

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
(電子機器および住宅設備(インテリア)製
品への多糖類系高機能バイオプラスチック
の適用とリサイクルシステムの実証事業)

委託業務

成果報告書

令和2年3月

日本電気株式会社

令和元年度 成果概要

非可食バイオマスから得られる天然多糖類（セルロースやパラミロンなど）を用いて、高機能バイオプラスチックを開発し、電子機器や住宅インテリア製品への適用を実証するとともに、そのマテリアルフロー把握や劣化予測を含めたリサイクルシステムの有効性について実証を行う。

そのために本事業では、日本電気株式会社（NEC）／東京大学／株式会社LIXILの研究グループでこれまでに蓄積した知見をベースとして、下記に示す最終目標の達成を目指す。

【最終目標】

- ・ 電子機器筐体や水回りの住宅建材に適用するために必要な各種特性（耐熱性：HDT 90℃以上、難燃性：UL94 V-1 or V-2 相当以上、耐水性：温水浸漬試験の試験水 pH 6~7、海洋分解性：海洋分解性開始機能の付与と海洋水中条件下1年間で10%の分解、リサイクル性：5回以上の再成形時の各種特性保持率90%以上、量産性：バイオマス原料の安定供給性の確保を含めた生産性1t/月と製造コスト5,000円/kg）の達成
- ・ 多糖類系バイオプラスチックを用いた製品から新たな製品を製造する効率的なマテリアルリサイクルの実証

初年度となる今年度は、耐熱性・難燃性・耐水性・リサイクル性などの各物性項目やリサイクルプロセスの現状把握および課題抽出を実施するとともに、最終目標の達成に向けた対策の立案を行った。

実証内容1. 多糖類系バイオプラスチックの耐熱性および難燃性の検討

本事業は、電子機器や住宅インテリア製品へ適用可能な多糖類系バイオプラスチックを開発することを目指している。そのために要求される耐熱性と難燃性について、今年度は、多糖類系バイオプラスチックのベース樹脂となる

多糖類エステル誘導体の現状の特性を把握し、最終目標の達成に向けた開発検討方針を立案することを目標にして、以下を実施した。

まず、当研究グループでこれまでに確立してきた合成処方（酸クロ法、および TFAA 法）で、側鎖エステル基としてプロピオニル基、ヘキサノイル基、ステアロイル基を用いたセルロースエステル誘導体、パラミロンエステル誘導体を合成し、荷重たわみ温度の測定および UL 試験による難燃性評価を実施した。その結果、現状の側鎖の構造および結合量では、耐熱性・難燃性ともに最終目標には不足していることが分かった。

さらに、これまでの直鎖状エステル誘導体に加え、分岐状エステル誘導体を合成し、その基礎物性の評価を行った。その結果、一部の分岐状エステル誘導体は同じ炭素数の直鎖状エステル誘導体に比べ、はるかに高い融点とガラス転移点を有し、分岐状エステルの活用は耐熱性改良に有望であることが分かった。また、セルロース分岐状エステル誘導体は高強度・高耐熱性の無色透明フィルムになることが判明したほか、配向結晶性フィルムを用いた X 線結晶構造解析より、分岐状エステル誘導体は同じ炭素数の直鎖状エステル誘導体に比べて、分子鎖充填がより密であることが高耐熱性の要因であることを明らかにした。

上記の結果を踏まえ、今後の開発検討方針として、耐熱性については側鎖の構造および結合量の最適化、フィラー添加による補強を立案した。また、難燃性については、ノンハロゲンなど安全な難燃剤（具体的には土壌成分由来の水酸化アルミニウムなど）の添加を立案した。

実証内容 2. 多糖類系バイオプラスチックの耐水性の検討

住宅インテリア製品へ適用可能な多糖類系バイオプラスチックの開発において要求される耐水性について、今年度は、多糖類系バイオプラスチックのベース樹脂となる多糖類エステル誘導体の現状の特性を把握し、最終目標の達成に向けた開発検討方針を立案することを目標にして、以下を実施した。

まず、当研究グループでこれまでに確立してきた合成処方（TFAA 法）で、側鎖エステル基としてプロピオニル基、ヘキサノイル基を用いたパラミロン

エステル誘導体を合成し、温水浸漬試験による耐水性評価を実施した。その結果、高温水による促進試験(80 °C, 146 hr)では白色化するものの、劣化はしておらず使用上問題ないことが判明した。また、成形品から水への溶出成分を把握するため、溶出性評価を実施した結果、洗浄工程の追加により溶出を防止することができた。

上記の結果を踏まえ、今後の開発検討方針として、セルロースエステル誘導体での評価の実施、および、メタノールリンスによる洗浄工程の効率化を立案した。

実証内容 3. 多糖類系バイオプラスチックの量産性、リサイクル性の検討

本事業は、多糖類系バイオプラスチックのリサイクル可能な物性を有した樹脂への改良及びマテリアルリサイクルシステムにおける劣化予測のバックデータ取得を行う。今年度は、多糖類エステル誘導体の現状のリサイクル性を検証・評価し、最終目標の達成に向けた開発検討方針を立案することを目標にして、以下を実施した。

リサイクル性について、セルロースエステル誘導体（酸クロ法による、プロピオニル基とステアロイル基を有するセルロースエステル誘導体）を対象に、繰り返し成形の手法を用いて、強度特性の劣化具合を評価した。その結果、曲げ強度は保持され、一定のリサイクル耐久性を有することが判明した。

今後の開発検討方針として、パラミロンエステル誘導体での評価実施、添加剤含有時のリサイクル性評価、光劣化の評価、物性が担保できなかった場合のバージン材との混合の検討を立案した。また、量産性実証に向けたスケジュール概要を策定した。

実証内容 4. 多糖類系バイオプラスチックの海洋分解性の検討

本事業ではクローズドリサイクルを目指す、すべての製品を 100%回収することはできず、一定量が必ず環境中に放出される。このため、海洋分解性（環

境バイオリサイクル)が必要となる。海洋分解性は多糖類に導入するエステル基の種類および導入量が大きく影響する。今年度は、目標である多糖類系バイオプラスチックの海洋分解性評価のためのサンプルを準備するとともに、BOD 生分解性試験を開始した。

具体的には、エステル基としてアセチル基、プロピオニル基を用い、置換度(※)は0.5～3の0.5刻みとしたセルロースエステル、パラミロンエステル誘導体を合成し、熱圧フィルム、繊維および射出成型試験片を作成した。また、採取した海水を用いた BOD 生分解性試験を開始した。

実証内容 5. マテリアルリサイクルシステムの検証

本事業は、多糖類系バイオプラスチックを用いた製品から新たな製品を製造する効率的なマテリアルリサイクルを実証する。今年度は、NECプラットフォームズ株式会社が有する、石油系プラを使用している現状のリサイクル工程を整理し、多糖類系バイオプラスチックに適した工程とするための課題を抽出した。

現状のリサイクル工程を整理した結果、製品から回収されたプラスチック材が外部業者に売却されクローズドリサイクルとなっていないことが判明した。そこで糖類系バイオプラスチックに適した工程とするための課題は、回収された材料の強度を簡便に判断してリサイクル性をチェックする劣化予測の実現であることが分かった。

実証内容 6. LCAの検証・評価

本事業では、多糖類系バイオプラスチックの合成処方、側鎖構造が LCA に及ぼす影響を評価する。そこで今年度は、CO₂削減効果を算出するための条件設定、および、多糖類バイオプラスチックの CO₂ 排出量調査を目標として、以下を実施した。

まず、LCA のベースラインとして、従来石油系樹脂のポリカーボネート樹

脂を用いた電子機器筐体部材を設定した。それに対し、セルロースエステル誘導体を製造した際の CO₂ 削減効果について評価した。確立済みの合成処方（酸クロ法、もしくは TFAA 法）に対して評価した結果、酸クロ法を用いた場合に、ポリカーボネート樹脂に比べて、素材 1kg 当たりで 1.68 kg-CO₂/kg のエネルギー起源 CO₂ 排出量の削減となることが示された。また、側鎖エステル基に利用する長鎖成分の CO₂ 排出量を調査した結果、油脂由来脂肪酸が LCA 的に有利であることが判明した。

R1 Fiscal Year Summary

Using natural polysaccharides (cellulose, paramylon, etc.) obtained from non-edible biomass, we will develop highly functional bioplastics and demonstrate their application to electronic devices and home interior products. We will also demonstrate the effectiveness of our recycling system.

Therefore, this project aims to achieve the following final goals based on the knowledge accumulated so far in the research group of NEC Corporation / The University of Tokyo / LIXIL Corporation.

[Final goals]

- Achieving various characteristics required for application to electronic products and home interior products (heat resistance: HDT 90 °C or higher, flame retardancy: UL94 V-1 or V-2 or higher, water resistance: hot water immersion test pH 6 ~ 7, degradability in the ocean: 10 % per year in marine water, recyclability: 90 % retention of various properties when remolded five times, mass productivity: demonstrate productivity of 1 t / month and production cost of 5,000 yen / kg while ensuring a stable supply of biomass raw materials).
- Demonstration of efficient material recycling for manufacturing new products from the products using polysaccharide-based bioplastics.

This year, we have determined each current physical property such as the heat resistance, flame retardancy, water resistance, and recyclability. We have also determined the current recycling process and identified issues with it. Finally we have formulated the future development plans needed to achieve our final goals.

Subject 1. Examination of heat resistance and flame retardancy of polysaccharide-based bioplastics

This project aims to develop polysaccharide-based bioplastics applicable to electronic products and home interior products. This fiscal year, we have determined the current properties of polysaccharide ester derivatives that will be the base resin of polysaccharide-based bioplastics, and have formulated the future development plans to achieve our final goals.

First, cellulose ester derivatives and paramylon ester derivatives with propionyl, hexanoyl, and stearyl groups as side chain substituents were synthesized using the acid chloride method and TFAA method, which were developed by our research groups. Then, the deflection temperature under load was measured, and the flame retardancy was evaluated using a UL test. As a result, both the heat resistance and the flame retardancy were found to be insufficient for the final goal with the current side chain structure and bonding amount.

Next, a series of cellulose ester derivatives with branched acyl substituents were synthesized using the heterogeneous reaction, and their thermal, mechanical, and structural properties were investigated in comparison with cellulose linear acyl esters. All cellulose branched esters had crystallinity and tended to show higher melting temperature and glass transition temperature than those of cellulose linear esters at the same carbon number. The use of branched esters was found to be promising for improving heat resistance. Moreover, colorless and transparent films of cellulose branched esters were fabricated using the solvent-casting method. These films showed harder and less flexible properties than those of cellulose linear esters. Structural analyses were conducted using wide-angle X-ray diffraction measurements. Crystal lattice parameters and molecular conformation with 3-fold screw symmetry of cellulose iso-butyrate indicated that it had a similar crystal structure to cellulose propionate, which could enable high melting temperatures and high tensile strength of cellulose iso-butyrate. Thus, the material properties of cellulose acyl esters can be controlled not only by carbon number of acyl substituents but also by branching structure of acyl groups.

On the basis of the aforementioned results, as a countermeasure for heat resistance, we have formulated optimizing the structure of the side chain and the amount of bonding and reinforcing the bioplastics by adding filler to resin. Regarding the flame

retardancy, a safe flame retardant such as non-halogen (specifically, aluminum hydroxide derived from soil components) was planned.

Subject 2. Examination of water resistance of polysaccharide-based bioplastics

This fiscal year, we have determined the current water resistance required for the polysaccharide-based bioplastics applicable to home interior products and have established the development plan to achieve our final goal.

First, paramylon ester derivatives using a propionyl group and hexanoyl group as side chain substituents were synthesized using the TFAA method, and the water resistance was evaluated using a hot water immersion test. As a result, whitening occurred during the accelerated test in hot water (80°C, 146 hr), but these were not degraded. Thus, the water resistance was found to be sufficient for home interior products. The elution property was evaluated to understand the components from molded products to water, and elution was prevented by washing the samples.

On the basis of the aforementioned results, we formulated the future development plans of evaluating the cellulose ester derivatives and improving the efficiency of the washing process using a methanol rinse.

