギーを $54.1 \, \text{MJ/kg}$ と算定していた (Erwin T.H. Vink (2003))。

しかし、NatureWorks より発表された 2006 年 PLA 製造システム (PLA6) による製造プロセスエネルギーは、ペレット製造において、風力発電等の再生可能エネルギーの導入や発酵工程、重合プロセスなどの工場内プロセス改善等省エネルギー化の推進により、化石エネルギーが PLA1 の約半分である 27.2 MJ /kg となっている。

その結果、課題であった製造プロセスにおける環境負荷低減効果が見込まれるものと考えられた。

4-3-3 ユニチカ (2012年) [4-6]

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 4-8 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。

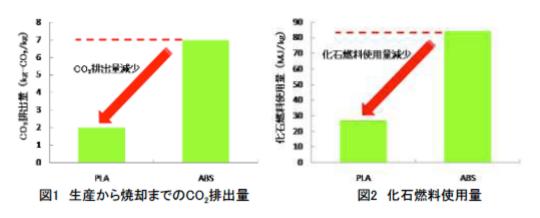


図 4-8 ユニチカの「テラマック®」の特徴説明

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

以上のように、過去のパ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、その検証にまでは至っていないのが現状である。

4-4 オールバイオマスプラブレンド製品の LCA 検討

本章では、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 について LCA 手法を用いて試算する。

具体的には、本事業にて開発を進める EuTPI を一部原料として想定する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。この試算にあたっては、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・試算を実施する。

4-4-1 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ので、本報告書では「自 動車部材」と仮定する。

4-4-2 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、上記のように多くの用途が想定されているが、具体的な製品は具現化していないので、現時点では「1kg製品の提供」と設定し、具体的な製品群が明確された後に、「製品 1 個の提供」などの機能単位に変更することにする。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。[4-7,8]

4-4-3 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 4·1 (再掲) 及び図 4·2 (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 4-1 (再掲) 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 4-2 (再掲) 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。

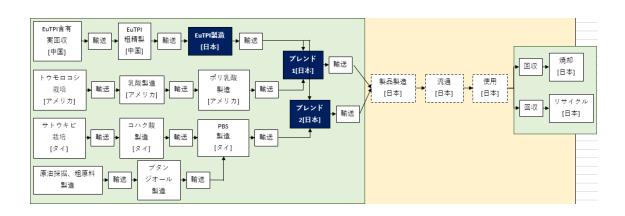


図 4-1 オールバイオマスプラブレンド製品製造のフローとシステム境界

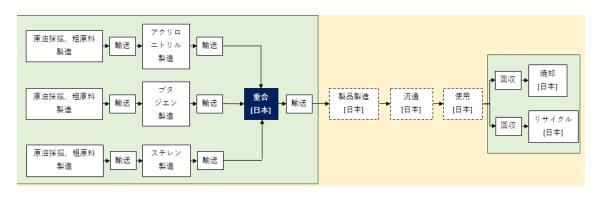


図 4-2 ベースライン (ABS 樹脂) のフローとシステム境界

4-4-4 シナリオ設定とインベントリデータ

(1) PLA ペレットの製造工程

前章に記載したように、オールバイオマスプラブレンド製品の主要素材となると想定される NatureWorks の PLA の LCA 結果には、多くの疑問が残されている。そこで、本年度は NatureWorks の 2014 年度論文に基づいて、以下の 3 つのシナリオでオールバイオマスプラブレンド製品の基材となる PLA の LCA 分析を進めることにする。

シナリオ1:エネルギー消費量に基づく分析

シナリオ2:GHG 排出量(CO₂ uptake を「0」と仮定する)

シナリオ 3: GHG 排出量 (CO₂ uptake を計上する)

なお、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 排出量は出典により異なる。この原因は主に化学プラント内での自家発電プロセスをどのように反映させているかに起因している。表 4-3 に、各種文献による GHG 排出量を比較して示す。[4-9,10]

表 4-3 ABS 樹脂のペレット生産までの GHG 排出量

単位:kg-CO_{2e}/kg ペレット

	JEMAI-LCA	IDEA
GHG 排出量	0 #4E+00	2 #217+00
$(\mathrm{kg\text{-}CO}_{2\mathrm{e}})$	2.54E+00	3.52E+00

この表で、比較した2つの排出量は、以下のように電力の取扱が異なる。

・JEMAI-LCA[4-9]:プラント内での電力として公共電力を利用したと仮定。

・IDEA[4-10]:プラント内での電力消費量を産業連関のエネルギー消費をもとに、算定。

表 4-3 から、自家発電をどのように LCA データベースに反映させたかにより、素材製造までの GHG 排出量は大きく異なる。以下の分析では、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 を用いた温室効果ガス排出量を採用する。

(2) 成形工程

ペレットから自動車部材を成形するには、射出成形が広く適用されている。射出成形では 複雑な形状を含めて多様な形の部品を、連続して素早く大量に製造することができるので、 幅広い分野の製品で利用されている。この成形法の概要を図 4-9 に示す。[4-11]

