

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〉
(光活性化二酸化塩素を用いた機能改質による
PLA ブレンドフィルムの製造) 委託業務
成果報告書

令和2年9月

大阪大学大学院薬学研究科

目次

概要（サマリー）	4
第一章 序論	
1-1 バイオマスプラスチック	6
1-2 業務の目的	7
1-3 解決すべき技術課題	9
1-4 実証事業の内容	10
第二章 ポリ乳酸（PLA）ブレンドフィルムに関する技術開発	
2-1 ポリ乳酸（PLA）の酸化による相溶性付与（（大）大阪大学）	
2-1-1 ポリ乳酸（PLA）ブレンドフィルムに関する技術開発	11
2-1-2 新たな評価系の確立：水の接触角測定による親水性評価	41
2-1-3 新たな評価系の確立：染色によるカルボキシ基量の定量化	43
2-1-4 まとめ	45
2-2 ポリ乳酸（PLA）とポリヒドロキシアルカン酸（PHA）のブレンド（大阪大学、長瀬産業株式会社）	
2-2-1 粉体サンプルの酸化処理	46
2-2-2 粉体 PLA の酸化：条件検討	46
2-2-3 粉体 PHBH の酸化	49
2-2-4 酸化サンプルのブレンド	50
2-2-5 まとめ	50
2-3 プロセス化に向けた条件検討（長瀬産業（株））	
2-3-1 装置に関して	51
2-3-2 二酸化塩素ガスの安全性について	51
2-3-3 まとめ	52
2-4 参考文献	53
第三章 PLA-PHA ブレンド品の評価	
3-1 PLA-PHA ブレンドフィルムの物性評価（セツナン化成（株））	
3-1-1 ブレンドフィルムの引張試験	54
3-1-2 まとめ	55
3-2 PLA ブレンドフィルム作成の有用性評価（長瀬産業（株）、セツナン化成（株））	
3-2-1 消費エネルギー及びコスト試算	56
3-2-2 まとめ	56

第四章 LCA の検証・評価（（大）大阪大学）

<概要>	57
4-1 目的	59
4-2 本調査の範囲	60
4-3 バイオマスプラスチックに関する LCA 調査事例	61
4-3-1 NatureWorks (2005~2015 年)	61
4-3-2 環境省 (2007 年)	68
4-3-3 ユニチカ (2012 年)	69
4-4 バイオマスプラスチックフィルムの LCA 検討	70
4-4-1 対象製品	70
4-4-2 機能単位	71
4-4-3 システム境界	72
4-4-4 シナリオ設定とインベントリデータ	73
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)	78
4-4-6 LCA 試算 (シナリオ 2: GHG 排出量 (CO ₂ uptake を「0」とする))	84
4-4-7 LCA 試算 (シナリオ 3: GHG 排出量 (CO ₂ uptake あり))	87
4-4-8 LCA 試算結果の討論	89
4-5 今後の課題と計画	99
4-6 まとめ	100
4-7 参考文献	101

第五章 PLA ブレンドフィルムに関する原料確保と市場調査（長瀬産業株式会社） 102

概要（サマリー）

本業務では、カーボンニュートラル性を有するバイオマスプラスチックであるポリ乳酸（PLA）やポリヒドロキシアルカン酸（PHA）の利用用途拡大を目指して、これらのブレンドによる物性改善を行う。バイオマスプラスチックの採用は化石資源由来プラの利用と比較して排出 CO₂ 削減に繋がることが期待されているものの、各種物性に劣ることから利用用途が限定されている。最も普及が進んでいる PLA においても固く脆い性質という欠点を有しておりその改善が望まれている。

この様な背景のもと、PLA に対して柔軟なプラスチックである PHA をブレンドすることで靱性を向上させ、透明なブレンドフィルムを作製するとともにその応用用途を見出すことを目的とした。これらは全て完全バイオマスなプラスチックであることからカーボンニュートラル性を維持するとともに、生分解性も期待される。

ブレンドフィルム作製においては、PLA と PHA が相溶化する（混ざる）必要があるが、これらは相溶性に乏しくブレンドが困難である。そのため、二酸化塩素に照射することでプラスチックに酸素官能基を導入する新たな改質法をこれらの樹脂に適用し相溶性の付与を試みた。

得られた改質樹脂を用いて実際にフィルムを作製し、PHA として PHBH を用いた場合酸化改質 PHBH を添加した PLA ブレンドフィルムにおいて引張伸び率の向上を達成した。

一方、新しい改質法およびブレンドフィルム作製法に対する LCA に向けて、原材料である PLA の LCA も検討した。

Summary

In this project, we will improve the physical properties by blending polylactic acid (PLA) and polyhydroxyalkanoic acid (PHA), which are carbon-neutral biomass plastics, with the aim of expanding their applications. The use of biomass plastic is expected to reduce CO₂ emissions compared to the use of plastics derived from fossil resources, but its use is limited due to poor physical properties. Even the most widespread PLA has the disadvantage of being hard and brittle, and its improvement is desired.

Based on this background, we aimed to improve the toughness by blending PHA, a flexible plastic with PLA, to produce a transparent blended film and to find its application. Since these are all biomass plastics, they are expected to maintain their carbon-neutral properties and to be biodegradable.

In preparing a blend film, PLA and PHA need to be compatible (mixed), but they are poorly compatible and difficult to blend. Therefore, a new modification method for introducing oxygen functional groups into plastics by irradiating chlorine dioxide with light was applied to these resins to try to impart compatibility.

A film was actually produced using the obtained modified resin, and when PHBH was used as PHA, an improvement in tensile elongation was achieved in a PLA blend film to which oxidized modified PHBH was added.

On the other hand, the LCA of PLA, which is a raw material, was also studied toward LCA for a new modification method and a blend film production method.

第一章 序論

1-1. バイオマスプラスチック

バイオマスプラスチックは植物などの再生可能資源を原料としているため、数億年の長い年月をかけて地中に蓄えられた化石資源と異なり、大気中の炭酸ガス（CO₂）を自身の成長段階において光合成により吸収している。これにより、使用後燃焼などにより二酸化炭素に戻っても、地球温暖化の原因とされている大気中の温室効果ガスの濃度上昇を来たすことがない、『カーボンニュートラル性』を有している。このようにバイオマスプラスチックの採用が広がれば化石資源由来プラの仕様により算出される二酸化炭素を減少させることができ、今後より一層の普及が期待されている。

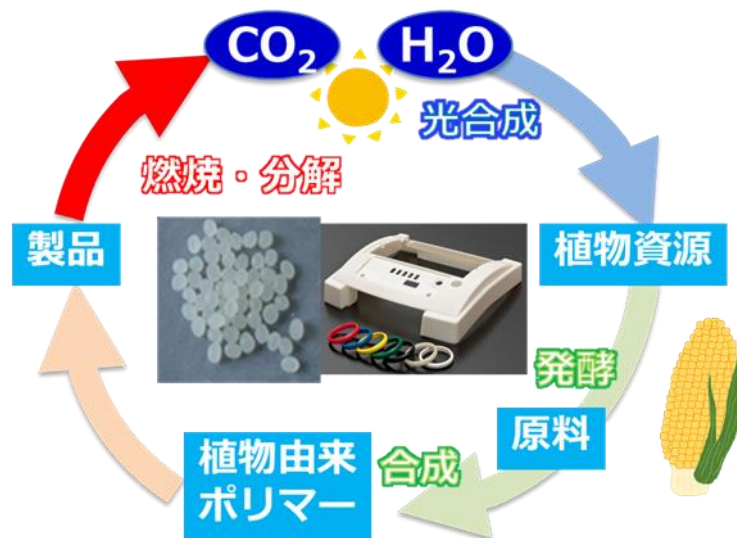


図 1-1. バイオマスプラスチックのカーボンニュートラル特性

また、バイオマスプラスチックの中でもポリ乳酸（PLA）やポリヒドロキシアルカン酸（PHA）は生分解性も有しており、プラスチックとしての機能や物性に加えて、ある一定の条件の下で自然界に豊富に存在する微生物などの働きによって、分解し最終的には二酸化炭素と水にまで分解可能なプラスチックである。そのため、農業用のマルチフィルムや、食物など有機性廃棄物の堆肥化のための収集袋など、微生物分解性の機能を活用できる分野では、環境負荷低減に寄与することからとくに注目されており採用が進んでいる。しかしながら、一般的にバイオマスプラは化石資源由来プラと比較して各種物性に劣るために上述のような限られた用途以外では実用途展開が進んでいないのが現状である。