Subject 3. Examination of mass productivity and recyclability of polysaccharide bioplastics

This project aims to develop recyclable polysaccharide-based bioplastics and to obtain back data for degradation prediction in material recycling systems. This fiscal year, the following were carried out to test and evaluate the current recyclability of polysaccharide ester derivatives and to formulate a development plan to achieve our final goal.

The mechanical properties during repeated molding of a cellulose ester derivative (a

cellulose ester derivative having propionyl and stearoyl groups synthesized using an acid chloride method) were evaluated for recyclability. As a result, the bending strength found to be maintained, and the material had a sufficiently high level of recycling durability.

Our future development plan was formulated, and it includes evaluating paramylon ester derivatives, recyclability when additives are included, and photodegradation. It also includes examining mixing with virgin materials when the physical properties of recycling materials cannot be maintained. In addition, a rough schedule for mass production demonstrations was planned.

Subject 4. Investigation of marine-degradability of polysaccharide-based bioplastics

Although this project aims for closed recycling, 100% of all products cannot be recovered, and certain amounts of products are always released into the environment. For this reason, marine biodegradability (environmental bio-recycling) is required. The biodegradability of polysaccharide ester derivatives is greatly affected by the types of polysaccharides and degree of substitution (DS) of ester groups.

This year, we prepared samples to evaluate the marine biodegradability of cellulose esters and paramylon esters with different DS of 0.5 to 3.0 in 0.5 increments. Hot-pressed films, melt-spun fibers and injection moldings were processed. Furthermore, a BOD biodegradation test was started using collected seawater.

Subject 5. Test of material recycling system

In this project, we will demonstrate efficient material recycling for manufacturing new products from the products using polysaccharide-based bioplastics. This fiscal year, the current recycling process using petroleum-based plastic was elucidated in NEC Corporation, and issues for making the process suitable for polysaccharide-based

bioplastics were extracted.

As a result of understanding the current recycling process, we knew the plastic materials recovered from the products were sold to outside contractors, making it not closed recycling. Therefore, we needed to devise a process suitable for saccharide-based bioplastics to enable predicting degradation by simply judging the strength of the recovered material and by checking recyclability.

Subject 6. Test and evaluation of LCA

In this project, we will evaluate the effects of synthetic formula and the side chain structure of polysaccharide-based bioplastics on life cycle assessment (LCA). This fiscal year, the following was carried out with the aim of setting conditions for calculating the CO₂ reduction effect and for investigating the CO₂ emissions of polysaccharide bioplastics.

A housing material for electronic products using polycarbonate resin was set as a baseline for LCA. After that, the CO₂ reduction effect of producing cellulose ester derivatives was evaluated. The results of the LCA on synthetic methods (acid chloride and TFAA method) for the cellulose ester derivatives revealed that the energy-derived CO₂ emission of producing the cellulose ester derivative was reduced by 1.68 kg-CO₂ / kg per 1 kg of raw material compared with the polycarbonate resin when using the acid chloride method. In addition, investigating the amount of CO₂ emitted from the carboxylic acids used for the side chain substituent clarified that fatty acids derived from fats and oils were advantageous for LCA.

目次

1. 本事業の背景と目標	14
2. R1年度の成果	18
実証内容 1. 多糖類系バイオプラスチックの耐熱性および難燃性の検討	18
1.1. 現状の耐熱性および難燃性の把握	18
1.2. セルロース分岐状エステル合成、物性評価および構造解析	20
1.3. 今後の開発方針	24
実証内容 2. 多糖類系バイオプラスチックの耐水性の検討	26
2.1. 現状の耐水性の把握	26
2.2. 現状の溶出性の把握	27
2.3. 今後の開発方針	30
実証内容 3. 多糖類系バイオプラスチックの量産性、リサイクル性の検討	32
3.1. 小型機を用いたリサイクル性の確認	32
3.2. 中型機を用いたリサイクル性の確認	35
3.3. 今後の開発方針	38
実証内容 4. 多糖類系バイオプラスチックの海洋分解性の検討	40
4.1. 海洋分解性評価のための多糖類エステル誘導体の合成	40
4.2. 多糖類エステル誘導体の BOD 試験	42
実証内容 5. マテリアルリサイクルシステムの検証	44
5.1. 現状のリサイクルプロセスの整理	44
5.2. 多糖類系バイオプラスチックを用いたクローズドリサイクルプロ	

セスに向けた課題の抽出	50
5.3. 劣化予測評価方法の検討	56
実証内容 6. LCAの検証・評価	58
6.1. 条件設定	58
6.2. 多糖類系バイオプラスチックの合成処方 の LCA および経済性評価	60
6.3. 長鎖成分の LCA 評価	65
6.4. 今後の方針	66
3. 学会発表、著書・論文投稿、報道、特許等の実績	68

1. 本事業の背景と目標

プラスチックは、セメント、鉄鋼、非鉄金属に次ぐ主要材料であり、全世界で年間約3億トン（国内1100万トン）生産されている。しかし、製造～廃棄工程で年間5億トン以上のCO₂などの温暖効果ガスを排出し、さらに枯渇する石油原料を使用したポリマーを主要素材として利用しているため、温暖化や資源枯渇の対策上、大きな課題がある。このため、CO₂を光合成により利用して生育する再生可能な植物を原料とするバイオプラスチックは、温暖化対策に役立つ新素材として注目されており、すでに世界で年間約300万トン生産され、汎用（非耐久）製品向けだけでなく耐久製品向けも含めて年々生産が拡大している。しかし、食用植物のデンプンを主原料にしたものが主体であるため、原料の安定供給性に課題がある。そこで、安定供給が見込める非食用の植物原料を使用し、低エネルギーで製造が可能なバイオプラスチックが求められている。

このような「プラスチック資源循環戦略」に基づく、枯渇性資源から再生可能資源への転換に向けた政策を背景に本実証事業では、非可食バイオマスから得られる天然多糖類（セルロースやパラミロンなど）を用いて、高機能バイオプラスチックを開発し、電子機器や住宅インテリア製品への適用を実証するとともに、そのマテリアルフロー把握や劣化予測を含めたリサイクルシステムを構築し、その有効性について実証を行うことを目的とする（図1）。



図 1 本事業の概要

日本電気株式会社（NEC）／東京大学／株式会社LIXILの研究グループでは、これまでに、非可食バイオマスから得られる天然多糖類（セルロースやパラミロンなど）が有する水酸基に対して、2種類のエステル基を効率的に導入して多糖類系バイオプラスチック（多糖類エステル誘導体）を合成する処方（酸クロ法、およびTFAA法など）を基本開発し、電子機器筐体や水回りの住宅建材に適用可能となる強度特性を中心に検討している。本事業では、これまで蓄積した知見をベースとして、下記に示す最終目標の達成を目指す。

【最終目標】

- ・ 電子機器筐体や水回りの住宅建材に適用するために必要な各種特性（耐熱性：HDT 90℃以上、難燃性：UL94 V-1 or V-2相当以上、耐水性：温水浸漬試験の試験水 pH 6～7、海洋分解性：海洋分解性開始機能の付与と海洋水中条件下1年間で10%の分解、リサイクル性：5回以上の再成形時の各種特性保持率90%以上、量産性：バイオマス原料の安定供給性の確保を含めた生産性1t/月と製造コスト5,000円/kg）の達成
- ・ 多糖類系バイオプラスチックを用いた製品から新たな製品を製造する効率的なマテリアルリサイクルの実証

初年度となる今年度は、耐熱性・難燃性・耐水性・リサイクル性などの各物性項目やリサイクルプロセスの現状把握および課題抽出を実施するとともに、最終目標の達成に向けた対策の立案を行った。

2. R1 年度の成果

実証内容 1. 多糖類系バイオプラスチックの耐熱性および難燃性の検討

本業務では、電子機器や住宅インテリア製品へ適用可能な多糖類系バイオプラスチックを開発するにあたって、要求される耐熱性と難燃性について検討することを目的とする。

今年度は、当研究グループがこれまでに確立してきた酸クロ法および TFAA 法による合成処方によって、プロピオニル基、ヘキサノイル基、ステアロイル基を側鎖エステル基として導入したセルロースエステル誘導体、パラミロンエステル誘導体を合成し、現状の耐熱性と難燃性を把握した。また、新たにセルロース分岐状エステル誘導体を合成し、その物性評価と構造解析を実施した。得られた結果を踏まえて、最終目標の達成に向けて、今後の開発方針を立案した。

1.1. 現状の耐熱性および難燃性の把握

酸クロ法、および TFAA 法で合成したセルロースエステル誘導体、パラミロンエステル誘導体について、動的粘弾性測定(DMA)によるガラス転移温度(T_g)、射出成形体を用いた荷重たわみ温度(HDT)、および UL94 難燃試験による難燃性を評価した。誘導体の組成、および評価結果を表 1-1 にまとめた。なお、表中の DS は置換度(Degree of Substitution)を表す。置換度とは、セルロース及びパラミロンの構成糖単位に存在する水酸基のうち、エステル基で置換されているものの数を表す。セルロース及びパラミロンの構成糖単位はいずれもグルコースであり、水酸基は 3 つ存在するため、DS の最大値も 3 である。

耐熱性については、今回測定したいずれの多糖類エステル誘導体も最終年度目標を下回り、現状の側鎖（長鎖/短鎖）の構造および結合量では耐熱性が不足していた。また、今回の検討ではその合成法による傾向も明らかになった。

合成法を比較すると、酸クロ法で合成したセルロース誘導体①とパラミロン誘導体①がそれぞれ TFAA 法で合成したセルロース誘導体②とパラミロン誘導体②に比べて高い耐熱性を示した。これは、長鎖成分と短鎖成分の合計 DS

による影響が大きいと推測される。すなわち、TFAA法で合成したエステル誘導体はいずれも合計 DS が 3.0（最大値）であり、グルコースが持つすべての水酸基がエステル化されているのに対し、酸クロ法で合成したエステル誘導体の合計 DS は 2.3 ~ 2.5 となっており、0.5 ~ 0.7 程度の水酸基が残存している。水酸基による水素結合がエステル誘導体同士の分子間力を高めたため、比較的高い耐熱性を示したと考えられる。

表 1-1 多糖類エステル誘導体の組成と耐熱性および難燃性評価

	合成法	生成物組成 (NMR)		耐熱性		難燃性* UL94
		長鎖DS	短鎖DS	ガラス転移温度 (DMA) T_g [°C]	荷重たわみ温度 (0.45MPa) HDT [°C]	
最終年度目標					90	V-1/V-2
セルロース誘導体①	酸クロ法	St 0.34	Pr 2.2	121	74	HB
セルロース誘導体②	TFAA法	He 1.2	Pr 1.8	99	66	HB
パラミロン誘導体①	酸クロ法	St 0.19	Pr 2.1	120	71	HB
パラミロン誘導体②	TFAA法	He 1.3	Pr 1.7	85	56	HB

*)側鎖の種類 St…ステアロイル(C18)
He…ヘキサノイル(C6) Pr…プロピオニル(C3)

次に、難燃性については、いずれも UL94 HB レベルであり、最終年度目標である V-1/V-2 レベルより低いことが明らかになった。本樹脂はポリカーボネート樹脂のような芳香環も、ポリ塩化ビニル樹脂のようなハロゲン原子も含まないことから妥当な結果と言える。今後、何らかの難燃剤の添加が必要と考えられる。

1.2. セルロース分岐状エステル合成、物性評価および構造解析

前節で評価したエステル誘導体はいずれもヘキサノエート（炭素数(C) = 6) やステアレート(C=18)といった直鎖状のアシル基であった。そこで今節では、図1-1に示すようなC = 4 ~ 7の分岐状アシル基を導入したセルロース分岐状エステル誘導体を合成し、従来のセルロース直鎖状アシル誘導体と比較して、側鎖の分岐構造が熱および機械物性、結晶構造に与える影響を調べた結果について述べる。

得られたセルロース分岐状エステルの置換度、分子量、熱物性を表1-2に示す。すべての分岐状エステル誘導体は結晶性を有し、融点(T_m)およびガラス転移点(T_g)は炭素数の増加に伴い単調に減少した。直鎖エステルと分岐エステルを比較すると、C=5~7ではほぼ同じ T_m および T_g を持つのに対し、C=4の分岐エステルは直鎖状エステルより特異的に高い T_m を示した（図1-2）。