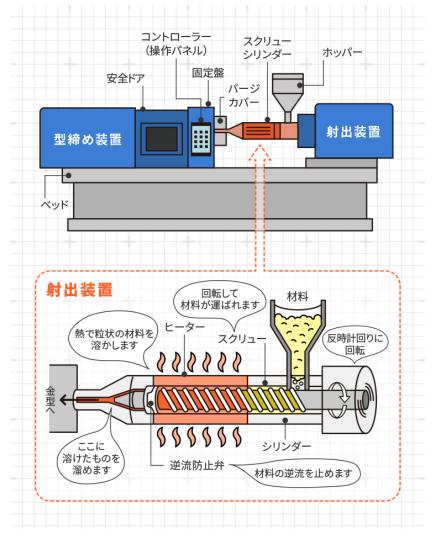


図 4-9 一般的な射出成形機の構造

成形の流れは、以下のとおりである。

・材料を「溶かす」 ・「流す」 ・「固める」 ・「取り出す」 ・「仕上げ加工」

このときの物質・エネルギー収支の代表的なインベントリデータは、(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」[4-12]で大規模生産設備のアンケート等から図 4-10 のようにまとめられている。

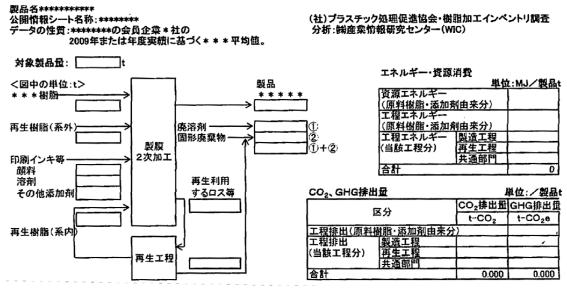


図 4-10 樹脂加工製品のインベントリデータの整理方法

ここで、射出成形機は電力駆動であるので、示されている工程エネルギー消費量を電力に換算することによって、各成形に要する電力消費量を設定する。ここでは、この文献に示されている射出成形のデータ[4-12]を採用する。(図 4-11)

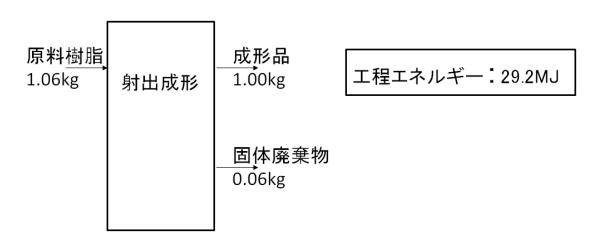


図 4-11 射出成形による部品製造のインベントリデータ

我が国の発電のエネルギー消費量は IDEA[4-10]を引用すると、「 $9.6 \mathrm{MJ}$ / $k \mathrm{Wh}$ 」であるので、「 $3.04 \ k \mathrm{Wh}$ / $k \mathrm{g}$ 製品(= 29.2/9.6)」の電力が消費されると設定できる。なお、図 4-11 から 6%の製品ロスがあることも、LCA に反映させる。この残渣は、サーマルリサイクルされると仮定する。

(3) 廃棄・リサイクル工程

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。

原棄工程

代表的な廃棄工程としては、ゴミ燃焼炉等での燃焼を仮定する。本年度はそれぞれの製品の化学式から、完全燃焼されるとして GHG 排出量を算定する。

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は植物原料を用いているので、カーボンニュートラルを適用し、燃焼時の CO₂ 排出量は「0」と仮定する。

- ・PLA:カーボンニュートラルのため、燃焼時の CO_2 排出量は「 O_1 」。
- ・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 CO_2 排出量は、単純に L=m=n=1、かつ完全燃焼されると仮定し、 CO_2 排出量を以下のように試算する。

$$C_3H_3N \cdot C_4H_6 \cdot C_8H_8 + 40.5/2O_2 \rightarrow 15CO_2 + 17/2H_2O + NO_2$$
 $(C_{15}H_{17}N)$

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

② リサイクル工程

本年度の使用済みオールバイオマスプラブレンド製品のリサイクルは、以下を基本とする。

<ベースラインの ABS 樹脂>

プラスチック処理促進協会が示す 2016 年のプラスチック有効利用状況では、各種のプラスチックリサイクル状況がまとめられている。ここで、エネルギー回収 (サーマルリサイクル) の割合が最も多かった (>50%) ので、サーマルリサイクルを主なシナリオとする。特に、ABS 樹脂ではマテリアルリサイクルの検討が行われているが、現状はサーマルリサイクルに留まることが知られている。

ここで、ABS 樹脂の発熱量は、表 4-4 に示す文献[4-8]から、35.3 MJ/kg(=8424 kcal×4.19) 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 重油の製造、燃焼に係るインベントリデータは、以下の表 4-5 を用いる。 [4-10]

C 重油の発熱量は 41.9 MJ / L、GHG 排出量は製造分を含め「3.79 kg(=0.396 + 0.081×41.9)」であるので、ABS 樹脂は C 重油の燃焼エネルギー相当分の GHG 排出量を控除(offset)できると設定する。

<オールバイオマスプラブレンド製品>

オールバイオマスプラブレンド製品のリサイクルも将来的には考慮すべきであるが、本年度は、生分解性を加味してリサイクルはせずワンウェイの用途と仮定する。なお、使用済みのオールバイオマスプラブレンド製品は、埋立されず、生分解されると仮定する。

表 4-4 各種汎用プラスチックの特性 [4-8]