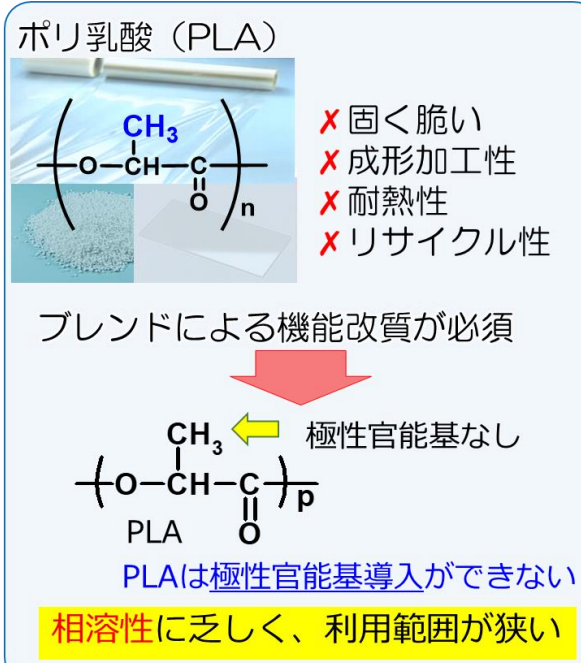
1-2. 業務の目的

ポリ乳酸 (PLA) やポリヒドロキシアルカン酸 (PHA) などのバイオマスプラスチックは、再生可能なバイオマスを原料に製造されることからカーボンニュートラル性を持ち、大気中のCO₂の濃度を上昇させないという特徴がある。そのため、環境への配慮から既存の化石資源由来のプラスチックであるポリプロピレン (PP) やポリエチレン (PE) などの汎用プラスチックをバイオマスプラに置き換えようという研究が古くからなされている。これにより近年では、従来課題とされていた耐久性や、食料との競合といった問題も解決策が示され始めている。しかしながら、国内のバイオマスプラ流通量は全プラスチック量の0.5%程度に留まっているのが現状である。

これは、コスト面の問題だけでなく一般にバイオマスプラは汎用プラに比べ各種物性に劣るためである。現在最も流通しているPLAを例にみても、加工性に難があり固く脆いという性質から扱いにくい材料となっている。単に汎用プラを環境に優しいという点からPLAに置き換えようとしても、耐久性に乏しくリサイクルに不向きであることを考慮すると、むしろ環境負荷を高める結果となりかねない。PLAには生分解性という優れた利点があることから、使用後に廃棄されるワンウェイ用途である包装材や梱包材としての利用に対して期待が持たれるものの、このような用途においても先に示した耐衝撃性や柔軟性の低さという点が実用展開の課題となっている (図1-2)。

このような問題点を解決する目的でPLAの改質の研究も盛んに行われている。PLAの改質としては一般的なプラスチックと同様に共重合やブレンド、成型加工を工夫するなどの手法がとられている。しかし、共重合法では煩雑な合成法となるため元々割高なPLAのコスト (500円/kg程度と汎用プラの3倍前後) をさらに増大させることに繋がる。一方、他樹脂とのブレンド (相溶化) は安価で大量生産に適した効率的な手法である。

ポリ乳酸 (PLA)



- × 固く脆い
- × 成形加工性
- × 耐熱性
- × リサイクル性

ブレンドによる機能改質が必須

極性官能基なし

PLAは極性官能基導入ができない

相溶性に乏しく、利用範囲が狭い

図 1-2. PLA の利用拡大に向けた課題

実際に、他樹脂とのブレンドによる物性改善も報告されているもののPLA自身の疎水性という性質のために実用途レベルでの機能改質、高機能化には未だ制限が多い。また、この時ブレンドする樹脂を化石資源由来プラにしてしまうと、生分解性というメリットを損ねることとなりワンウェイ用途には適さない。

そこで本実証事業では、PLA に代表されるバイオマスプラの相溶性付与を目指した新たな樹脂改質法を開発する。また、この改質により他樹脂として靱性に優れ生分解性バイオマスプラである PHA、バイオマス由来のポリブチレンスクシネート (PBS) 、を添加した完全バイオマス由来の高靱性樹脂を開発し、事業化を目指す。

本業務ではバイオマスプラに実用途に求められるレベルの機能性を付与することを目的とし、下記により、既存プラスチックの置き換えを目指す。

- ・ポリ乳酸 (PLA) への相溶性付与による完全バイオマス PLA ブレンドフィルムを開発すること。
- ・光活性化二酸化塩素を用いた新規酸化法により、PLA の機能改質を行うことで PLA に他樹脂との相溶性を付与すること。
- ・PHA や PBS などの高靱性材料を改質 PLA とブレンドすることで透明性を維持したままで靱性に優れた完全バイオマスプラスチックフィルムを作製すること。

1-3. 解決すべき技術課題

本実証事業で解決を目指す技術課題はPLAに対する他樹脂との相溶性の付与、またそれによるPLAの物性改善・高機能化である。

各種物性で汎用プラに劣るPLAは、適切な処理による物性改善が必要となる。またPLAは生分解性プラに分類されるものの、その生分解性は必ずしも高くないという課題も残されている。実際にPLAが生分解されるには、60℃以上の加熱条件でのコンポスト処理が必要とされる。近年大きな問題となっている海洋マイクロプラスチック対策を目的として、生分解性プラの適用が検討されているものの、海洋での生分解という意味では、PLA単独では汎用プラに対するメリットが無いのが現状である。

そのような背景のもと、本実証事業ではPLAと他樹脂とブレンドすることによる物性改善、生分解性の向上といったPLAの高機能化を実現する。ここで、樹脂のブレンドにおいて、一般にプラスチックは疎水性であるために高極性の樹脂との相溶性に乏しく、適切な相溶化剤の添加や樹脂改質が必要となる。実際に、汎用プラであるポリプロピレン（PP）を例にとると無水マレイン酸で変性したPP（マレイン酸変性PP）を相溶化剤として用いることで多様な樹脂とのブレンドが達成されている。しかしながら、バイオマスプラにおいては、その利点を維持するためには相溶化剤自身もバイオマスであることが求められる。一方、改質処理においてはバイオマス由来であるがために化学的な処理による官能基導入、すなわち相溶性の付与が困難な材料となっている。PLAと他樹脂をブレンドするには、安価で簡便な新たな樹脂改質法が必要となる。

1-4. 実証事業の内容

PLAの相溶性の向上のための改質技術として、本実証事業では我々のグループで開発した新規光酸化技術を適用する。この光酸化技術は、安価で低毒性の二酸化塩素ラジカル ($\text{ClO}_2\cdot$) への光照射により発生する活性種を用いた新規な処理法であり、これまでにポリプロピレン (PP) の酸化による酸素官能基導入に成功している (特願 2018-06676)。また、PLAの酸化も既に達成しており、酸素官能基の増大と親水性の向上を確認している。ここで導入される酸素官能基は、ヒドロキシ基 (-OH) やカルボキシ基 (-COOH) などの極性官能基であり、同様の極性基を持つ樹脂との相溶性の向上が期待される (図1-3)。