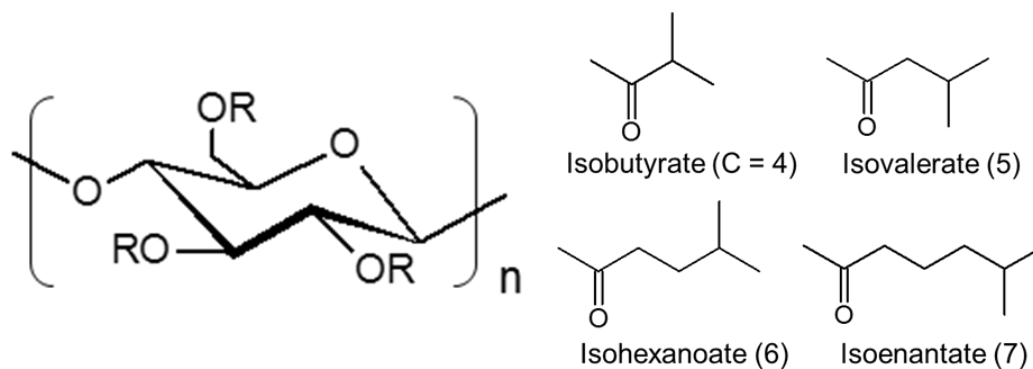


図 1-1 セルロースの構造と 4 種類の分岐状エステル

表 1-2 セルロース分岐状エステルと直鎖状エステルの置換度、分子量、熱物性

Cellulose ester	Acyl group	C number	DS	M_n (10^5)	M_w (10^5)	M_w/M_n	$T_d^{5\%}$ ($^{\circ}\text{C}$)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)
CTiB	Isobutyrate	4	3.0	2.29	4.36	1.90	300	115	248
CTiV	Isovalerate	5	3.0	3.07	6.29	2.05	294	79	141
CTiH	Isohexanoate	6	3.0	4.66	9.27	1.99	330	70	106
CTiE	Isoenanthate	7	3.0	2.57	6.28	2.44	331	61	104
CTP	Propionate	3	3.0	2.67	5.19	1.94	318	125	235
CTB	Butyrate	4	3.0	3.07	6.11	1.99	320	87	182
CTV	Valerate	5	3.0	3.38	6.88	2.04	319	70	136
CTH	Hexanoate	6	3.0	3.46	7.68	2.22	332	61	110
CTE	Enantate	7	3.0	3.38	7.08	2.09	330	55	108

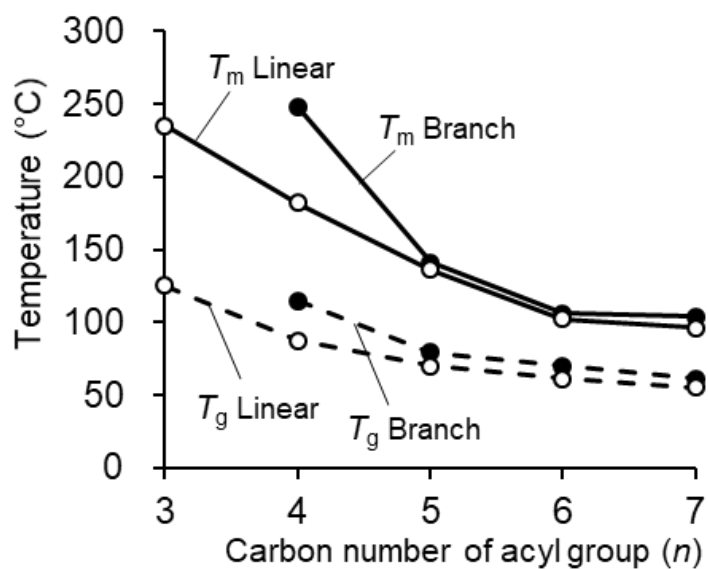
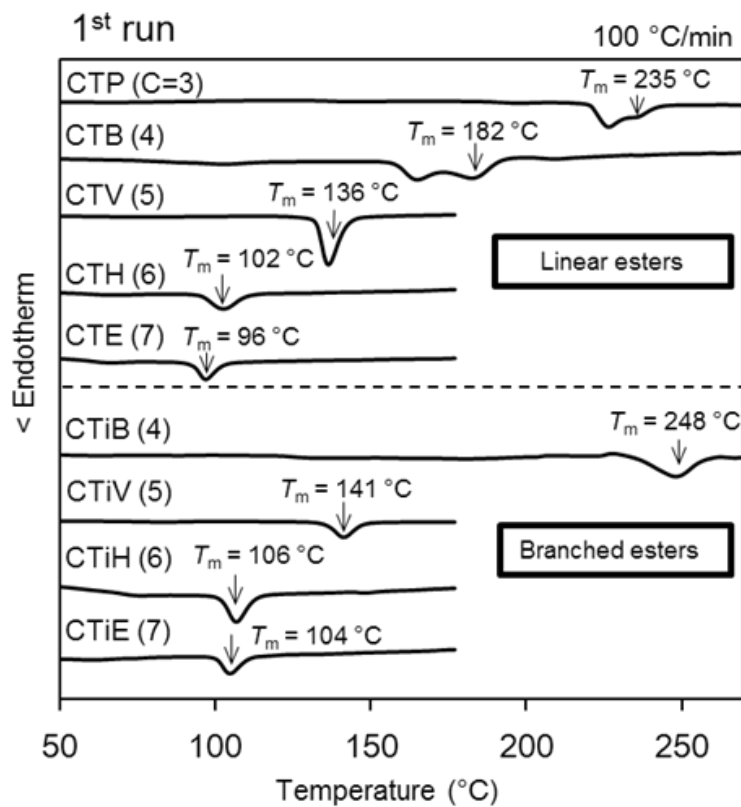


図 1-2 セルローズ分岐状エステル誘導体と直鎖状エステル誘導体の DSC 測定 (上) と融点及びガラス転移点の比較 (下)

セルロース分岐状エステルは透明性に高いフィルムを作成でき（図1-3）、引張試験では、分岐エステルは同炭素数の直鎖エステルに比べて高い弾性率と降伏応力、および低い破壊強度と延伸性を持つ傾向が見られた（表1-3）。

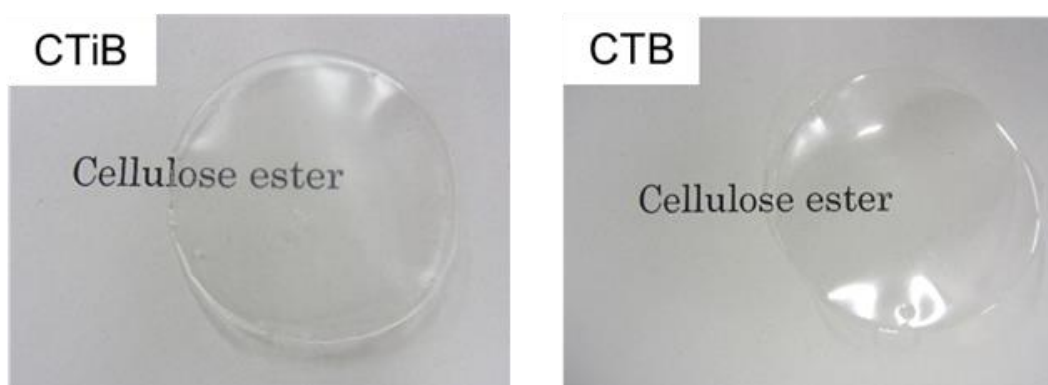


図 1-3 セルロースイソブチレートとセルロースブチレートの透明フィルム

表 1-3 セルロース分岐状エステルと直鎖状エステルの機械的物性

Cellulose ester	C number	Yield stress (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Young's modulus (GPa)
CTiB	4	28±1	28±1	25±4	0.35±0.02
CTiV	5	25±1	25±1	44±20	0.33±0.04
CTiH	6	17±2	19±2	208±41	0.30±0.05
CTiE	7	8±1	16±2	403±27	0.15±0.02
CTP	3	34±4	35±5	63±29	0.35±0.02
CTB	4	26±1	34±4	245±38	0.30±0.02
CTV	5	16±1	24±3	304±51	0.26±0.05
CTH	6	11±1	21±3	342±54	0.23±0.05
CTE	7	9±1	17±2	428±54	0.17±0.02

分岐状エステルのうち、セルロースイソブチレート(CTiB: C=4)およびイソバレレート(CTiV: C=5)の結晶構造解析を行った結果、結晶系および格子定数は直鎖エステルであるセルロースプロピオネート(CTP: C=3)と部分的に類似しており、分子鎖方向に3回らせん対称性をもつ特徴的な結晶構造を有していた(図1-4)。分岐状エステルは同炭素数の直鎖エステルと異なる結晶構造を持つために、異なる熱物性および機械物性を示したと思われる。置換基構造と物性との関係性をより詳細に解明することで、セルロース系材料の更なる物性の制御や機能化が期待できる。

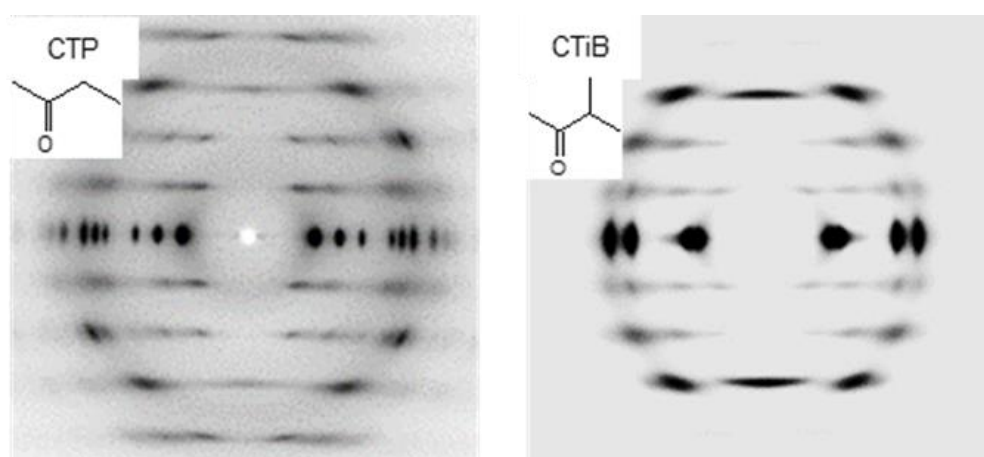


図 1-4 セルローストリプロピオネートとセルロースイソブチレートの X 線繊維図

1.3. 今後の開発方針

今年度、複数のエステル誘導体を評価した結果、合成法が物性へ及ぼす影響の一端が明らかになった。一方、合成したエステル誘導体の種類が少なかつたため、主鎖多糖類(セルロースとパラミロン)が物性へ及ぼす影響の知見を得

るには不十分だった。次年度はこれらのエステル誘導体をより網羅的に検討し、主鎖多糖類毎の物性の際を明確化する。

また、今年度明らかにした耐熱性と難燃性の現状を踏まえて、今後の開発方針として、以下の対策を実施する。

まず、耐熱性に関しては、①側鎖の構造および結合量の最適化、②フィラー添加による補強を実施する。①については、今年度の分岐状エステルで得られた知見も活用し、より幅広い側鎖構造から最適な組み合わせを見出していく。②については、ガラス繊維などの繊維状フィラーによる補強を検討する。

難燃性に関しては、多糖類エステル誘導体に適した難燃剤を探索する。その際に、環境調和性の観点からノンハロゲン系の安全な難燃剤の選定が重要となる。NECではこれまでに、土壌成分由来の水酸化アルミニウムを難燃剤として、環境調和性の高い難燃性ポリ乳酸複合材を開発した実績があるため、今後本技術の多糖類エステル誘導体への適用を第一候補に検討する。

実証内容 2. 多糖類系バイオプラスチックの耐水性の検討

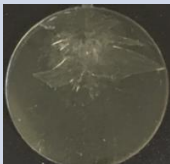


本業務では、住宅インテリア製品へ適用可能な多糖類系バイオプラスチック（多糖類エステル誘導体）を開発するにあたって、要求される耐水性を満足する多糖類エステル誘導体を検討することを目的とする。