プラスチック名	◎ ポリエチレン (PE)	◎ ポリプロピレン (PP)	◎ ポリスチレン (PS)	△ アクリロニトリル ブタジエン・スチレン ABS樹脂 ポリスチレン系
分 類	ポリオレフィン系	ホリオレフィン糸	ポリスチレン系	ホリステレン糸
分子構造	[-CH ₂ -CH ₂ -] "	[-CH ₂ -CH- CH ₃	[-CH,-CH-]	HHHHHHHHH -C-C-C-C-C-C-C-C- H CNH H
モノマー分子量	28	42	104	
(n)	(4 300 ~ 12 000)	(2000~3500)	(1500~3500)	197
比重	0.91~0.965	0.902~0.906	1.04~1.1	1.01~1.07
	Al	ΑĪ	A2	A2
熱分解パターン	ランダム分解型	ランダム分解型	解重合型	解重合型
発熱量 (kcal/kg)	11 040	11 040	9 680	8 424 (~9 200)
製品用途	フイルム 食品袋)、各種容 器、玩具、日用品雑貨、 電線破費	フィルム、パイプ、ロープ、 容器、電気器具、 日用品雑貨	透明成形品、放、雑貨、 玩具、文具、テレビ 部品、スポンジ、容器	フロッピィーディスク, カセットテープ, 車のダッシュボード, トランク

表 4-5 代替燃料としての C 重油のインベントリデータ

	排出量	単位
C 重油製造	3.96 E-01	kg-CO _{2e} / L
C 重油燃焼	8.10 E-02	$ m kg ext{-}CO_{2e}$ / $ m MJ$

(4) 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、引き続く報告書で更新 されてきた。本報告書では、表 4-6[4-13]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 4-6 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	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	CO2	1	1	1	1	1	1	1	1	
メタン	CH₄	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 にこいF18が追加されており、ARS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が五削減の効果~)

4-4-5 LCA 試算 (シナリオ1:エネルギー消費量に基づく分析)

NatureWorks の 2014 年度論文でのペレット生産までのエネルギー消費量を図 4-7 (再掲) に示す。ここでは、国内外で広く採用されている HHV (高位発熱量) に相当する $\lceil 40.0 \rceil$ MJ/kg を用いる。

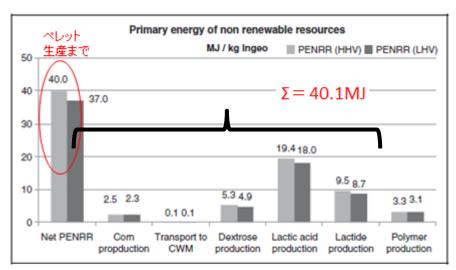


Fig. 9. Primary energy from nonrenewable resources for the total Ingeo production system and per production step.

出典)NatureWorks文献

図 4-7 ペレット生産までのエネルギー消費量とその内訳

化石エネルギーの燃焼による CO_2 排出量は、環境省の「温室効果ガス排出量算定・報告・公表制度」の $HP[4\cdot14]$ に示されている。そのうち、原油の諸元を以下に示す。

<u>発熱量:38.2MJ/L、CO</u>₂排出量:2.62 kg (=38.2 × 0.0187 × 44/12)

この結果から類推できるように、NatureWorks の示している 40 MJ/kg のエネルギー消費量で「0.62 kg- CO_{2e}/kg 」は大幅に小さく、 CO_{2} 排出量を控除または吸収され、一方でエネルギー消費量には計上している。LCA の ISO 規格では、このような温室効果ガスの控除は通常実施されておらず、GHG 排出量は小さく計上されていると推測されるので、控除されていないエネルギー消費量を基準とする。

なお、NatureWorks の 2014 年度論文では、ペレット生産までのエネルギー消費量の内訳を表 4-1 (再掲)のように示しており、再生エネルギー起因の電力を $26.6\,\mathrm{MJ}$ 消費し、これに誘発される CO_2 排出量を「ゼロ」と仮定している。さらに、化石燃料系のエネルギー消費にウラニウムが消費されているので、化石燃料のエネルギー消費量には電力誘発があることが推測される。

そこで、化学プラント内で消費されるエネルギーは自社プロセス内で循環利用される燃料が比較的少なく、主要なエネルギー消費は電力であると仮定し、このエネルギー消費量をアメリカの公共電力生産に係るエネルギー消費に換算し、この結果から推算される電力誘発 GHG 排出量を算定する。

ここで、アメリカでの公共電力生産(発電)のエネルギー消費量の発電原単位が IDEA [4-10]のアメリカデータより「7.4 MJ/kWh」であるので、 $5.0\,\mathrm{kWh}$ (=(40.0-2.5)/7.4) の電力が消費されることに相当する。ここで、 $2.5\mathrm{MJ}$ は原料製造分に相当する。さらに、アメリカでの発電の GHG 排出原単位($0.60\mathrm{kg\text{-}CO}_{2e}/\mathrm{kWh}$)を用い、ペレット生産までの GHG 排出量は「 $3.67\,\mathrm{kg\text{-}CO}_{2e}/\mathrm{kg}$ ペレット」と設定する。

表 4-1 インジオペレット生産までのエネルギー消費量 (NatureWorks の 2014 年度論文)

	Table 1. Higher and Lower Heating Values of Primary Energy Inputs						
	HHV [MJ/kg Ingeo]	LHV [MJ/kg Ingeo]					
Crude oil	2.015	1.883					
Oil sand (10% bitumen)	0.047	0.043					
Oil sand (100% bitumen)	0.041	0.037					
Hard coal	8.160	7.850					
Lignite	0.646	0.571					
Coalbed methane	1.644	1.483					
Natural gas	10.435	9.410					
Pit methane	0.078	0.071					
Shale gas	7.133	6.432					
Tight gas	6.334	5.711					
Peat	0.000	0.000					
Uranium	3.514	3.514					
Total Nonrenewable	40.050	37.010					
Geothermics	0.119	0.119					
Hydro power	0.682	0.682					
Solar energy	25.340	25.340					
Wind power	0.472	0.472					
Total renewable	26.610	26.610					