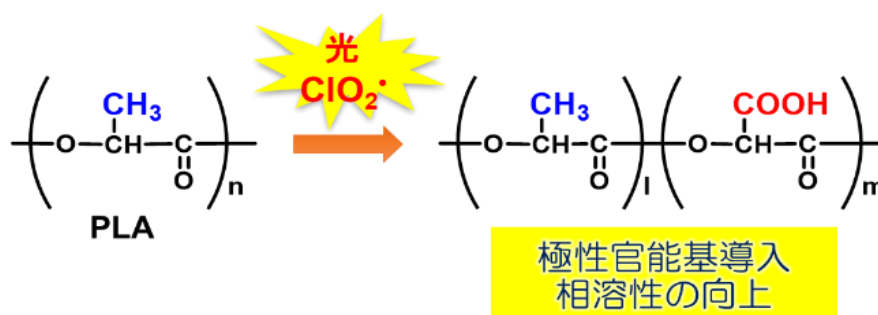


図 1-3. PLA の二酸化塩素光酸化による極性官能基導入

本事業では、PLAの新規光酸化による極性基導入、および酸化PLAのPHAやPBSとの相溶化による高機能化を目指す。具体的な用途として、高韌性で透明性に優れた包装用フィルム、ブリスターパックを開発する。

第二章 ポリ乳酸 (PLA) ブレンドフィルムに関する技術開発

2-1. ポリ乳酸 (PLA) の酸化による相溶性付与 ((大) 大阪大学)

PLA ブレンドフィルム作製の技術開発を行うため、光活性化二酸化塩素による酸化処理の最適化に向けての検討を行った。また、適切な酸化度を評価するため、表面元素存在量および化学結合状態について X 線光電子分光法 (XPS) による分析を行った。

まず、ポリ乳酸 (PLA) の二酸化塩素光酸化を行うとともに、X 線光電子分光法 (XPS) を用いて導入酸素官能基の同定と定量を行うことで酸化度を算出した。

【PLA フィルム作製】

PLA ペレット (Nature Works 社製 2003D) 3 g を 170 °C、10 MPa の条件で 10 分間ヒートプレスを行い、10cm 角、膜厚 200 μm の PLA フィルムを作製した。

【酸化操作】

反応容器として、中央に凹みを有する角型シャーレを用い、その外周部に酸性 NaClO_2 水溶液を入れた。酸性 NaClO_2 水溶液は、 H_2O (7 mL)、 NaClO_2 (100 mg)、および 35% HCl aq. (100 μL) を混合した水溶液を用いた (図 2-1)。シャーレの凹み部位に PLA

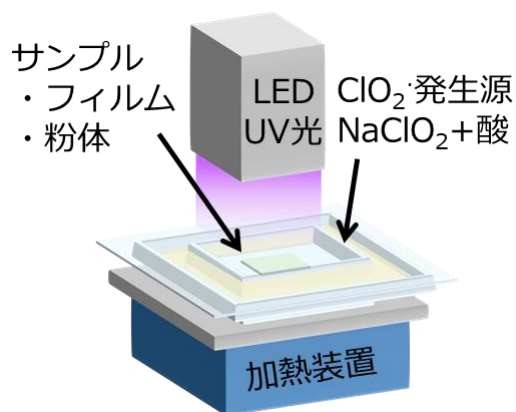


図 2-1. 反応装置図

(100 mm×100 mm) フィルムを入れ、必要に応じて PLA フィルムに加熱を行いつつ酸化処理を行った。酸化処理は前記蓋の上方から、波長 365 nm の LED ランプを光源として 20 mW/cm^2 の光量で所定時間光照射することで達成された。その光照射により発生した二酸化塩素ラジカルを、前記 PLA フィルムの表面と反応させて表面処理した。反応終了後、前記 PLA フィルムを精製水で洗浄し、減圧下で一晩乾燥した。

【XPS 測定】

－装置

島津 社製 Kratos Ultra 2 走査型 X 線光電子分光装置

測定条件：X 線源 Al K α (Wide: 75 W, Narrow: 150 W)

分析領域 0.4×0.4 mm² (200 μ m プローブを使用)

－操作

酸化前後の PLA フィルムの表面元素組成および官能基分布について XPS により評価を行った。表 2-1 のように未処理サンプルに比べ室温、5 分間酸化処理を行った場合に炭素原子量比の減少と酸素原子量比の増加が見られ、酸素官能基が導入されたことが示唆された。反応条件を種々検討した所、反応時間の延長よりも反応温度が導入酸素量に影響することが明らかとなった。また、本酸化処理により微量の塩素も導入されていた。

表 2-1. PLA フィルムの酸化処理前後の表面元素組成比

	反応条件		元素比率		
	時間 (分)	温度 (°C)	酸素	炭素	酸素/炭素
1	0	25	32.5	67.5	0.48
2	5	25	34.4	64.6	0.53
3	10	25	35.3	63.9	0.55
4	30	25	37.1	60.7	0.61
5	10	60	39.5	60.2	0.66

一方、C1s Narrow スペクトル測定による導入官能基の同定を試みたところ、図 2-2 のように C-H に由来する 285 eV のピークの減少とともに、C-O 結合および COO 結合に由来する 287 eV、289 eV 付近のピークが増大していた。このことから、本光酸化処理により PLA 樹脂中の C-H 結合が切断され酸素原子が挿入されたことにより、ヒドロキシ基やカルボキシ基などに帰属される酸素官能基が導入されたものと考えられる。この導入官能基量についても反応条件を変えて詳細に検討を行った (表 2-2)。

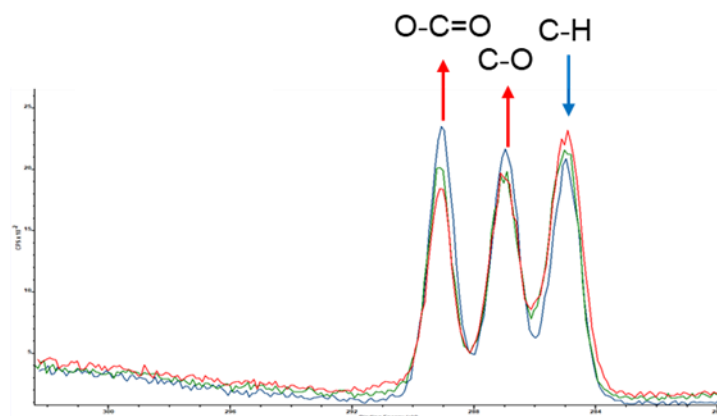


図 2-2. C1s スペクトル測定

酸化時間の延長や酸化温度の昇温などにより、C-C/C-H 結合に由来するピークの減少と C-O 結合や COO 結合に由来するピークが増大する結果となった。

表 2-2. PLA フィルムの酸化処理前後の表面官能基比

反応条件		官能基		
時間 (分)	温度 (°C)	C-H	C-O	COO
0	25	41.9	28.7	25.9
5	25	39.3	30.7	29.2
10	25	38.1	32.0	30.0
10	60	35.6	33.9	32.5

次に、ポリヒドロキシアルカン酸 (PHA) としてカネカ社の PHBH (ポリヒドロキシ酪酸[3HB] /ヒドロキシヘキサ酸共重合体 [3HH]、3HB : 3HH = 8 : 1) を選択し、PLA と同様に酸化を行った。結果を表 2-3, 2-4 にまとめる。

表 2-3. PHBH フィルムの酸化処理前後の表面元素組成比

反応条件			元素比率		
	時間 (分)	温度 (°C)	酸素	炭素	酸素/炭素
1	0	25	28.5	71.6	0.40
2	5	25	31.0	66.8	0.46
3	10	25	32.5	65.9	0.49
4	30	25	33.8	62.8	0.54
5	10	60	34.7	61.0	0.57

表 2-4. PHBH フィルムの酸化処理前後の表面官能基比

反応条件		官能基		
時間 (分)	温度 (°C)	C-H	C-O	COO
0	25	62.9	18.8	18.3
5	25	55.8	22.5	21.6
10	25	53.7	22.9	23.5
10	60	51.6	24.0	24.4