今年度は、当研究グループがこれまでに確立してきた TFAA 法による合成処方によって、プロピオニル基、ヘキサノイル基を側鎖エステル基として導入したパラミロンエステル誘導体を合成し、現状の耐水性と溶出性を把握した。また、最終目標の達成に向けて、今後の開発方針を立案した。

2.1. 現状の耐水性の把握

合成したパラミロンエステル誘導体を射出成形し、成形品を長期間に渡って水に浸漬することで水が成形品の形態と分子量に与える影響を調べた。試験水温度は 20 °C と 80 °C（促進試験）の 2 水準とした。温水浸漬試験の結果を表 2-1 に示す。

表 2-1 温水浸漬試験結果

	外観	分子量
浸漬なし		32万
20°C水浸漬×1000hr (42日間)		32万
【促進試験】 80°C水浸漬×146hr (約1年相当)		32万

水に浸漬しなかったブランク品と比較して、20 °C 水に 1,000 時間浸漬した成形品は、変色・変形は観察されなかった。一方、促進試験として 80 °C 水に 146 時間浸漬した成形品は、白色化し若干の変形が観察された。分子量は 20 °C、80 °C いずれもブランク品と比較して変化はなく、劣化（分子量低下）は観察されなかった。従って、1 年間程度、常温の水に曝される使用環境の製品において使用上の問題はないと判断した。

2.2. 現状の溶出性の把握

パラミロンエステル誘導体の射出成形品を 80 °C 水に 3 時間浸漬し、成形品が水に与える影響を調べた。試験水の成分分析結果を図 2-1 に示す。

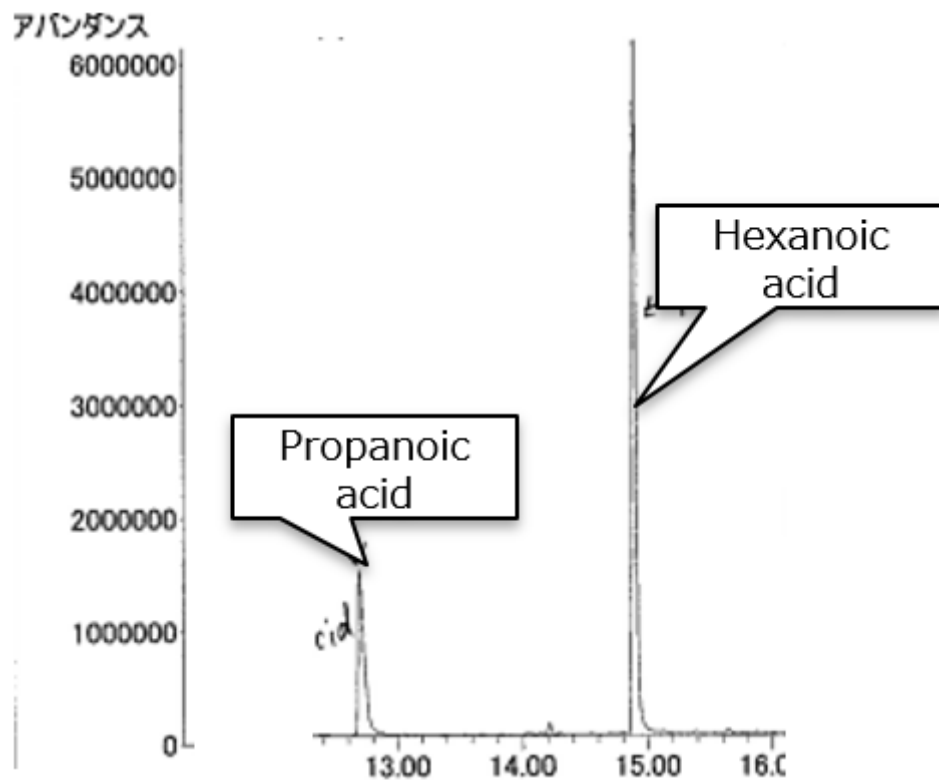


図 2-1 80 °C 水浸漬試験水の GC/MS 分析結果

試験水からはプロピオン酸とヘキサン酸が検出された。pH は 4 であった。これらはパラミロンエステル誘導体を合成する際に用いたカルボン酸であり、エステル基として導入されずに残留したカルボン酸が、成形品に混入していることが示唆された。

そこで、パラミロンエステル誘導体を射出成形する前に、カルボン酸の洗浄工程を追加することを検討した。誘導体とカルボン酸の溶解性から洗浄溶媒にはクロロホルム、メタノール、エタノールを用い、洗浄工程が 80℃ 水浸漬試験水の pH に及ぼす影響を調べた。その結果を表 2-2 に示す。

表 2-2 溶媒と洗浄効果

洗浄溶媒	繰り返し洗浄回数	試験水の pH
クロロホルム	1 回	4~5
	2 回	7
メタノール	1 回	4~5
	2 回	7
エタノール	1 回	4~5
	2 回	7

洗浄効果は溶媒に因らず、いずれも繰り返し洗浄回数が 2 回で pH は 7 となった。そこで、比較的安価で工業的に扱いやすく、パラミロンエステル誘導体を合成する際の再沈殿溶媒としても用いているメタノールを洗浄溶媒として選定した。メタノール洗浄した誘導体を射出成形し、成形品を 80℃ 水に 3 時間浸漬した試験水の成分分析結果を図 2-2 に示す。

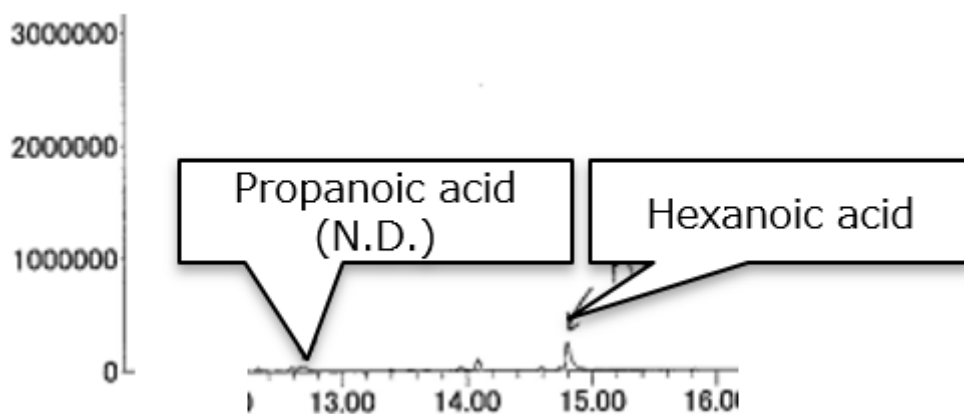


図 2-2 洗浄工程を追加した 80℃水浸漬試験水の GC/MS 分析結果

洗浄工程の追加によって、いずれのカルボン酸もほとんど溶出していないことが確認された。pH は 7 であり、LIXIL 社内基準を満足した。従って、キッチン水栓のように飲料用途の部品としても使用上の問題はないと判断した。



キッチン水栓

浄水カートリッジ

図 2-3 想定用途

2.3. 今後の開発方針

以上の結果を踏まえて、今後の開発方針として、①同様の評価をセルロースエステル誘導体でも実施すること、②メタノールリンスによる洗浄工程の効率化、を立案した。また、環境負荷を低減するため、③洗浄溶媒の回収・再利用の検討も実施することとした。

実証内容 3. 多糖類系バイオプラスチックの量産性、リサイクル性の検討

本業務では、電子機器や住宅インテリア製品へ適用可能な多糖類系バイオプラスチックの量産性とリサイクル性について検討することを目的とする。

今年度は、まずリサイクル性について取り組む。酸クロ法で合成したセルロースエステル誘導体（側鎖エステル基としてプロピオニル基、ステアロイル基を使用）を用いて、複数回の熱加工による劣化を評価することで現状のリサイクル性を評価した。また、最終目標の達成に向けて、今後の開発方針を立案した。

3.1. 小型機を用いたリサイクル性の確認

まず基礎的な評価として、小型機を用いたリサイクル性の確認を実施した。具体的には、酸クロ法で合成したセルロースエステル誘導体（側鎖エステル基としてプロピオニル基、ステアロイル基を使用）を対象として、図 3-1 に示すラボ用の小型 2 軸押出機と小型射出成形機を用いて 5 回の模擬的なリサイクル（射出成形⇒切断⇒再ペレット化の熱加工工程を 5 回繰り返し）を実施し、曲げ強度や流動性(MFR)、色調などの熱による劣化を評価した。なお、今回の検討ではリサイクル時にバージン材を混合せず、100%純粋リサイクルの条件で実施した。



図 3-1 リサイクル性の確認に用いた小型射出成型機（上）、
およびラボ用小型 2 軸押出機（下）

リサイクル時の物性評価の結果を表 3-1 に示す。物性評価の結果、5 回リサイクル時にも曲げ強度は保持され、一定のリサイクル耐久性を有することが判明した。この条件では物性への影響は軽微と判断される。一方、図 3-2 に示すように、リサイクル回数が増加するほど成形体が薄黄色から茶色へ濃色化した。流動性(MFR)も増加していることから、熱分解の影響はゼロではないと推測される。

表 3-1 小型機を用いたリサイクル性評価結果

リサイクル回数			0	1	5
曲げ強度	ISO178	MPa	36	37	36
曲げ弾性率		GPa	1.1	1.2	1.1
曲げひずみ		%	>10	>10	>10
MFR	自社条件 190°C5kgf	g/10min	1.3	1.2	3.0

4mmt試験片



リサイクル

0回 1回 2回 3回 4回 5回

図 3-2 小型機を用いたリサイクル時の成形体

3.2. 中型機を用いたリサイクル性の確認

次に、より実用的なリサイクル性の実証に向けて、中型機を用いたリサイクル性の確認を実施した。具体的には、前節と同じセルロースエステル誘導体を対象として、中型の射出成形機（20 ton クラス）、粉碎機、1 軸押出機（図 3-3）を用いて 1 回の模擬的なリサイクル（射出成形⇒粉碎⇒再ペレット化）を実施した。なお、前節同様、リサイクル時にバージン材を混合せず、100% 純粋リサイクルの条件で実施した。

中型機での評価では、粉碎したバイオプラスチックを 1 軸押出機で再度溶解してペレット化する工程において、安定した吐出ができないという問題が発生した。具体的には、当初、前節で検討した小型混錬機と同じ温度設定(190 °C)で混錬押出を試行したが、高負荷で安定した吐出ができなかった。そこで、先端（吐出口付近）での樹脂の詰まりが主因と想定し、温度設定を 220 °C まで高めた結果、安定した吐出を実現した。

リサイクル時の物性評価の結果を表 3-2 に示す。物性評価の結果、リサイクル時にも曲げ強度は保持され、一定のリサイクル耐久性を有することが判明した。一方、衝撃強度は低下し、流動性(MFR)が増加するとともに、図 3-4 に示すように成形体の濃色化も発生（図 3-4）した。衝撃強度の低下と MFR の増加は、熱分解による分子量低下のためと考える。濃色化も、小型機での評価と同様に、熱分解由来と想定される。濃色化の度合いが小型機より大きいのは、小型機より高い温度(190 °C ⇒ 220 °C)で再ペレット化する必要があったためと推測する。

粉碎機



粉碎材



押出機



図 3-3 リサイクル性の確認に用いた中型粉碎機（上）と粉碎されたバイオプラスチック（上右）、および1軸押出機（下）

表 3-2 中型機を用いたリサイクル性評価結果

		リサイクル回数	0	1
曲げ強度	JIS K 7171 (ISO178) 準拠	MPa	35	36
曲げ弾性率		GPa	1.1	1.1
曲げひずみ		%	>9	>9
衝撃強度	JIS K 7111-1準拠 ノッチあり	kJ/m ²	14	8.1
MFR	JIS K 7210-1 A法 準拠 190℃ 10kg	g/10min	12	44