また、日本での公共電力に誘発される GHG 排出量原単位は、IDEA[4-10]から $[0.58 \text{ kg-CO}_{2e}/k\text{Wh}]$ を採用する。

したがって、対象とするシステム全体での GHG 排出量は、以下のようにまとめられる。

- ・ペレット生産(アメリカ): 3.89 kg-CO_{2e} (=3.67 kg-CO_{2e} / kg ペレット×1.06 kg)
- ・射出成形(日本): 1.76 kg-CO_{2e} / kg-製品(=0.58 kg-CO_{2e} / kWh×3.04 kWh / kg)
- ・燃焼(日本):0kg(埋立しないと仮定)

<u>計:5.65 kg-CO_{2e} / kg-ペレット</u>

一方、ベースラインとなる ABS 樹脂のシステム全体での GHG 排出量は、全量(100%)が 燃焼されると設定する。実態としては、プラゴミが埋め立てられる場合もあるが、埋め立ての GHG 排出量は表 4-7 に示すように、燃焼の 3.13kg に比べ明らかに小さい。これは埋め立てるケースでは GHG 排出量が小さいが、比較する「機能」が「プラ部材用途+廃棄物埋め立て」となり、「プラ部材用途」と明らかに異なる。そのため、本年度は使用済みプラはすべて燃焼され、その中での有効利用率を変数と設定する。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。

表 4-7 埋立のインベントリデータ

公11						
	IDEA[4-10]					
GHG 排出量						
$(\mathrm{kg\text{-}CO}_{2\mathrm{e}})$	3.63E-02					
/kg						

表 4-8 には、シナリオ 1 に基づく GHG 排出量を、ベースラインの ABS 樹脂の有効利用率も考慮して、 $1 \log$ 製品あたりで比較した。

その結果、ABS 樹脂の有効利用がされない場合には、バイオプラスチックの GHG 排出量はベースラインよりも小さい。しかし、有効利用率が上がるにつれ、バイオプラスチックとの GHG 排出量の差異は小さくなる。

表 4-8 シナリオ 1 に基づく各素材の GHG 排出量比較 (単位: kg-CO_{2e}/kg 製品)

シナリオ1	PLA	ABS 樹脂				
有効利用率		0%	25%	50%	75%	100%
ペレット	3.89	3.73	3.73	3.73	3.73	3.73
成形	1.76	1.76	1.76	1.76	1.76	1.76
燃焼	0.00	3.32	3.32	3.32	3.32	3.32
小計	5.65	8.81	8.81	8.81	8.81	8.81
サーマルリサイクル	0.00	0.00	-0.85	-1.69	-2.54	-3.38
総計	5.65	8.81	7.97	7.12	6.27	5.43

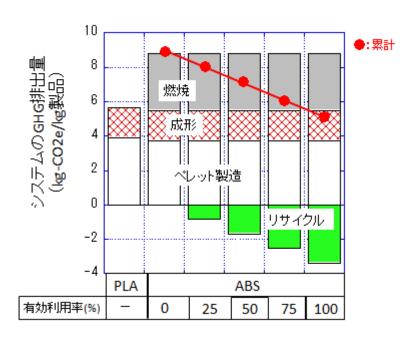


図 4-12 シナリオ1 に基づく GHG 排出量比較

表 4-8 に示した試算結果を、ABS 樹脂の有効利用率を変数にして図 4-12 に要因別に図示した。

この図から、燃焼の内でも有効利用される割合(サーマルリサイクル率)が約 93%で、 PLA とほぼ等しくなることがわかる。 4-4-6 LCA 試算(シナリオ 2: GHG 排出量(CO₂ uptake を「0」とする))

NatureWorks は、ペレット生産までの GHG 排出量として、図 4-6 (再掲) を公表している。

シナリオ2では、 CO_2 uptake(吸収)を「0」と仮定し、ペレット生産までに「2.44 kg- $CO_{2e}/$ kg」の GHG が排出される。

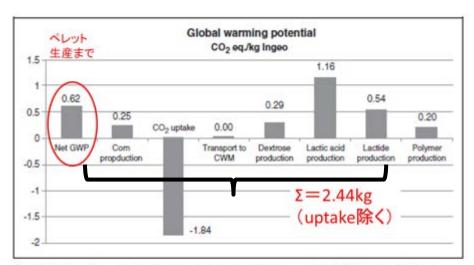


Fig. 8. Net GWP for the total Ingeo production system and the GWP per individual production step.