PHBH は側鎖アルキル基を有するため PLA と比較して炭素比が高い。PHBH の場合も酸化時間に応じて酸素原子量比の増加が見られるとともに、C-O 結合や COO 結

合などの酸素官能基の増大が確認され同様に酸化が進行することがわかった。

【化学修飾 XPS 測定】

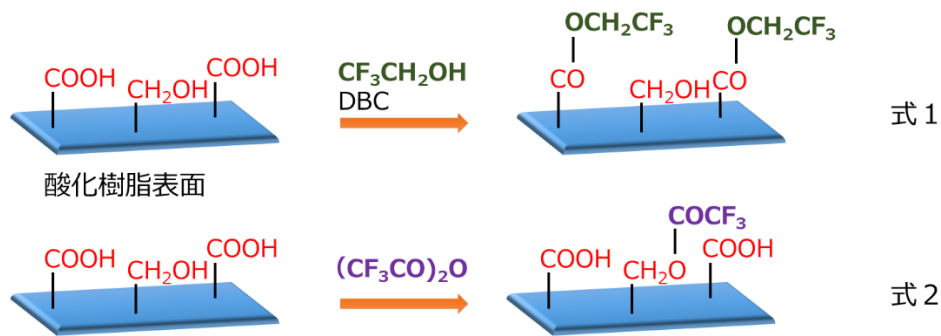
ここまで、PLA と PHBH に対して二酸化塩素光酸化を行いその導入酸素量、酸素官能基量を XPS により算出した。しかし、XPS 測定ではエーテル結合 (C-O-C) とヒドロキシ基 (C-OH) およびエステル結合 (COOC) とカルボキシ基 (COOH) のそれぞれの違いを同定することはできない。そのため、さらに詳細な構造解析を目的として化学修飾法による官能基種の同定と定量化を試みることにした。なお本業務の実施にあたって、環境省の承諾のもと、株式会社 UBE 科学分析センターに再委任し、その結果を下記にまとめる。

ここでは酸素官能基を有しないポリプロピレン (PP) を比較材料として、ポリ乳酸 (PLA) とともに検討することとした。酸化処理を行った PP と PLA の表面官能基について調べるため、気相化学修飾法および X 線光電子分光法 (XPS) を用いて分析を行った。試料は酸化処理を行った PP と PLA (詳細下記) の計 6 試料で、試料表面のカルボキシル基と水酸基に注目して測定を行った。

—試料調製

未酸化および酸化処理を行った PP と PLA 計 6 試料 [①PP-Ref、②PP-oxA (25°C、10 分)、③PP-oxB (60°C、10 分)、④PLA-Ref、⑤PLA-oxA (25°C、10 分)、⑥PLA-oxB (60°C、10 分)] を用意した。

修飾前測定をケース固定試料で行い、気相化学修飾処理を貼り合わせ試料で行った。カルボキシ基 (COOH) の気相化学修飾 (以下 COOH 修飾) にはトリフルオロエタノール (TFE)、ピリジン、*N,N'*-ジ-*tert*-ブチルカルボジイミド (DBC) を用い (式 1)、水酸基 (C-OH) の気相化学修飾 (以下 OH 修飾) にはトリフルオロ酢酸無水物 (TFAA) を用いた (式 2)。



修飾前後とも試料は Mo マスクで試料台に固定し、XPS 装置内に導入した。

一測定手法と解析手法

試料の定性分析（ワイドスペクトル）後、状態分析（ナローズペクトル）を 10 回行った。状態分析のために、スペクトルの横軸は C1s スペクトルの主ピークを炭化水素（C-H/C-C）の状態（284.6 eV）として補正し、各状態の同定にはアルバック・ファイ社製のハンドブックを参照した。状態分析で得られたピーク面積からアルバック・ファイ社提供の感度係数を利用して表面原子濃度の推定を行い、10 回分の平均と標準偏差を算出した。F の濃度は F1s スペクトルの F-C 成分（689 eV 付近）のみを用いて算出した。測定中に F 濃度の減少が確認されたため、F 濃度の減少傾向を基に F 濃度を推定し、以下の式（1）、（2）を利用して官能基量の評価を行った。

$$\text{カルボキシル基量} = \frac{\text{F 濃度} / 3}{100\% - \text{F 濃度} \times 5 / 3} \quad \dots (1)$$

$$\text{水酸基量} = \frac{\text{F 濃度} / 3}{100\% - \text{F 濃度} \times 6 / 3} \quad \dots (2)$$

一装置

PHI 社製 Quantum-2000 走査型 X 線光電子分光装置

測定条件：X 線源 Al K α (1486.6 eV、30 W、モノクロ)

分析領域 1.0×0.4 mm² (200 μ m プローブを使用)

—結果

試料①PP-Ref

修飾前後の試料表面の定性分析結果を図 2-3 に示す。何れの試料も C、O、Si が検出され、その他 N、F、Na、S、Cl が検出されていることが分かる。修飾前後の状態分析結果を図 2-4 ~ 図 2-5 に示し、同図中に推察される元素の結合状態を記載する。各元素のピーク面積より見積もられる表面原子濃度を表 2-5 に示し、元素毎の結合状態のまとめを表 2-6 に示す。F 濃度は OH 修飾が 1.6% であり、COOH 修飾は検出されていないことが分かる。