図 3-4 中型機を用いたリサイクル時の成形体

3.3. 今後の開発方針

今年度実施した小型機および中型機でのリサイクル性評価の結果、一定のリサイクル性は有するものの、樹脂の熱分解の影響が示唆された。次年度はリサイクル材の分子量を測定して熱分解の有無を明確化するとともに、熱分解を抑制する安定化剤の添加等を検討していく。

また、リサイクル性に関する今後の開発方針として、①パラミロンエステル誘導体でのリサイクル性評価、②難燃剤などの添加時のリサイクル性評価、③光による劣化の検証、④100%リサイクル材では物性が維持できない場合のバージン材との混合の検討、を立案した。

一方、量産性に関しては、次年度から新たに共同実施者として加入するユーグレナ社において検討を開始する。まず、次年度は溶媒回収プロセスなどの静脈側の工程も含めた製造プロセス全体の設計とフィージビリティスタディを実施し、最終年度では1t/月レベルの生産性（1000Lクラスの反応容器を使用するスケール）の実証を経済性の検証を含めて実施する予定である。

実証内容 4. 多糖類系バイオプラスチックの海洋分解性の検討

本業務では、多糖類系バイオプラスチック（多糖類エステル誘導体）の環境分解性、特に海洋分解性を検討することを目的とする。

本実証事業では、開発した多糖類系バイオプラスチックのクローズドリサイクルを目指しているが、現実のリサイクルではすべての製品を 100%回収することはできず、一定量が必ず環境中に放出される。従来の石油系プラスチックではこれが海洋汚染の原因となることが近年特に問題視されるようになった。これに対し、海洋分解性、いわば環境バイオリサイクルの仕組みを材料に組み込むことが重要となる。ここで求められる機能としては、使用中は分解されず、廃棄されたら分解が開始する「海洋分解開始機能」や、使用目的に応じた「分解速度の制御」が挙げられる。

今年度は、海洋分解性評価のための多糖類エステル誘導体を合成し、一部のサンプルについての評価を開始した。

4.1. 海洋分解性評価のための多糖類エステル誘導体の合成

セルロースおよびパラミロンエステル誘導体の海洋分解性を評価するためのサンプル調整を行った。具体的には、置換度(DS)の異なるセルロースアセテートとパラミロンアセテートを合成した（表 4-1）。

具体的には、セルロースあるいはパラミロンをジメチルアセトアミド (DMAc) / リチウムクロライド (LiCl) に完全に溶解した後、ピリジンと無水酢酸を投入し、反応時間を 30 分から 72 時間に調整することにより、置換度の異なるアセテート誘導体を合成した。合成したセルロースおよびパラミロンエステル誘導体のうち、DS = 3 のものについては繊維および短冊片を作製した。それ以外はゲルフィルムを一旦作製し、乾燥することによりフィルムを作製した。

表 4-1 合成したセルロースエステルとパラミロンエステルの一覧

化学構造	分子量と組成率	形状と性質
セルロースエステル (β -1,4-グルカン)	<ul style="list-style-type: none"> ・アセテート誘導体 ・プロピオネート誘導体 ・置換度 = 0~3で0.5刻み 	<ul style="list-style-type: none"> ・熱圧フィルム ・短冊片
パラミロンエステル (β -1,3-グルカン)	<ul style="list-style-type: none"> ・アセテート誘導体 ・プロピオネート誘導体 ・置換度 = 0~3で0.5刻み 	<ul style="list-style-type: none"> ・熱圧フィルム ・繊維 ・短冊片



図 4-1 パラミロンエステル誘導体からの成形体作製

4.2. 多糖類エステル誘導体の BOD 試験

合成した置換度の異なるセルロースおよびパラミロンエステル誘導体を用いて BOD 生分解性試験を行った。東京湾から採取（図 4-2）した海水とサンプル（粉末、繊維、あるいはフィルム）を BOD 試験機に入れ、発生する二酸化炭素の量を測定することにより、生分解性度を評価した。



図 4-2 海水採取（横須賀岸壁、2020 年 1 月 13 日）

置換度の異なるセルロースアセテート誘導体(DS = 0, 1, 2, 3)の BOD 生分解性試験の結果を図 4-3 に示す。完全置換体(DS = 3)は、ほとんど分解しないことがわかった。一方、未置換体(DS = 0)は 1 か月で 50%分解することが分かった。さらに、置換度が大きくなるにつれ分解速度が遅くなり、置換度により分解性を制御できることもわかった。

今後、図 4-4 に示すサンプルホルダーに射出成形品や不織布に入れた繊維などを入れ、JAMSTEC の横須賀岸壁に設置予定である。

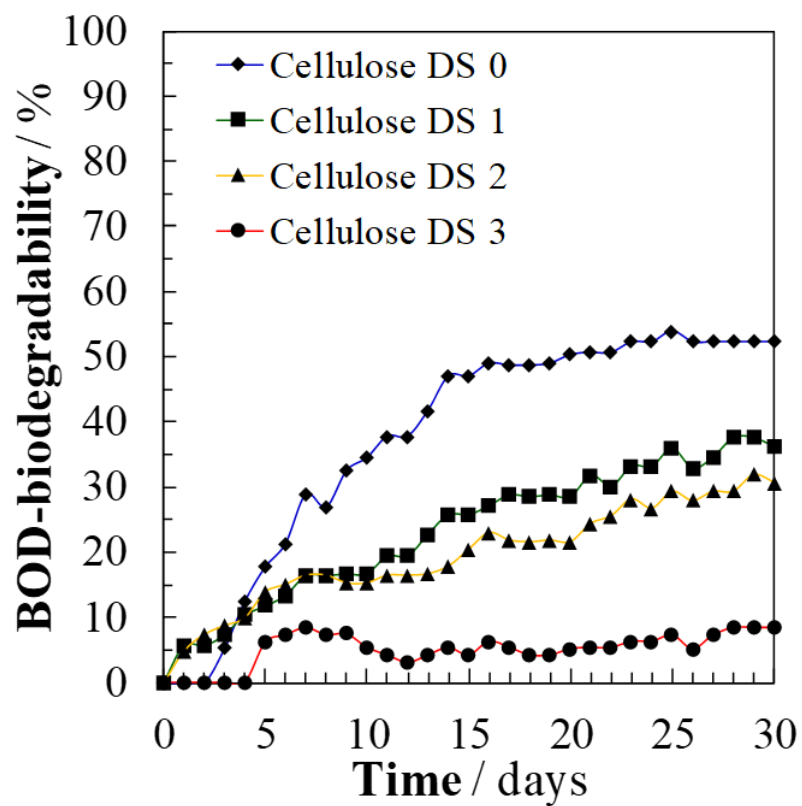


図 4-3 置換度の異なるセルロースアセテートの BOD 生分解度



図 4-4 岸壁に設置するためのサンプルホルダー (左) と設置予定の JAMSTEC 岸壁

実証内容 5. マテリアルリサイクルシステムの検証

本業務では、多糖類系バイオプラスチックを用いた製品から新たな製品を製造する効率的なマテリアルリサイクルの実証に向けた、リサイクル工程の最適化を検討することを目的とする。

今年度は第一段階として、NECプラットフォームズ株式会社（NECPF）掛川工場が有する、石油系プラを使用している現状のリサイクル工程を、多糖類系バイオプラスチックに適した工程に見直すため、各プロセスを整理するとともに、回収した製品から新たな製品を製造するマテリアルリサイクル（クローズドリサイクル）にするための課題の抽出を実施した。

5.1. 現状のリサイクルプロセスの整理

本実証事業で活用するモデル製品として、NECPF掛川工場で製造している家庭用ネットワークルータ（ホームゲートウェイ：HGW）製品を選定した。本製品はレンタル品としてお客様へ工場から直送され、レンタル終了と共に工場へ返送されるインフラが形成されているため、リサイクルプロセスの実証に適している。

まず、現状把握として、HGW製品で実施されている石油系プラスチック（ポリカーボネート樹脂）のリサイクルプロセスの整理を実施した。現状のリサイクルプロセスの概要を図 5-1 に示した。

概要図の上段はバージン材のプロセスである。こちらでは通常の製造工程が記載されており、ペレットとして工場に納入されたバージン材は成形工程、組み立て工程を経て製品となり、お客様のもとへ出荷される。

概要図の下段がリサイクルプロセスとなる。お客様より回収した製品は、分解工程、選別工程、粉砕工程の各プロセスを経てリサイクル業者へ売却される。以下、各工程について詳述する。

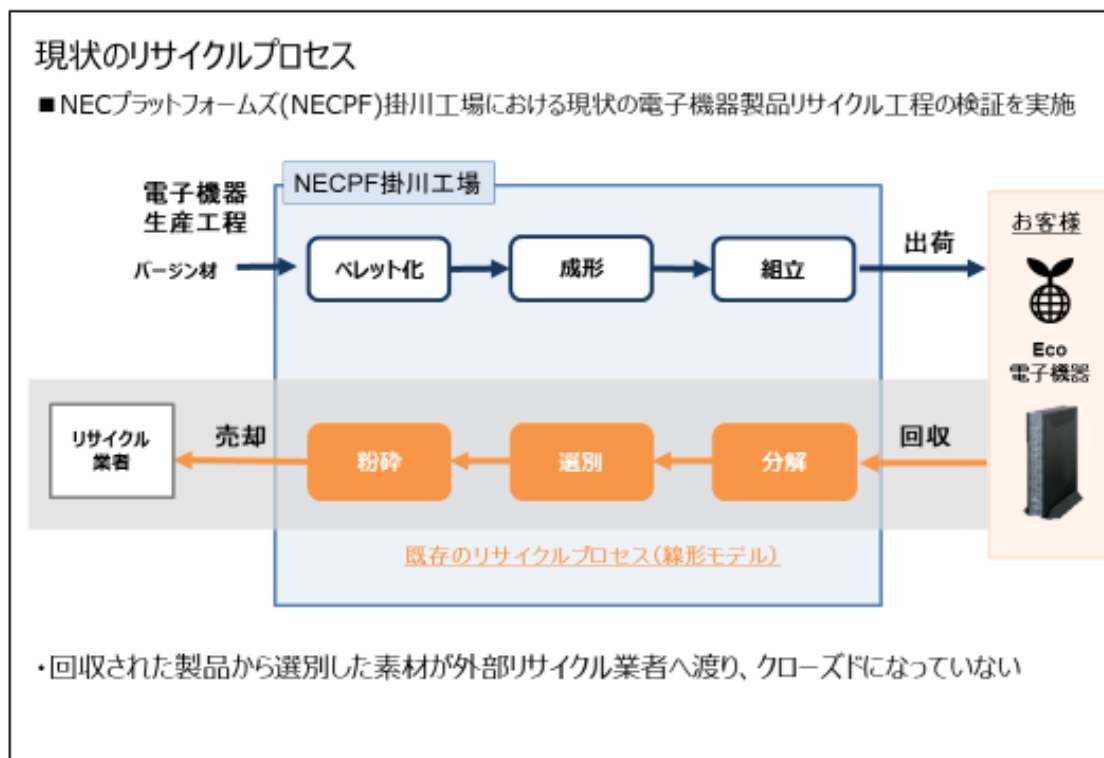


図 5-1 現状のリサイクルプロセスの概要

<分解工程>

分解工程では、製品を分解して、リユース対象となる電子基板、プラスチック、アダプタなどのその他部品に分け、異物は除去する。汚れがひどいプラスチックも除去する。効率化のため、対象の製品は、製品開発設計の段階で、使用後の解体・リサイクルがしやすいように開発されており、分解作業は専用工具を使いネジ1本をはずすと簡単に分解できる設計となっている（図 5-2）。異なる製品、世代でも、できるだけ同じねじの仕様にしてあることが特徴である。



図 5-2 回収製品の分解

<選別工程>

選別工程では、基板やプラスチックを種類ごとに選別する。実際は図 5-3 に示すように、分解と同時に選別も実施する。プラスチック製の筐体部材は上記分解工程でも記載したように、汚れがひどいものを除去して次の粉砕工程へ回すが、一部、状態がよく同型製品へ流用可能な部材については粉砕せずにそのままの形状で再利用する。また、本工程ではプラスチック以外についても選別している。具体的には、電子基板についてはそのまま再利用し、アダプタについては再利用が危険なため廃棄する。