出典)NatureWorks文献

図 4-6 ペレット生産までの GHG 排出量とその内訳

シナリオ 1 と同様に、表 4-9 にはシナリオ 2 に基づく GHG 排出量を、ベースラインの 有効利用率も考慮して 1kg 製品あたりで比較した。

その結果、ABS 樹脂が有効利用されない場合には、バイオプラスチックの GHG 排出量はベースラインよりも小さい。しかし、有効利用率が上がるにつれ、バイオプラスチックとの GHG 排出量の差異は差異は小さくなる。

表 4-9 シナリオ 2 に基づく各素材の GHG 排出量比較 (単位: kg-CO_{2e} / kg 製品)

シナリオ 2	PLA	ABS 樹脂				
有効利用率	0%	0%	25%	50%	75%	100%
ペレット	2.59	3.73	3.73	3.73	3.73	3.73
成形	1.76	1.76	1.76	1.76	1.76	1.76
燃焼	0.00	3.32	3.32	3.32	3.32	3.32
小計	4.35	8.81	8.81	8.81	8.81	8.81
サーマルリサイクル	0.00	0.00	-0.85	-1.69	-2.54	-3.38
総計	4.35	8.81	7.97	7.12	6.27	5.43

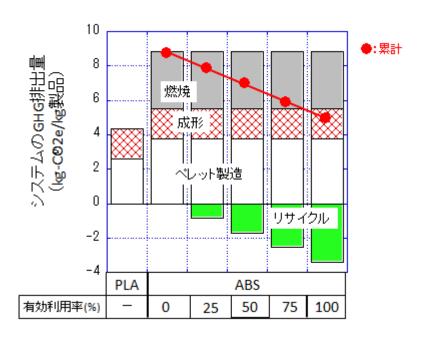


図 4-13 シナリオ 2 に基づく GHG 排出量比較

表 4-9 に示した試算結果を、ABS の有効利用率を変数にして図 4-13 に要因別に図示した。この図から、燃焼のなかでも有効利用される割合(サーマルリサイクル率)が約 100%でも、PLA の GHG 排出量よりも小さいことがわかる。

4-4-7 LCA 試算 (シナリオ 3: GHG 排出量 (CO₂ uptake あり))

前節で示したペレット生産までの GHG 排出量のうち、シナリオ 3 では、 CO_2 uptake (吸収) し、ペレット生産までに「0.62 kg- CO_{2e} / kg」の GHG が排出される。

シナリオ 1 と同様に、表 4-10 にはシナリオ 3 に基づく GHG 排出量を、ベースラインの有効利用率も考慮して 1kg 製品あたりで比較した。

その結果、ABS 樹脂が有効利用されない場合には、バイオプラスチックの GHG 排出量はベースラインよりも小さい。しかし、有効利用率が上がるにつれ、バイオプラスチックとの GHG 排出量の差異は差異は小さくなる。

公 4 10 	式 110 V) / A V (E E) (I 系列 V OHO 所出重加 (中国 · Ng OUZONg 表面)							
シナリオ 3	PLA		ABS 樹脂					
有効利用率	0%	0%	25%	50%	75%	100%		
ペレット	0.66	3.73	3.73	3.73	3.73	3.73		
成形	1.76	1.76	1.76	1.76	1.76	1.76		
燃焼	0.00	3.32	3.32	3.32	3.32	3.32		
小計	2.42	8.81	8.81	8.81	8.81	8.81		
サーマルリサイクル	0.00	0.00	-0.85	-1.69	-2.54	-3.38		
総計	2.42	8.81	7.97	7.12	6.27	5.43		

表 4-10 シナリオ 3 に基づく各素材の GHG 排出量比較(単位: kg-CO_{2e}/kg-製品)

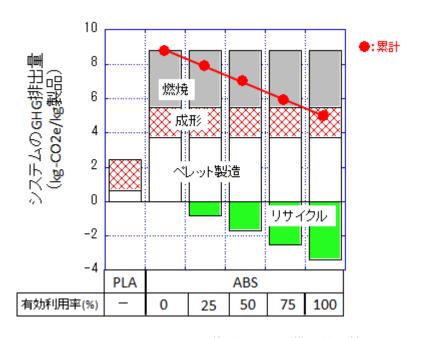


図 4-14 シナリオ 3 に基づく GHG 排出量比較

表 4-10 に示した試算結果を、ABS の有効利用率を変数にして図 4-14 に要因別に図示した。この図から、燃焼のなかでも有効利用される割合(サーマルリサイクル率)が約 100%でも、PLA の GHG 排出量よりも小さいことがわかる。。

4-4-8 LCA 試算結果の討論

前節で試算した結果は、以下の要因により GHG 排出量が影響を受けることを示している。

- ・本事業で開発するブレンドプラ製品基材のペレット製造時の GHG 排出量
- ・ベースラインと比較する際、当該製品の有効利用率設定
- リサイクルで代替するプロセス

以下には、分析した LCA 結果をまとめ、考察する。

(1) 製品重量あたりの GHG 排出量

表 4-11 には、NatureWorks が今までの論文で公表してきたインジオ 1kg 当たりの GHG 排出量をまとめる。この表に示すように、年々GHG 排出量は削減されており、再生可能エネルギーの導入の拡大、プロセス改善などが寄与していると報告されている。そこで本報告書では、最新の報告書を参照し、そのなかで以下のシナリオ 1,2,3 の 3 つを検討対象とした。

シナリオ1:エネルギー消費量に基づく分析

シナリオ 2: GHG 排出量(CO₂ uptake を「0」とする)

シナリオ 3:GHG 排出量(CO₂ uptake を計上する)

2005 2009 2014 2015 公表年 シナリオ シナリオ シナリオ 差異(2-3) 2 1 3 GHG 排出量 2.02 1.3 0.723.67 2.440.621.82 $(kg-CO_{2e}/kg)$