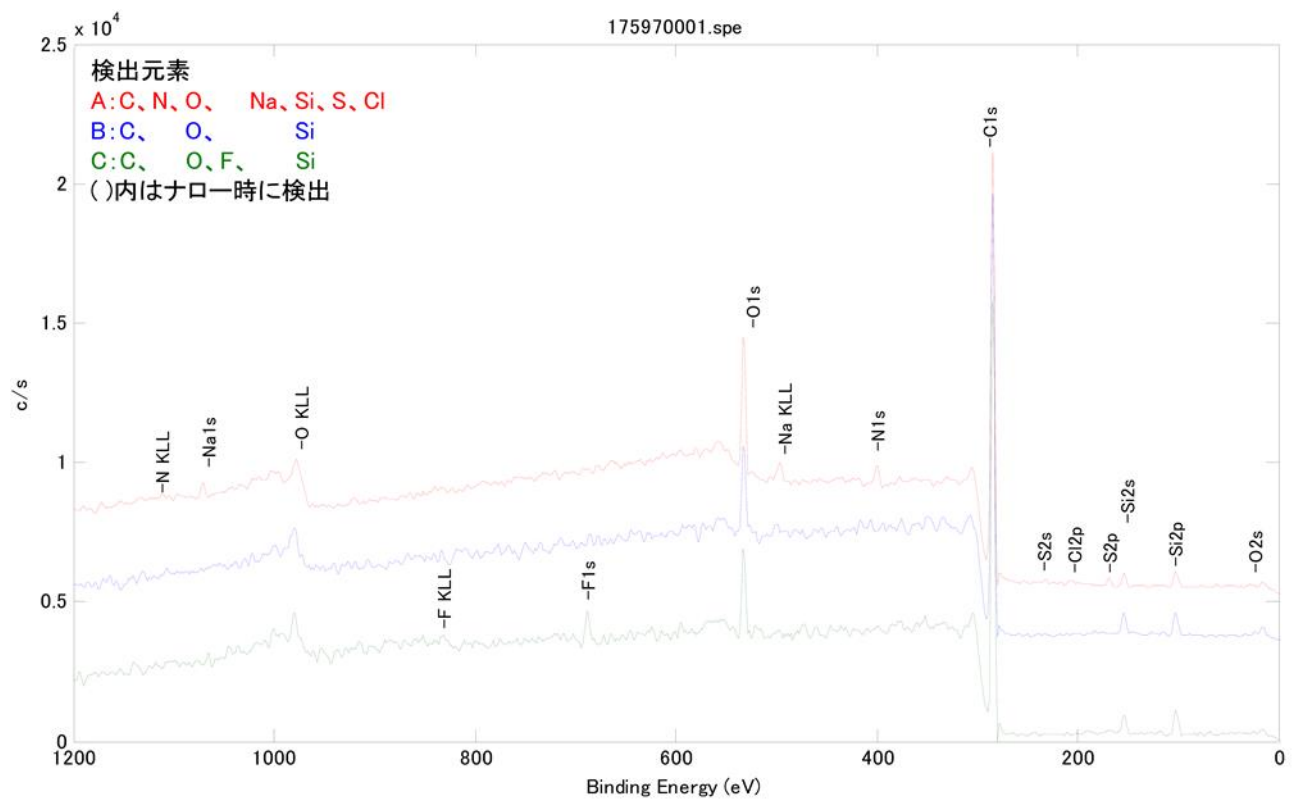


図 2-3. 未処理 PP サンプルの Wide スペクトル：化学修飾処理前後の定性分析

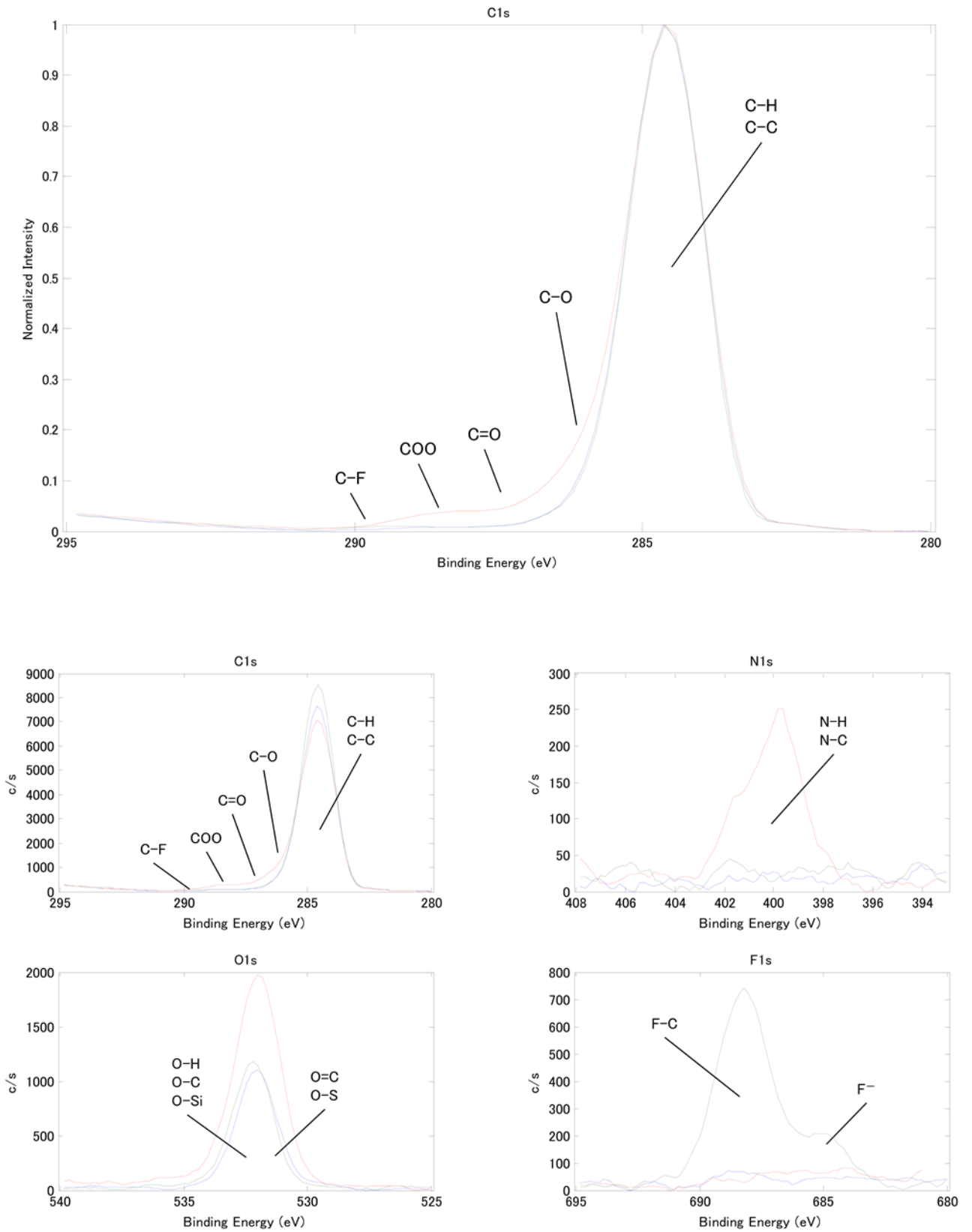


図 2-4. 未処理 PP サンプルの Narrow スペクトル：化学修飾処理前後の状態分析

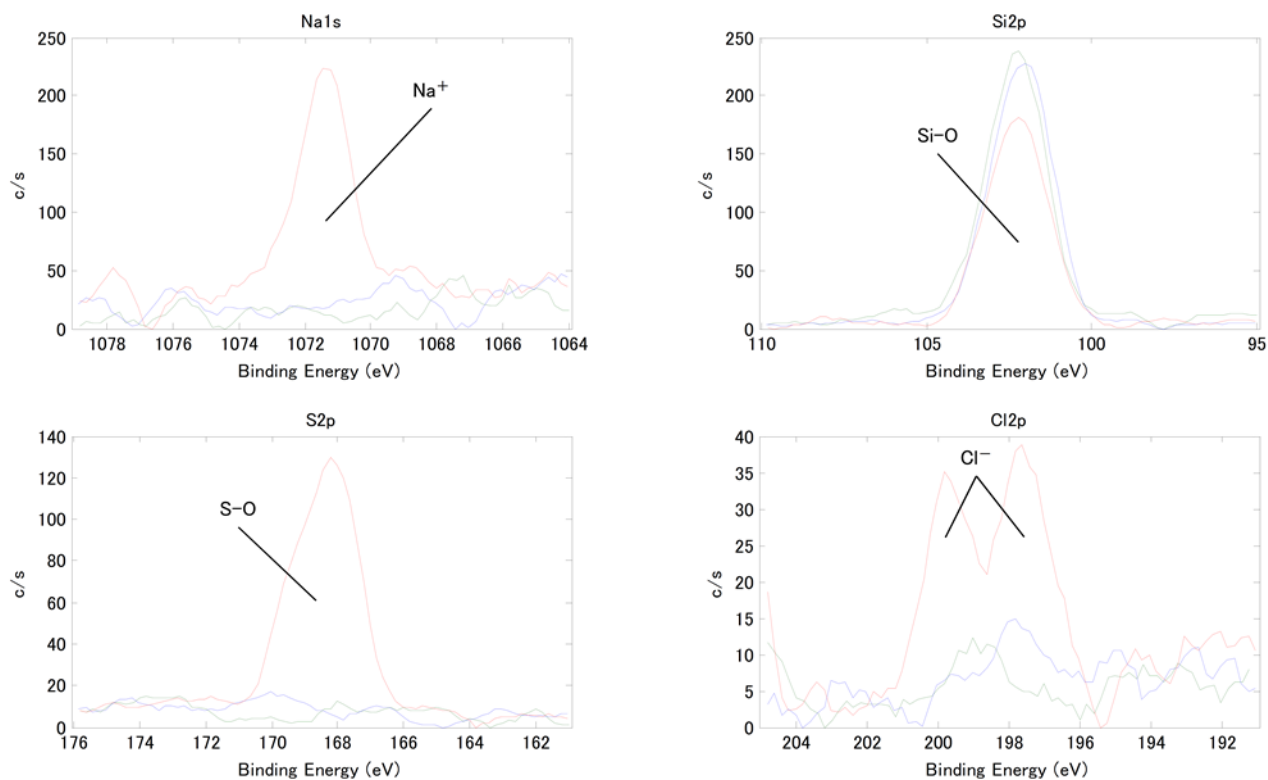


図 2-5. 未処理 PP サンプルの Narrow スペクトル 2 : 化学修飾処理前後の状態分析

表 2-5. 試料①PP-Ref の表面原子濃度 (atomic%)