図 5-3 分解・選別工程ライン

<粉砕工程>

粉砕工程では、プラスチックを粉砕して色別に袋分けする（図 5-4）。現状のプロセスでは、粉砕されたプラスチックは屋外保管され、外部業者へ販売されている（図 5-5）。外部業者へ販売されたプラスチックは別の用途にリサイクルされており、製品 to 製品のクローズドリサイクルとはなっていない実態が明らかとなった。



図 5-4 集められたプラスチック部材（上左）、粉砕機（上右）
粉砕機への投入（下左）、粉砕されたプラスチック（下右）



図 5-5 粉碎プラスチックの外部業者への販売

5.2. 多糖類系バイオプラスチックを用いたクローズドリサイクルプロセスに向けた課題の抽出

次に、前項で整理したNECPF掛川工場のリサイクルプロセスを踏まえて、今後実現すべき、多糖類系バイオプラスチックに適したクローズドリサイクルプロセスを検討した。その概要を図 5-6 に示す。

概要図の上段にある、バージン材から製造された製品がお客様のもとへ出荷されるまでは現状のプロセスと同様である。

概要図下段のリサイクルプロセスにおいては、特に選別工程においてリサイクル性を判別するための劣化予測を入れ込む必要があると考える。そのほかの工程を含め、各工程について以下に詳述する。

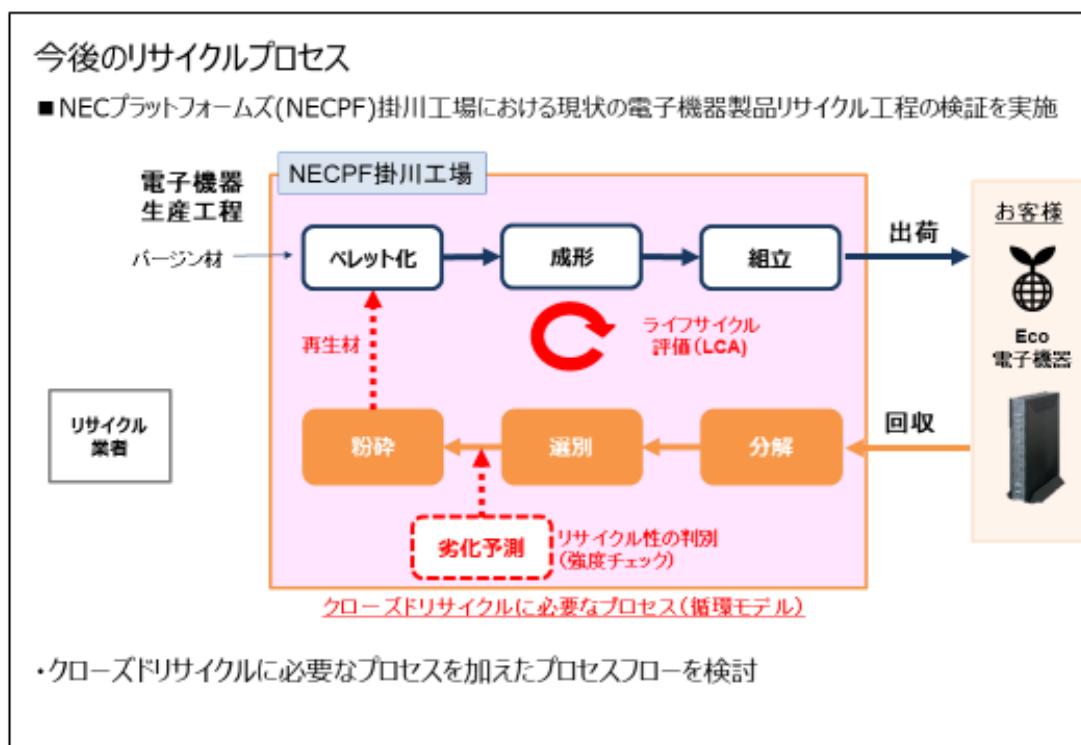


図 5-6 目指すべきクローズドリサイクルプロセスの概要

<分解工程>

分解工程では、製品を分解して、リユース対象となる基板とプラスチックを分ける。異物は除去する。本工程においては従来プロセスと同様の内容で対応可能と考えられる。

また、分解工程の前段階として、お客様より回収した製品については、回収時にバーコードリーダーによって出荷履歴情報を読み取ることができる。これを物性劣化情報と紐づけて蓄積することで、以降のプロセスで蓄積データを基に品質判断を行うことも可能と考える。

<選別工程>

選別工程では、基板やプラスチックを種類ごとに選別する。本工程においては、リサイクル性の判別のため、劣化予測に基づいた物性確認が課題となる。図 5-3 に示したように、分解と選別は同時に行われるため、分解の作業速度を損なわない簡易な評価での物性確認が求められる。これに対する処方案については後述する。

<粉碎工程>

粉碎工程では、プラスチックを粉碎して色別に粉碎材を袋分けする。本工程においては、粉碎材の生成及び保管に係る品質の確保が課題となる。

粉碎材の生成に関しては、種類の異なる粉碎材や異物が混ざらないよう粉碎機の管理が必要となる。また、保管に関しては、粉碎材は天候の影響を避けるために室内で保管することが必要となる。

<ペレット化工程>

ペレット化工程では、前工程で得られた粉碎材を、再度成形工程へ使用可能なペレットにする（図 5-7）。バージン材と同等レベルの物性を維持する必要があるため、場合によっては粉碎材と添加剤、あるいは、バージン材と粉碎材と添加剤を混合して再生ペレットを作る。本工程においては、劣化予測情報に基づく適切な材料の混合比率の管理および、正確な混合量の管理が課題となる。

また、ペレット自体の品質もバージン材並みである必要がある。例えば、ペ

レット粒の大きさがまちまちだと、溶解の際に、粒によっては焦げたり、熔融不良を起こしたりして、品質がばらついてしまう。そのため、粒の大きさを揃える必要がある。

さらに、適切な混合比率の調整に際しては、物性的品質の維持だけでなく、供給安定性の観点からも管理が必要となる。すなわち、粉碎材の回収量のある程度予測してバージン材との混合比率を調整する必要がある。



図 5-7 粉碎されたプラスチックを再度ペレット化する装置

<成形工程>

成形工程では、再生ペレットもしくは、バージン材と再生ペレットを溶かし、射出成形する（図 5-8）。温度や時間の管理は通常の成形工程と同レベルの管理になると想定している。リサイクル品は異物が混入しやすいため、成形品の外観品質の基準の取り決めが課題となる。

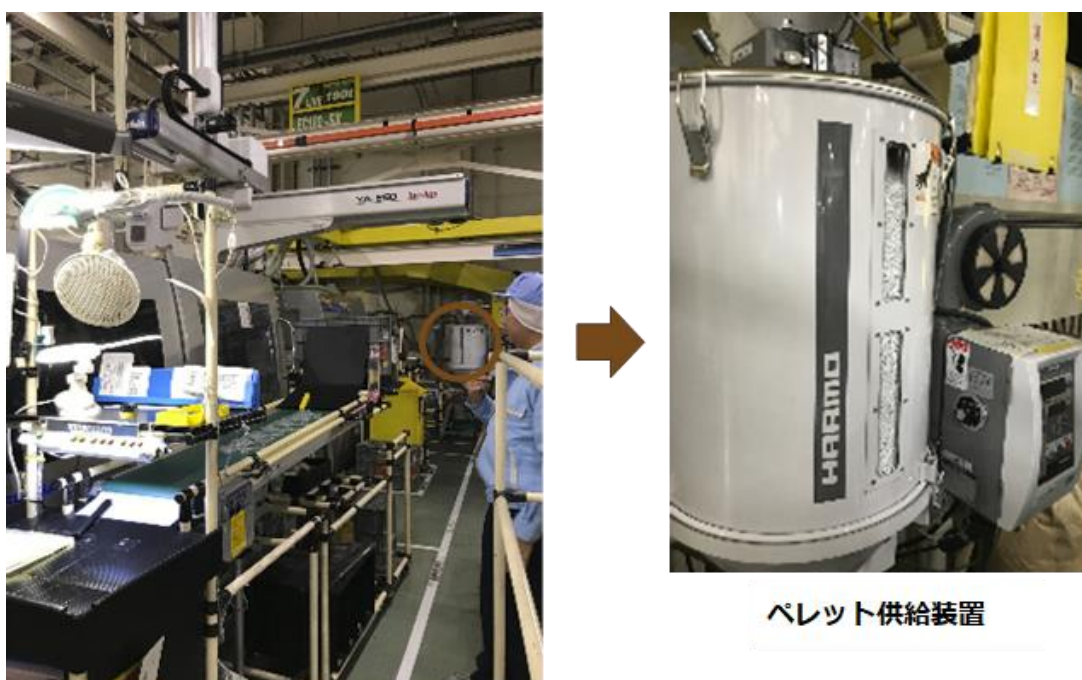


図 5-8 成形工程で使用する射出成型機とペレット供給装置

ここまでで得られた、多糖類系バイオプラスチックに適したクローズドリサイクルプロセスを実現するための各工程における課題と対応方法を次頁の表 5-1 に整理する。

表 5-1 多糖類系バイオプラスチックのクローズドリサイクルに向けた
各工程における課題と対応方法

	課題	対応方法
分解工程	<ul style="list-style-type: none"> ・ネジなどの異物 	<ul style="list-style-type: none"> ・分解しやすい製品設計(従来リサイクルプロセスと同様)
選別工程	<ul style="list-style-type: none"> ・バイオプラとそれ以外のプラの的確な選別 ・回収材料の物性劣化予測 	<ul style="list-style-type: none"> ・バーコードで装置のシリアルを読込、素材の違いを瞬時に明示し、選別ミスを抑制 ・戻入装置のプラスチック部分の劣化具合を判定するシステムの構築(案を次節に記載)
粉碎工程	<ul style="list-style-type: none"> ・粉碎材の品質維持 	<ul style="list-style-type: none"> ・粉碎材の保管方法を屋外から室内へ変更
ペレット 化工程	<ul style="list-style-type: none"> ・再生ペレットの物性を、バージン材と同等レベルに維持 	<ul style="list-style-type: none"> ・劣化予測情報に基づいて適切な材料の混合比率を管理 …粉碎材と添加剤 もしくは バージン材と粉碎材と添加剤 を混合して再生ペレットを作製
成形工程	<ul style="list-style-type: none"> ・再生ペレットの量に影響されない、安定的な生産性確保 ・再生ペレットの異物レベル把握 	<ul style="list-style-type: none"> ・再生ペレットの生産量をリアルタイムで把握し、バージン材との混合比を決定 ・成形品の外観品質等について、客先と事前に整合

5.3. 劣化予測評価方法の検討

前項で述べたように、クローズドリサイクルを実現するためには、特に選別工程において、プラスチックのリサイクル性を判別するための劣化予測を入れ込む必要がある。分解と選別は同時に行われるため、分解の作業速度を損なわない簡易な評価での物性確認が求められる。そこで、リサイクルされたプラスチックの特性劣化を簡易に測定できる形状などの検討を開始した。

具体的な評価方法として、簡易的な落球衝撃試験のような手法であれば、迅速に破断／非破断の物性劣化判断を下せると考えた。そのためには、落下衝撃（面衝撃）の強度と通常強度特性（引張強度、衝撃強度など）との相関を明らかにする必要がある。そこで、適切な部材の形状を検討するため、厚さの異なるプレートを試作する金型の設計・作製に着手した。

金型の設計に際しては、流動解析を実施し、最適な形状を設計した。流動解析のパラメータには、セルロースエステル誘導体に類似した分子構造を持つセルロースアセテートをベースとする射出成形用樹脂材の数値を代入した。図 5-9 に流動解析の結果を示す。板厚 1mm および 2mm のプレート状試験片であれば、残留応力も小さく、問題なく成形できることを確認し、板厚 1mm と 2mm の金型を作製した。図 5-10 に作成した金型の形状を示す。