表 4-11 インジオペレットの GHG 排出量の推移

この表に示すように、シナリオ 2 2 3 2 の差異は、「1.82 kg- CO_{2e} / kg-PLA」である。また、NatureWorks 文献では、図 4-18 に示したように、uptake(吸収)分の GHG 排出量を「1.84 kg- CO_{2e} / kg-PLA」と示している。上記 2 つの差異は、四捨五入による差異であると考えられる。

そこで、PLA 燃焼時の CO2 排出量を以下に考察する。

PLA の分子式は、 $(C_3H_4O_2)$ n で示されており、完全燃焼されると、以下の化学反応式に基づいて、 CO_2 が排出される。

 $C_3H_4O_2 + 3O_2 \rightarrow 3CO_2 + 2H_2O$

したがって、PLA1 kg の燃焼に対し、 $\lceil 1.83 kg$ の CO_2 」が排出される。

したがって、uptake は燃焼時に排出される CO2 を見込んで(盛り込んで)、他の樹脂と比較しやすいようにシナリオ 3 の「0.62 kg- CO_{2e} / kg-PLA」を設定した可能性がある。つまり、PLA ペレット製造までの GHG 排出量は、以下のように策定されていると推測できる。

- ✓ 「2.44kg-CO_{2e}/kg-PLA」: カーボンニュートラル分を考慮せず、製造に係る CO2 排出 量として算出。
- ✓ 「0.62kg-CO_{2e}/kg-PLA」: カーボンニュートラル分の燃焼時の CO2 排出量を減算。

この排出量評価の考え方は、システム境界をどこまで広げて評価したかの違いに起因している。つまり、 $\lceil 0.62 \, \mathrm{kg\text{-}CO}_{2e} / \, \mathrm{kg\text{-}PLA} \rfloor$ は原料生産から製品使用後の燃焼時までをシステム境界と設定しているのに対し、 $\lceil 2.44 \, \mathrm{kg\text{-}CO}_{2e} / \, \mathrm{kg\text{-}PLA} \rfloor$ は原料生産からペレット生産までをシステム境界と設定している。

しかし、使用後の燃焼による GHG 排出を「マイナス」評価することは、多くのケーススタディにおいてほとんど適用されておらず、カーボンニュートラルを考慮した評価の際には燃焼時の GHG 排出は「0」として算出されているケースが多い。シナリオ 3 の「0.62 kg- CO_{2e} / kg-PLA」は、ダブルカウント(ダブルマイナス)される可能性が高いので、本データを利用する際には、廃棄時に uptake 分の「1.84 kg- CO_{2e} / kg-PLA」分を計上するなど、注意して用いることが重要である。

シナリオによりインジオ (PLA) の GHG 排出量が異なるので、ベースラインである ABS 樹脂のシステムと GHG 排出量の差異を ABS 樹脂の有効利用率を変数として比較した。(図 4-15)

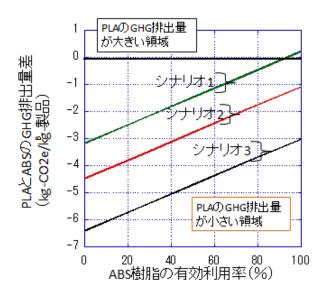


図 4-15 PLA とベースラインの GHG 排出量の差異

図 4-15 から、インジオの GHG 排出量に加え、ベースラインの ABS 樹脂の有効利用率 が、オールバイオマスプラ製品の GHG 排出量の優位性に大きな影響を及ぼすことが分かる。

しかし、対象となる ABS 樹脂のみのリサイクル状況をまとめた資料は公表されていないので、現状の使用済みプラスチック全体のリサイクル状況として、プラスチック処理促進協会の資料[4-15]を参照する。(図 4-16)

図 4-16 から、有効利用廃プラは全体の 84%(=750 万トン/(750+142)万トン)に相当する。このうち、サーマルリサイクルされているのは 503 万トン(=173+2064+66)であり、廃プラ全体の 56%にあたる。一方、有効利用されず、単純に焼却される廃プラスチックは 73 万トンである。

本報告書で取り扱う有効利用率は、次の式で示される。 503/(503+73)=87%

そこで、図 4-15 に示した GHG 排出量の差異を ABS 樹脂の有効利用率 87%で検討する。 その結果、いずれのシナリオでも PLA のシステムの排出量がベースラインよりも小さく、 オールバイオマスプラ製品の開発の意義があることが示唆される。

これは添加されるトチュウエラストマー(EuTPI)の影響を含まない条件の下で試算した 結果であるので、その影響によっては変動する場合もあることに注意が必要である。

今後、本事業で開発されるトチュウエラストマーのブレンドや成形時のインベントリデータを考慮して、オールバイオマスプラスチック製品の製造実態に即した LCA が必要となることに加え、ベースラインの有効利用にも注目した分析が必要である。

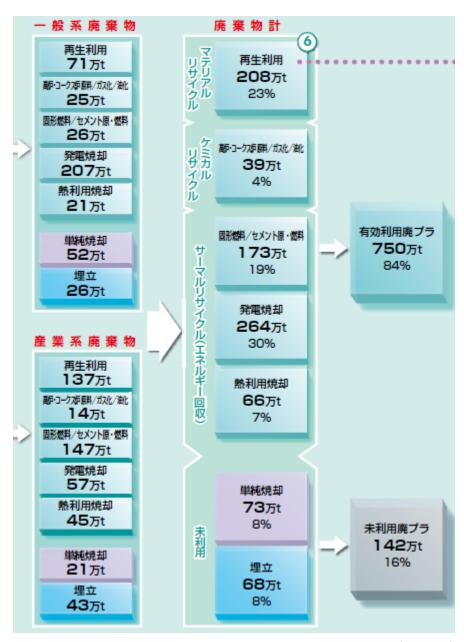


図 4-16 日本での使用済みプラスチックのリサイクル状況 (2017年)