試料の表面状態	C	N	O	F	Na	Si	S	Cl
修飾前	82.6 (0.9)	2.5 (0.6)	11.5 (0.3)	-	0.6 (0.1)	1.9 (0.2)	0.7 (0.1)	0.2 (0.1)
COOH 修飾	90.6 (0.8)	-	6.7 (0.6)		-	2.7 (0.4)	-	-
OH 修飾 ^{A)}	89.7 (1.0)		6.3 (0.7)	1.6 (0.3)	-	2.4 (0.2)	-	-

※表中の数字は平均 (標準偏差)

^{A)} アミノ基 (NH₂) やエポキシ基等の情報を含む

表 2-6. 試料①PP-Ref より検出された元素の結合状態

元素	結合状態
C	C-H/C-C、C-O、C=O、 COO、C-F（試薬由来）を検出
N	N-H/N-C を検出（修飾前）
O	O-H/O-C、O=C、O-Si、 O-S（修飾前）を検出
F	F-C（試薬由来）を検出
Na	Na ⁺ を検出（修飾前）
Si	Si-O を検出
S	S-O を検出（修飾前）
Cl	Cl ⁻ を検出（修飾前）

試料②PP-oxA

修飾前後の試料表面の定性分析結果を図 2-6 に示す。何れの試料も C、O、Si、Cl が検出され、その他 N、F が検出されていることが分かる。修飾前後の状態分析結果を図 2-7～図 2-8 に示し、同図中に推察される元素の結合状態を記載する。各元素のピーク面積より見積もられる表面原子濃度を表 2-7 に示し、元素毎の結合状態のまとめを表 2-8 に示す。F 濃度は COOH 修飾が 3.9% であり、OH 修飾が 3.5% である。