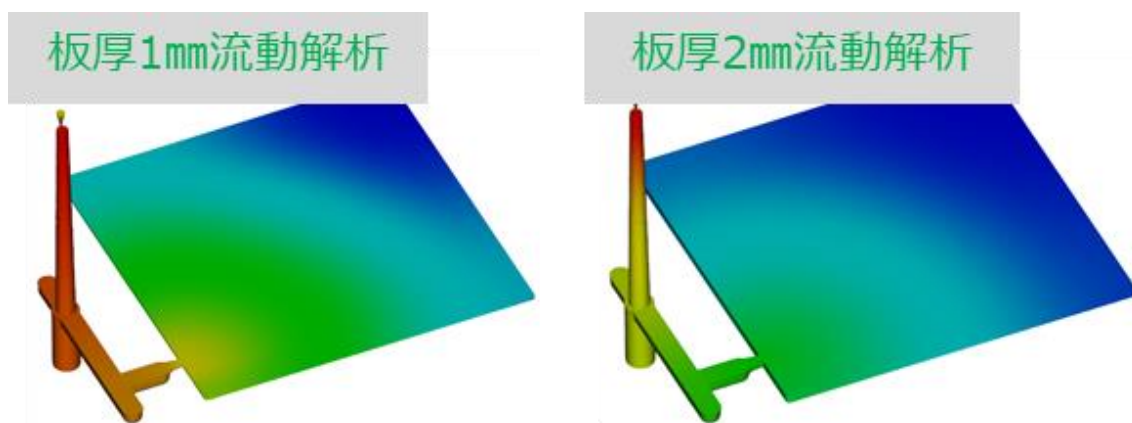


図 5-9 板厚の異なるプレート状試験片の流動解析結果

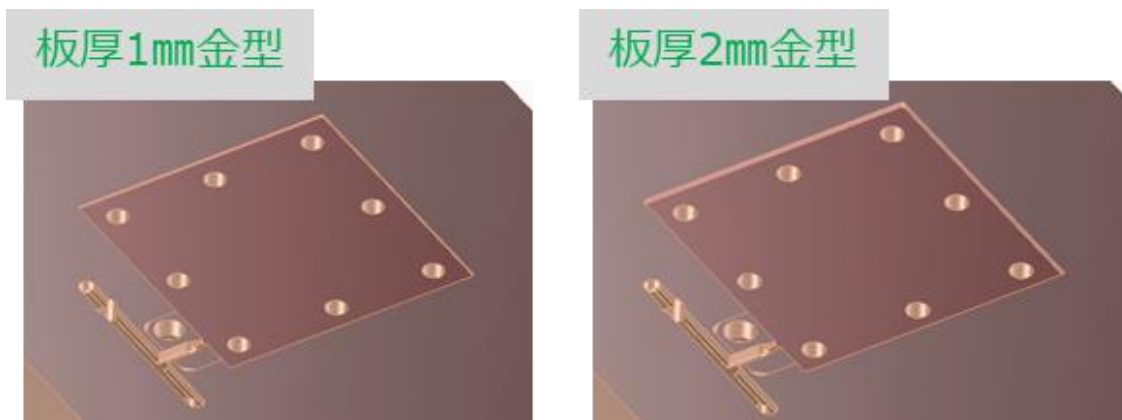


図 5-10 プレート試作用金型の形状（板厚 1mm：左、2mm：右）

次年度は、この試作用金型を用いて、劣化状態や板厚の異なるプレートを試作し、複数の手法で強度特性を評価して劣化状態との相関性の有無を確認していく。

実証内容 6. LCAの検証・評価

本業務では、多糖類系バイオプラスチックの合成処方、側鎖構造が LCA に及ぼす影響を評価する。今年度は、CO₂ 削減効果を算出するための条件設定、および、多糖類バイオプラスチックの合成処方と側鎖エステル基に利用する長鎖成分の LCA 評価を実施した。

6.1. 条件設定

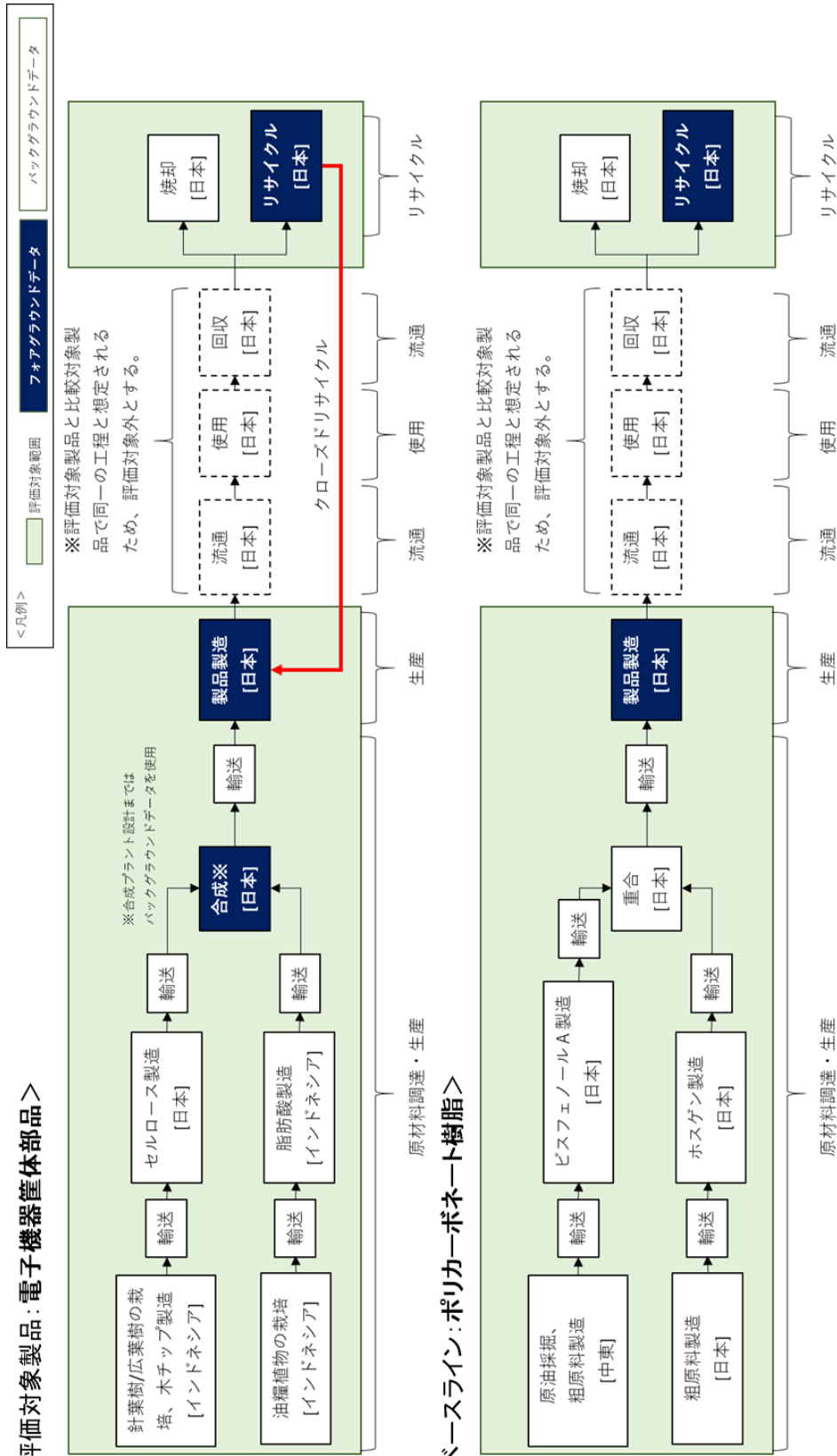
LCA 評価・検証の対象製品、ベースライン、機能単位として、下表のように設定した。

表 6-1 LCA 評価・検証する対象製品、ベースライン、及び機能単位

評価対象製品	電子機器筐体部品
ベースライン	ポリカーボネート樹脂
機能単位	1 台の電子機器（ホームゲートウェイ機器、レンタル販売品）の筐体（約 100g）として 2 年使用し、回収する（化石燃料由来の材料を用いたケースとバイオ由来の材料を用いたケース）。

また、LCA 評価・検証に用いるライフサイクルフロー図と評価範囲として、次頁図 6-1 のように策定した。

<評価対象製品：電子機器筐体部品>



<ベースライン：ポリカーボネート樹脂>

図 6-1 ライフサイクルフロー図と評価範囲

6.2. 多糖類系バイオプラスチックの合成処方 LCA および経済性評価

図 6-1 に示したライフサイクルフロー図のうち、原料採取から素材の合成（重合）までの範囲について、これまでに当研究グループで確立してきた2つの合成処方（酸クロ法、TFAA 法）について LCA 評価を実施した。なお、多糖類系バイオプラスチックの合成において、使用する多糖類はセルロースを選択し、結合する側鎖成分のうち短鎖成分はプロピオン酸、長鎖成分は油脂由来脂肪酸（ステアリン酸）を選択して計算を実施した。

各処方のエネルギー起源 CO₂ 排出量の計算結果を表 6-2 と図 6-2 に示す。それぞれを比較した結果、ベースラインであるポリカーボネート樹脂の 5.67 kg-CO₂/kg に対し、酸クロ法で合成する多糖類系バイオプラスチックは 3.99 kg-CO₂/kg となり、素材 1kg 当たりで比較すると 1.68 kg-CO₂/kg のエネルギー起源 CO₂ 排出量が削減となることが示された。

一方、TFAA 法で合成する多糖類系バイオプラスチックのエネルギー起源 CO₂ 排出量は 41.41 kg-CO₂/kg であり、酸クロ法のおよそ 10 倍であることが判明した。これは、「その他原料」に含まれる、エステル化剤かつ溶剤の役割を担うトリフルオロ酢酸無水物(TFAA)の回収が困難であることに起因している。

表 6-2 多糖類系バイオプラスチックの合成処方 LCA 評価 まとめ

	エネルギー起源 CO ₂ 排出量 [kg-CO ₂ /kg]	CO ₂ 排出量 削減効果 [kg-CO ₂ /kg]
多糖類系バイオプラスチック (酸クロ法)	3.99	1.68
多糖類系バイオプラスチック (TFAA 法)	41.41	-35.74
【ベースライン】 ポリカーボネート樹脂	5.67	—