(2) エネルギー起源 CO₂の削減効果 (エネルギー消費量と CO₂排出量削減の関係) 各種製品製造までのエネルギー消費量は、以下の2つのプロセスでのそれで示される。 ·加工(射出成形) ・ペレット製造

EuTPI の製造エネルギー等に関する定量的な CO2 排出量の資料が無いため、従来の ABS 製品がポリ乳酸製品に 1 万トン置き換わると仮定して CO₂ 排出削減量を試算する こととする。まず、ABSと PLAペレット製造までのエネルギー消費量をデータベースの 根拠とした IDEA [4-10]を基にまとめた結果を、表 4-12 に示す。なお、フィードストック 分(原料分)を含む数値で示す。

表 4-12 ABS ペレット 1kg 製造までのエネルギー消費量(出典:IDEA <mark>[4-10]</mark>)							
1)化石エネルギ		原料炭	一般炭	原油	天然ガス	計	
発熱量	MJ/kg 資 源	29	25.7	44.7	54.6		
消費量	kg	1.62E-03	1.95E-01	1.42E+00	2.90E-01		
消費エネルギー	MJ/kg- ABS	4.70E-02	5.01E+00	6.35E+01	1.58E+01	8.44E+01	
比率		0%	6%	75%	19%	100%	
2)再生エネルギ		地熱等	太陽光等	風力等	水力等	計	
消費エネルギー	MJ/kg- ABS	2.25E-03	2.18E-03	1.53E-03	1.87E-01	1.93E-01	
. An ⇒1	MJ/kg-						

総計	MJ/kg- ABS	8.46E+01
化石エネルギー	比率	99.8%
再生エネルギー	比率	0.2%

表 4-12 から、日本で製造された ABS 樹脂ペレットでは、ABS 生産の主要原料・燃料の 原油と天然ガス由来の化石エネルギー消費量が大きく、総計で約40MJ/kgのエネルギーが 消費され、そのうち再生エネルギーは 0.5%程度である。

PLA については実データがないため、NatureWorks が報告している PLA ペレットと比 較した結果を、表 4-13 にまとめた。

表 4-13 PLA と ABS ペレット 1kg 製造までのエネルギー消費量比較

単位:MJ/kgペレット

	PLA	ABS
1)化石エネルギ	40.1	84.6
2)再生エネルギ	26.6	0.2
総計	66.7	84.8
備考	アメリカ 製造	日本製造

表 4-13 から、NatureWorks の PLA では、再生エネルギー消費量が大きいが、化石エネルギーの消費量自体は、ABS が大きいという特徴がある。

また、加工段階のエネルギー消費量は、図 4-11 に示したように 29.2MJ/kg でいずれのシステムでも同一である。

したがって、ABS を PLA に代替することにより、エネルギー消費量は削減され、(1)項で記載したように化石エネルギー由来の GHG 排出量は削減されると推測される。

上記結果をもとに、開発製品が 1 万トン(国内は約 24 万トンが流通。日本 ABS 樹脂工業会 2018 年度調べ)ABS 樹脂製品に置き換わること仮定して CO_2 排出削減量を算定する。ここで、シナリオ 2 の条件下で、前項で示した有効利用率を 87%と設定すると、表 4-9 の内挿から 1kg 製品当たり 1.52kg(=4.35-5.87)のエネルギー起因 GHG 削減効果があるので、1 万トンが PLA に代替されることで GHG 排出量は約 15 千トン CO_2 e(=1.52E(3+4)kg)と見込まれる。さらに、PLA がアメリカ製造であることを想定すると、日本国内での GHG 削減量はそれ以上と見込まれる。

次年度以降、EuTPI 等のデータ収集を検討し、計算の精査をしていく予定である。

(3)製品単位体積あたりの GHG 排出量

現時点では最終製品が確定していないので、本開発製品の機能単位として「kg-製品」と設定したが、自動車部材のようにサイズの制約がある場合にはベース材料と同一形状で、同一以上の耐衝撃性を確保する必要がある。そのため、製品の比重を考慮して、LCA 結果を検討する。ここで、PLA,ABS 樹脂の比重は、それぞれ 1.24、1.04 と設定した。[4-7,8]

各シナリオの基で得られた GHG 排出量を、当該製品の比重で除することにより、同一体積当たりの GHG 排出量を算定する。

その結果を各シナリオに対応して、図 4-17~19 に示す。

それぞれのシナリオでの、PLA の比重がベースラインの ABS 樹脂よりも大きいので、GHG 排出量は、1kg 当たりよりも大きくなることが示されている。

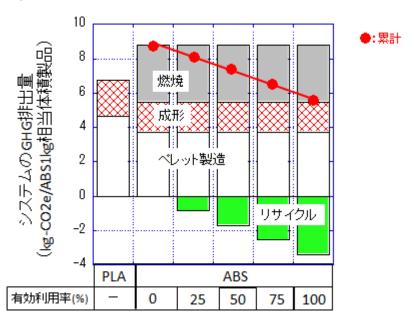


図 4-17 シナリオ1に基づく GHG 排出量比較(体積当たり)