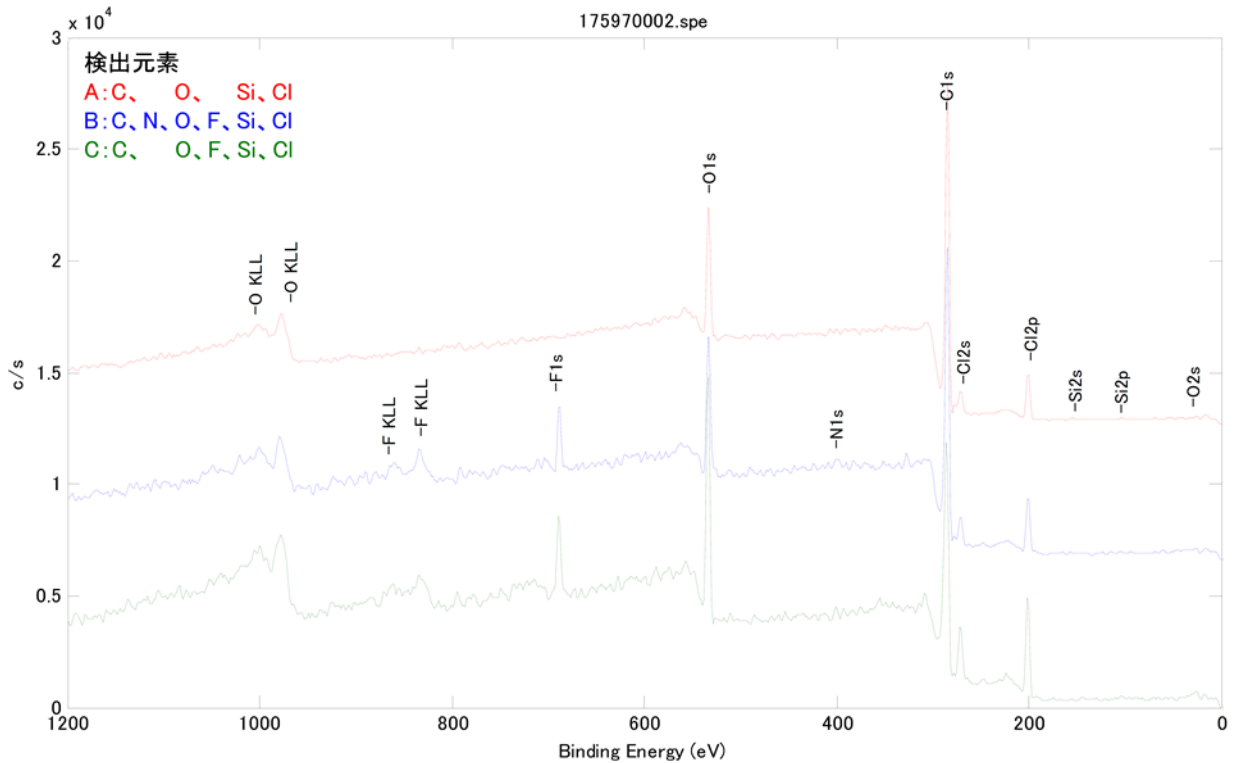


図 2-6. 酸化 PP の Wide スペクトル：化学処理前後の定性分析

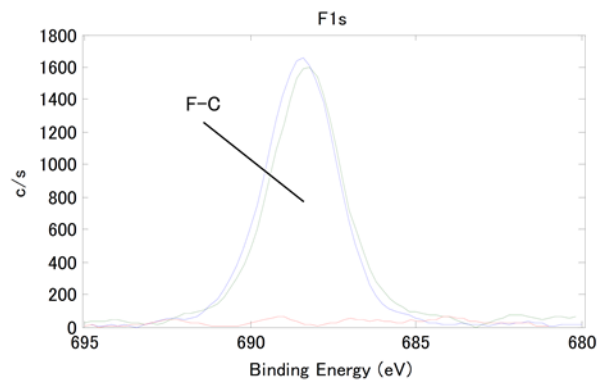
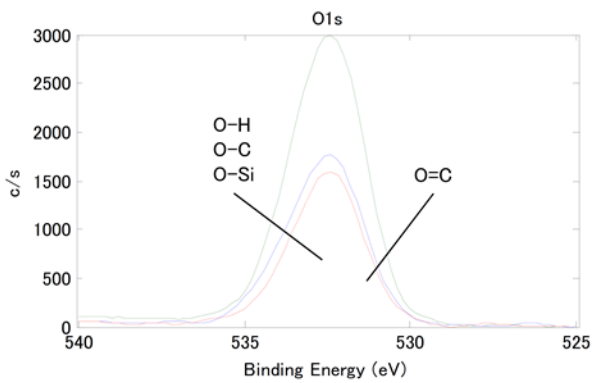
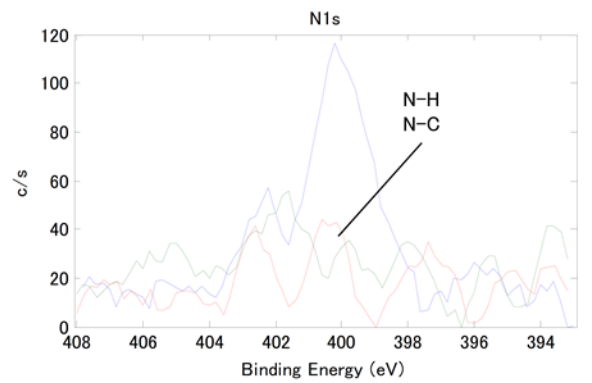
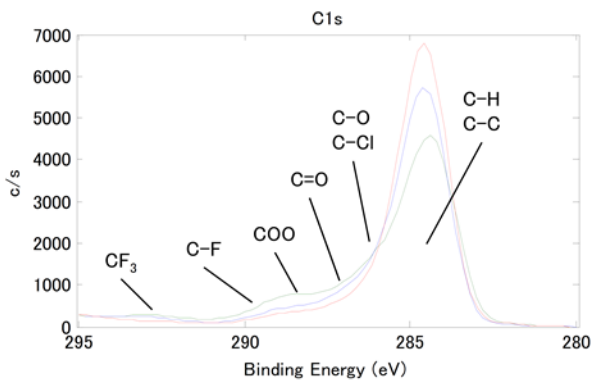
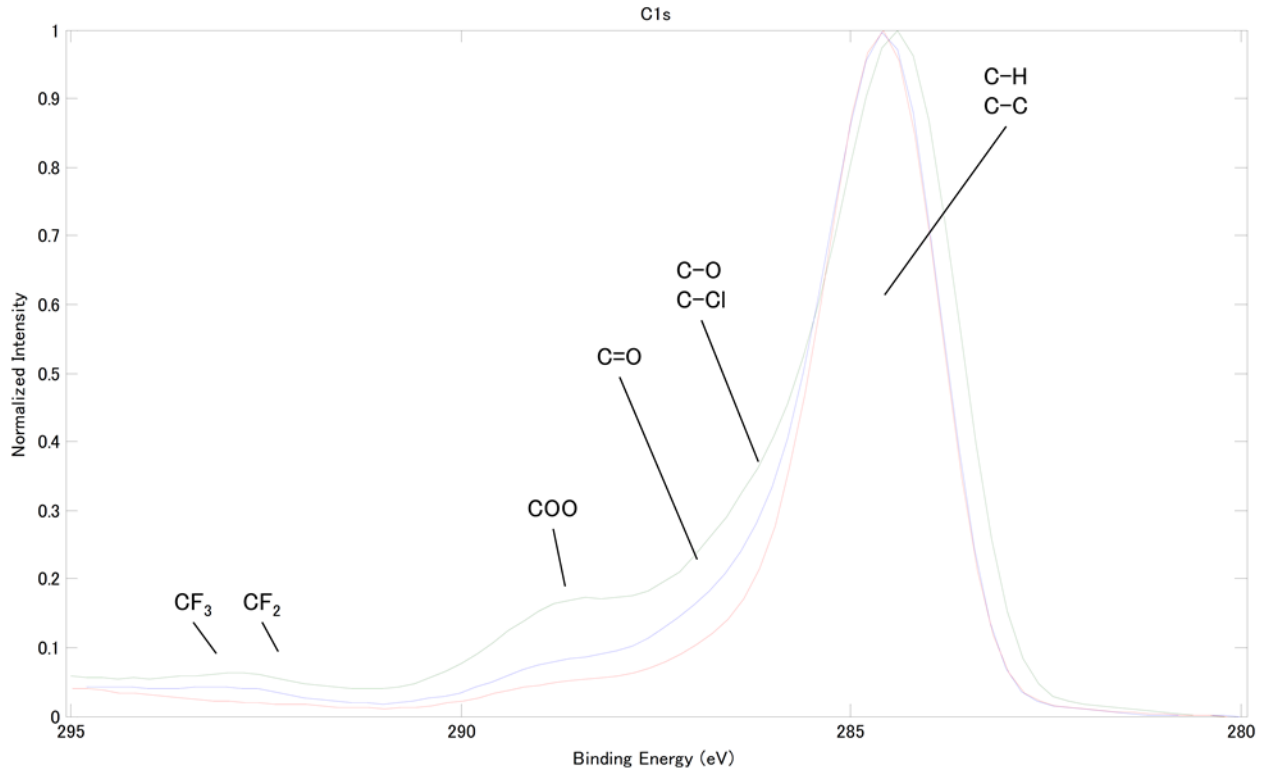


図 2-7. 酸化 PP サンプルの Narrow スペクトル：化学修飾処理前後の状態分析

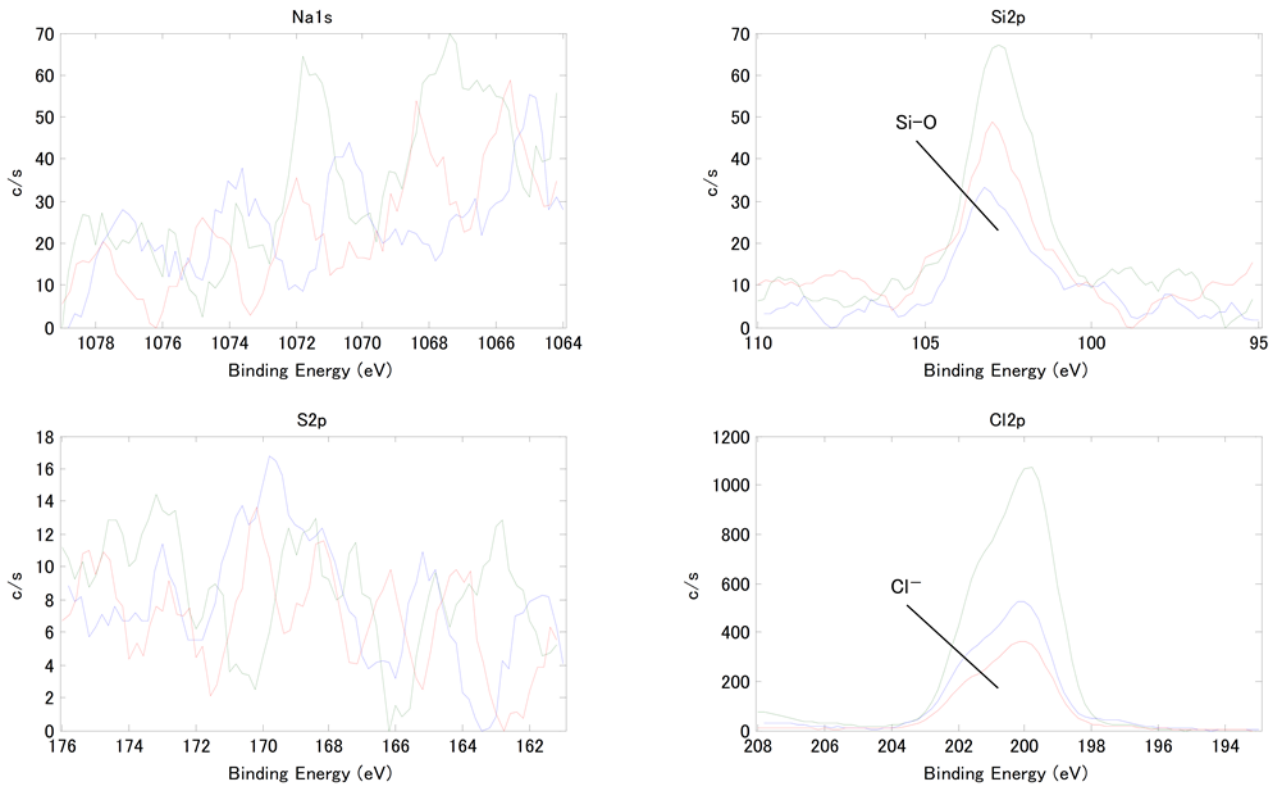


図 2-8. 酸化 PP サンプルの Narrow スペクトル 2 : 化学修飾処理前後の状態分析

表 2-7. 試料②PP-oxA の表面原子濃度 (atomic%)

試料の表面状態	C	N	O	F	Na	Si	S	Cl
修飾前	87.1 (1.6)	-	10.6 (1.1)	-	-	0.5 (0.2)	-	1.8 (0.4)
COOH 修飾	79.8 (2.3)	0.9 (0.2)	12.5 (1.1)	3.9 (0.7)		0.4 (0.1)		2.6 (0.5)
OH 修飾 ^{A)}	71.2 (3.7)	-	19.6 (1.8)	3.5 (1.0)		0.6 (0.2)		5.0 (1.0)

※表中の数字は平均値 (標準偏差)

^{A)} アミノ基 (NH や NH₂)、エポキシ基等の情報を含む

表 2-8. 試料②PP-oxA より検出された元素の結合状態

元素	結合状態
C	C-H/C-C、C-O/C-Cl、C=O、 COO、C-F（試薬由来）を検出
N	N-H/N-C を検出（COOH 修飾）
O	O-H/O-C、O=C、O-Si を検出
F	F-C（試薬由来）を検出
Na	未検出
Si	Si-O を検出
S	未検出
Cl	Cl ⁻ を検出