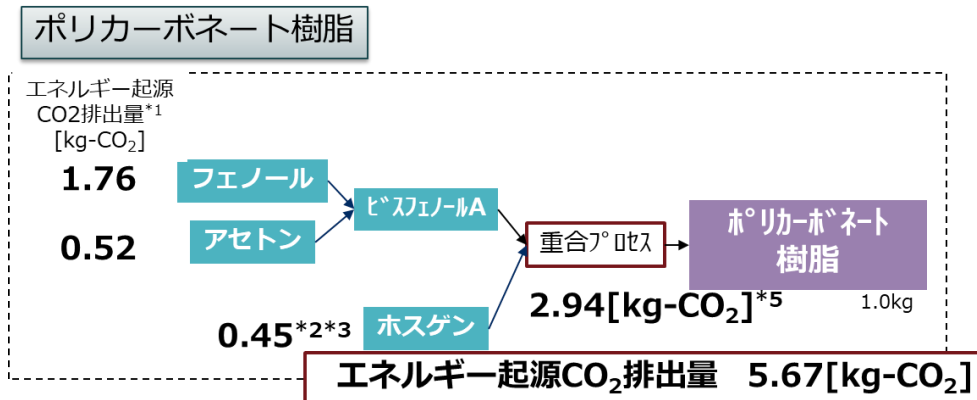
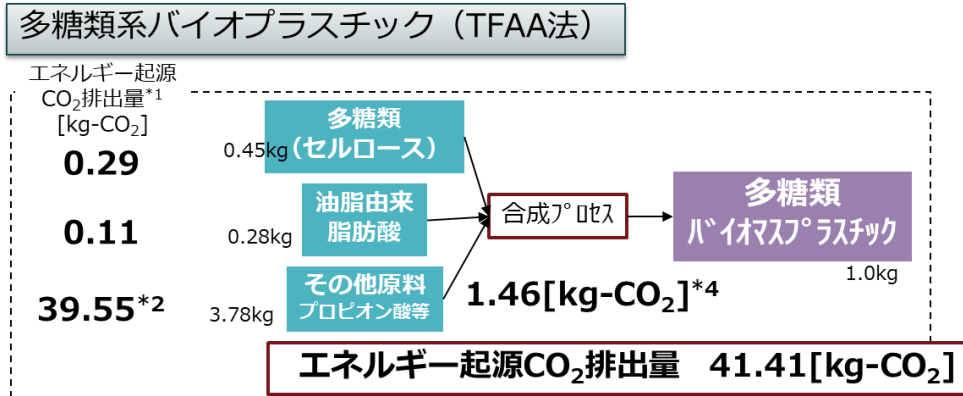
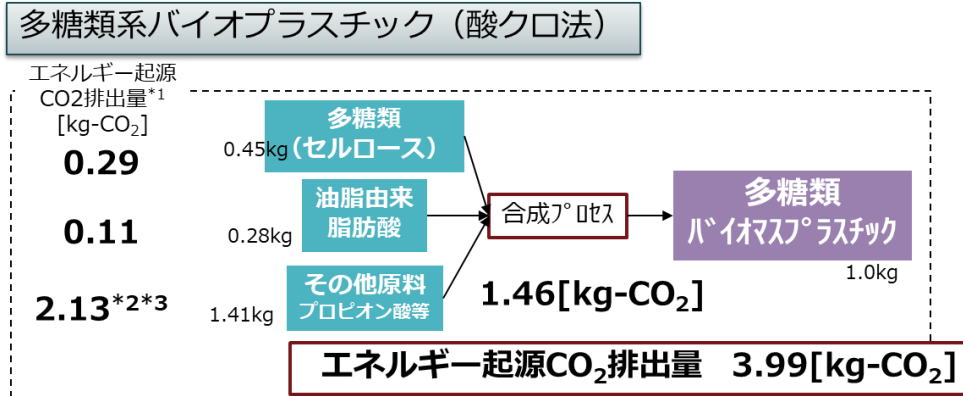


図 6-2 多糖類系バイオプラスチックの合成処方の LCA 評価

*1) 南斉規介 (2018) 産業連関表による環境負荷原単位データブック(3EID), 国立研究開発法人国立環境研究所、および平成 17 年 (2005 年) 産業連関表

列部門別統合品目別細品目別国内生産額表より

*2) 価格情報は、2018年発行 16918の化学商品 化学工業日報社より

*3) カーボンフットプリント制度試行事業 CO₂換算量共通原単位データベース ver. 4.01 (国内データ)より

*4) TFAA法の合成プロセスは酸クロ法と同等として計算

*5) 1999年発行「環境適合設計のためのパソコンのLCA」宮本重幸ほか、J-GLOBAL ID : 200902167971135020より計算

また、各処方方の経済性について下記に述べる。現段階では、各処方方の合成反応および洗浄工程は同レベルと想定されるため、それぞれの処方で投入する原料のコストを基に経済性を評価した。酸クロ法の原料コスト概算を表 6-3 に、TFAA 法の原料コスト概算を表 6-4 に示す。

表 6-3 酸クロ法の原料コスト概算
(合成反応・洗浄工程等のコスト含まず)

	価格 [¥/kg]	バイオプラ 1kg 当たり	
		使用量	原料コスト
セルロース	67.06 ^{*1}	0.45 kg	¥30.18
油脂由来脂肪酸 (塩化物)	500 ^{*2}	0.40 kg	¥200
プロピオン酸 (塩化物)	450 ^{*2}	0.62 kg	¥279
エステル化剤	(塩化物価格に含む)	—	
反応溶媒	1100 ^{*3} (ピリジン)	1.0 kg (蒸留回収)	¥1,100
合計			¥1,609.18

*1) 平成 17 年 (2005 年) 産業連関表 列部門別統合品目別細品目別国内生産額表より

*2) それぞれの酸塩化物のバルク価格見積 (2018 年 11 月 26 日発行) より

*3) 2018 年発行 16918 の化学商品 化学工業日報社より

表 6-4 TFAA 法の原料コスト概算
(合成反応・洗浄工程等のコスト含まず)

	価格 [¥/kg]	バイオプラ 1kg 当たり	
		使用量	原料コスト
セルロース	67.06 ^{*1}	0.45 kg	¥30.18
油脂由来脂肪酸	113.255 ^{*1}	0.28 kg 未反応分回収	¥31.71
プロピオン酸	83 ^{*2}	0.38 kg 未反応分回収	¥31.54
テトラフルオロ 酢酸無水物 (TFAA)	1295 ^{*2}	3.39 kg	¥4,390.05
合計			¥4483.48

*1) 平成 17 年 (2005 年) 産業連関表 列部門別統合品目別細品目別国内生産額表より

*2) 富士フィルム和光純薬の試薬価格比(500ml)を酢酸の価格 (*1 の資料) に乗じて各品目の価格を推定

検討の結果、酸クロ法の原料コスト概算は¥1,609.18、TFAA 法の原料コスト概算は¥4,483.48 となり、LCA と同様、酸クロ法の方がコスト的に有利であることが判明した。

このことから、来年度以降の本実証事業における多糖類系バイオプラスチックの合成処方基本線として検討を進めることとする。ただし、TFAA 法は多糖類への反応性、側鎖構造の制御容易性の観点から酸クロ法より有用であるため、基礎物性の検討については一部活用するとともに、TFAA の回収方法についても検討する。

6.3. 長鎖成分の LCA 評価

次に、多糖類系バイオプラスチックに用いる長鎖成分の製造に関する LCA 評価を実施した。本評価がライフサイクルフロー図の中で占める位置は図 6-3 の赤枠の部分に相当する。今回は、長鎖成分としてこれまでに良好な物性が得られることが判明しているヘキササン酸と油脂由来脂肪酸について比較した。

各種の長鎖成分処方の CO₂ 排出量の計算結果を表 6-5 に示す。なお、それぞれの価格情報については、平成 17 年（2005 年）産業連関表 列部門別統合品目別細品目別国内生産額表より入手した。また、*で示した 2 種類については、富士フィルム和光純薬の試薬価格比(500ml)を酢酸の生産者価格に乗じて各品目の生産者価格を推定した。

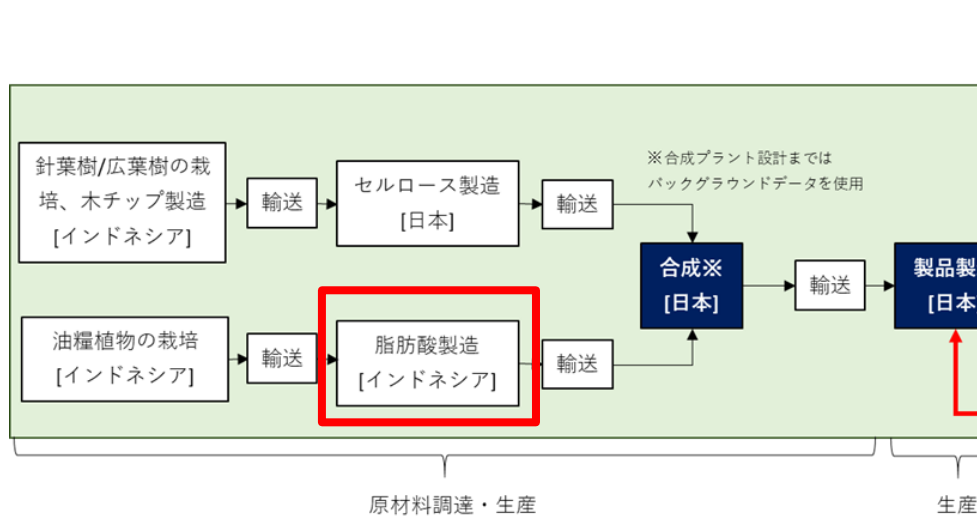


図 6-3 長鎖成分の LCA 評価の該当範囲（赤枠部分）
（図 6-1 抜粋）

それぞれを比較した結果、ヘキサン酸のエネルギー起源 CO₂ 排出量 1.874 kg-CO₂/kg に対し、油脂由来脂肪酸はおよそ 1/5 に相当する 0.397 kg-CO₂/kg であった。このことから、多糖類系バイオプラスチックの側鎖成分としては、LCA の観点からは油脂由来脂肪酸が有利であることが示された。ただし、油脂由来脂肪酸については、原料となる陸上油糧植物の栽培・輸送に関して、多用途との競合や土地利用（熱帯地域における森林伐採）などのリスクが指摘されている。そのため、今後はこれらのリスクの小さい藻類由来脂肪酸の利活用に関しても調査検討していく。

表 6-5 長鎖成分の LCA 評価

長鎖成分 物質名	部門名	品目名	単価 [¥/kg]	エネルギー 起源原単位 [kgCO ₂ /kg]	非エネルギー 起源原単位 [kgCO ₂ /kg]
プロピオン酸	脂肪族 中間物	プロピ オン酸	83 ^{*2}	0.748	0.070
ヘキサン酸	脂肪族 中間物	ヘキサ ン酸	208 ^{*2}	1.874	0.174
油脂由来 脂肪酸	油脂加 工製品	硬化 脂肪酸	113.255	0.397	0.020

6.4. 今後の方針

次年度は、今年度の検討内容をさらに精査し、ライフサイクルフロー全体の LCA 評価を実施する。具体的には、未着手であった製品製造の工程、およびリサイクルの工程について、NEC PF 掛川工場の実設備を活用したフォアグラウンドデータの取得に取り組むほか、多糖類系バイオプラスチックの合

成工程において、次年度から共同実施者に加わる株式会社ユーグレナの協力を得て、より実情に近い数値を取得する。また、長鎖成分についても、藻類由来脂肪酸の利活用について検討する。

3. 学会発表、著書・論文投稿、報道、特許等の実績

<プレスリリース>

- ・ 2019年12月5日 LIXIL プレスリリース
「耐久性・耐水性を備えた多糖類系バイオプラスチックの基礎開発に成功」
<https://newsrelease.lixil.co.jp/news/pdf/2019120501.pdf>

<学会発表・講演会>

- ・ 岩田忠久：生分解性バイオマスプラスチックの高性能化：第29回日本MRS年次大会「N:自己組織化材料とその機能 XVI」、2019年11月27日、横浜市開港記念会館
- ・ 岩田忠久：生分解性バイオマスプラスチックを真剣に考える！；新価値創造展2019、2019年11月29日、東京ビッグサイト南1・2ホール
- ・ 岩田忠久：今、生分解性プラスチックに求められること！－生分解性繊維の観点から－；第19回バイオマス合同交流会、2019年12月3日、木材会館
- ・ 岩田忠久：高性能な生分解性バイオマスプラスチックの開発と海洋での生分解性評価；「国際標準推進と出口戦略シンポジウム」産総研/NEDO/NITE 共催、2019年12月5日、イイノホール
- ・ 田中修吉：セルロース系高機能バイオ素材～資源循環社会の実現に向けた新たな展開～；第8回高機能プラスチック展2020 専門技術セミナー、2019年12月6日、幕張メッセ

- 岩田忠久：未来をになう！生分解性プラスチック；新機能材料展 2020、2019年1月31日、東京ビッグサイト西3・4ホール
- 堀雄貴、榎本有希子、岩田忠久：炭素-炭素二重結合を有する α -1,3-および β -1,3-グルカンエステル誘導体の合成と表面修飾；2019-3 エコマテリアル研究会、2020年3月6日、東京大学弥生講堂
- 深田裕哉、木村聡、岩田忠久：置換基の制御による α -1,3-Glucan エステル誘導体の高機能部材化；2019-3 エコマテリアル研究会、2020年3月6日、東京大学弥生講堂
- 都甲 梓、上地 敬子、水谷 治、木村 聡、岩田 忠久：ニゲランエステル誘導体の合成と物性評価；2019-3 エコマテリアル研究会、2020年3月6日、東京大学弥生講堂

<論文投稿>

- Hongyi Gan, Taizo Kabe, and Tadahisa Iwata: Manufacturing, crystallinity, and tensile property of melt-spun fibers of paramylon esters, *Journal of Fiber Science and Technology*, in press (2020).