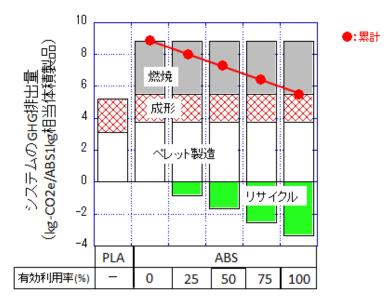


図 4-18 シナリオ 2 に基づく GHG 排出量比較 (体積当たり)

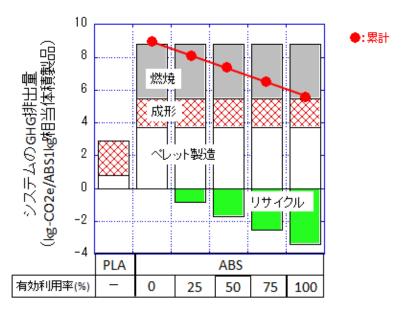


図 4-19 シナリオ 3 に基づく GHG 排出量比較 (体積当たり)

これらの図から、体積ベースででは、重量ベースよりもオールバイオマスプラ製品の GHG 排出量が増大することも示されている。

今後、適用用途によっては機能単位を「製品体積」と設定することも検討すべきである。

4-5. 今後の課題と計画

本事業で開発するオールバイオマスプラ製品の GHG 排出量は、次の要因により影響を受ける。

- ・本事業で開発するブレンドプラ製品基材のペレット製造時の GHG 排出量
- ・ベースラインと比較する際、当該製品のリサイクルの有効利率設定 (マテリアルリサイクルなどの各種リサイクルを含む)
- リサイクルで代替するプロセス

そのため、上記のデータやプロセスをより高精度化して分析することが重要となる。 さらに、具体的な用途に対応した LCA 検討が必要となる。

本年度はベースラインのサーマルリサイクルに着目した分析を実施したが、PE、PPはマテリアルリサイクルもされている。自動車用部材の一つであるバンパーには、PPがリマテリアルリサイクルされる場合があり、各種のリサイクル手法に応じた適切な評価が要求される。次年度以降は、広くベースラインのリサイクル手法を取り入れた分析を実施し、EuTPIを添加したオールバイオマスプラ製品のGHG排出量を比較したい。

4-6. 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。

本年度は、基材となる PLA 製造までの実プロセスが稼働していないので、文献調査結果 を基に分析した。しかし、文献調査でもその GHG 排出量が明確にできなかったので、3 つのシナリオの基で GHG 排出量を試算すると共に、ベースラインとなる ABS 樹脂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。

その結果、ベースラインと比較する際には、ペレットの正確な GHG 排出量、ベースラインの有効利用率の実態把握等が影響を及ぼすことが示された。

また、GHG 排出量削減効果は、1 kg 製品当たり 1.52 kg と試算できるので、1 万トンが PLA に代替されることで GHG 排出量は約 15 千トン CO_{2e} と見込まれる。

今後、以下の要因を明確にしていくことが必要である。

- ・本事業で開発する基材のペレット製造時の GHG 排出量
- ・ベースラインと比較する際、当該製品の有効利用率設定 (マテリアルリサイクルなどの各種リサイクルを含む)
- リサイクルで代替するプロセス

そのため、上記のデータやプロセスをより高精度化して分析することが重要となる。 さらに、具体的な用途に対応した LCA 検討が必要である。

参考文献

- [1-1] 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).
- [1-2] T. Iwata, Angew. Chem. Int. Ed. 54, 3210 (2015).
- [1-3] 宇山 浩、日本ゴム協会誌、86,161 (2013).
- [1-4] 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).
- [1-5] 武野真也、中澤慶久、宇山 浩、バイオプラジャーナル、55, 18-21 (2014).
- [1-6] 中澤慶久、宇山 浩、テクノネット、7-10 (July) (2015).
- [1-7] 武野真也、中澤慶久、宇山 浩、バイオプラジャーナル、55, 18 (2014).
- [1-8]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.
- [1-9] 宇山 浩、中澤慶久、高分子、64,776-780 (2015).
- [1-10] 特開 2016-160407
- [1-11] 特開 2017-171845
- [1-12] 特開 2017-218552
- [4-1] Martina Krüger, Benedikt Kauertz, Andreas Detzel: Life Cycle Assessment of food packaging made of IngeoTM biopolymer and (r)PET, Final report, (29 January 2009), IFEU GmbH, Heidelberg
- [4-2] NatureWorks, A Comparison of Clamshell Food Packaging Made from Ingeo and r-PET (https://www.natureworksllc.com/Japan から入手)
- [4-3] https://www.natureworksllc.com/Japan
- [4-4] 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
- [4-5] http://www.env.go.jp/policy/hozen/green/g-law/archive/h19com_02/ref02.pdf
- [4-6] https://www.unitika.co.jp/terramac/how/
- [4-7] https://plastics-japan.com/archives/254
- [4-8] 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)
- [4-9] 産業環境管理協会: JEMAI-LCA(LCA ソフトウェア)(2005)
- [4-10] 産業技術総合研究所: IDEA データベース V2.2(2018)
- [4-11] (株) ニップラ: https://www.npl-jsw.co.jp/about injection-molding/
- [4-12] (社) 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
- [4-13] 環境省編: IPCC Report Communicator

[4-14] 環境省:「温室効果ガス排出量算定・報告・公表制度」、https://ghg-santeikohyo.env.go.jp/

[4-15] 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/