試料③PP-oxB

修飾前後の試料表面の定性分析結果を図 2-9 に示す。何れの試料も C、O、Cl が検出され、その他 F、Si が検出されていることが分かる。修飾前後の状態分析結果を図 2-10～図 2-11 に示し、同図中に推察される元素の結合状態を記載する。各元素のピーク面積より見積もられる表面原子濃度を表 2-9 に示し、元素毎の結合状態のまとめを表 2-10 に示す。F 濃度は COOH 修飾が 2.7% であり、OH 修飾が 3.8% である。

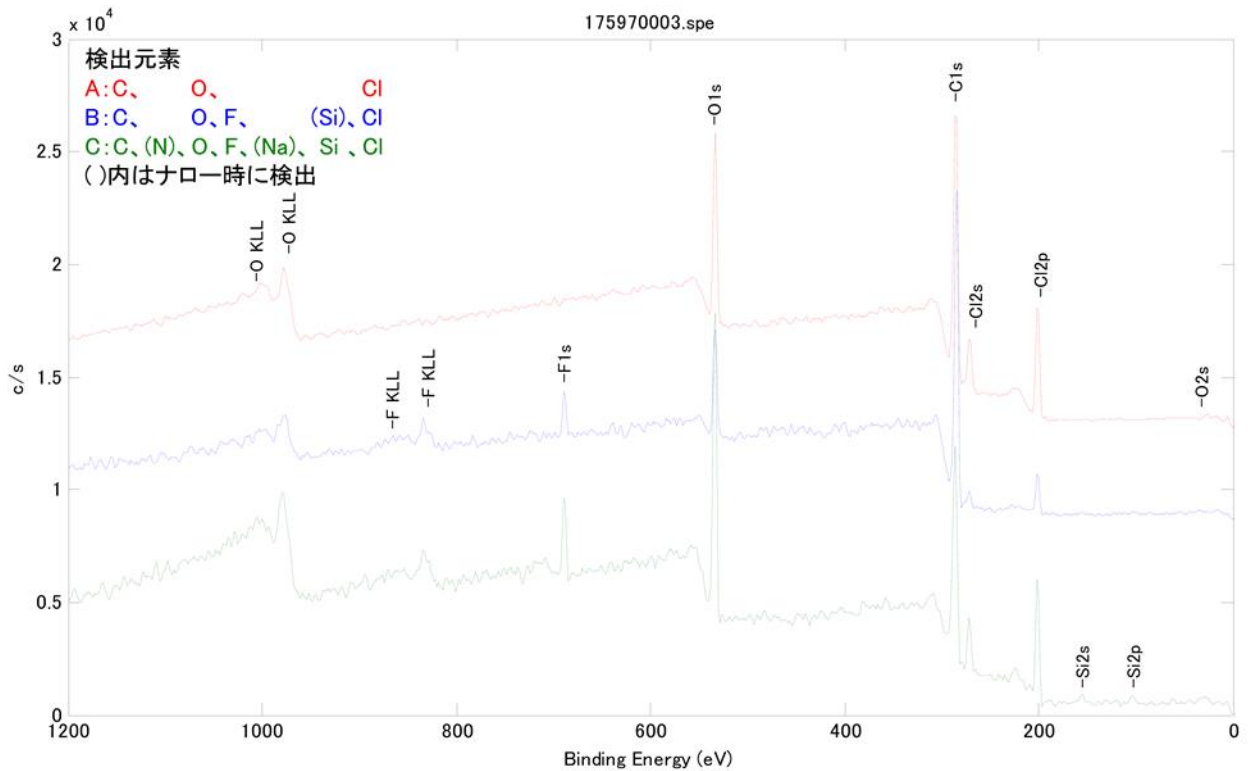


図 2-9. 酸化処理 PP サンプルの Wide スペクトル：化学修飾処理前後の定性分析

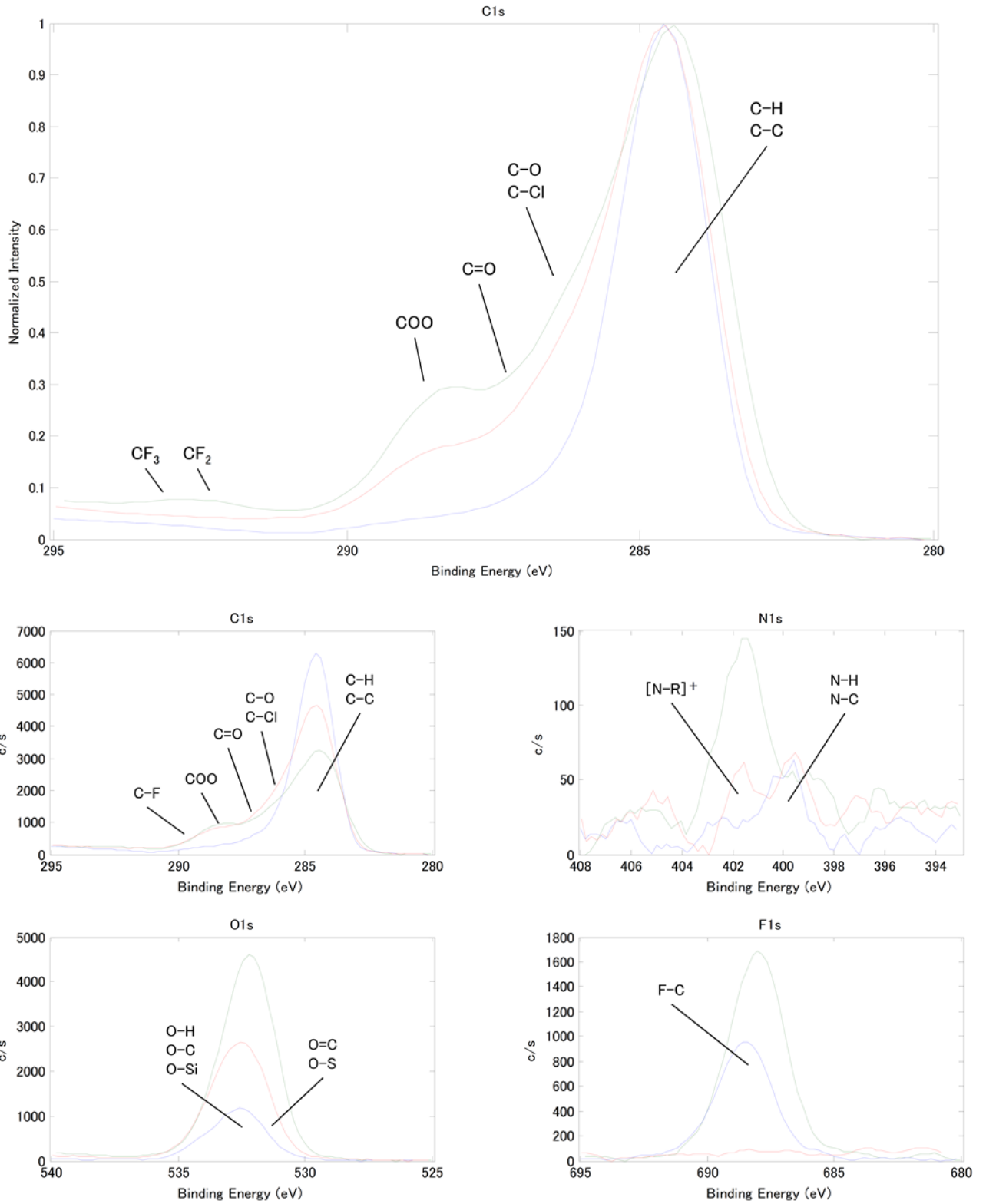


図 2-10. 酸化処理 PP サンプルの Narrow スペクトル：化学修飾処理前後の状態分析

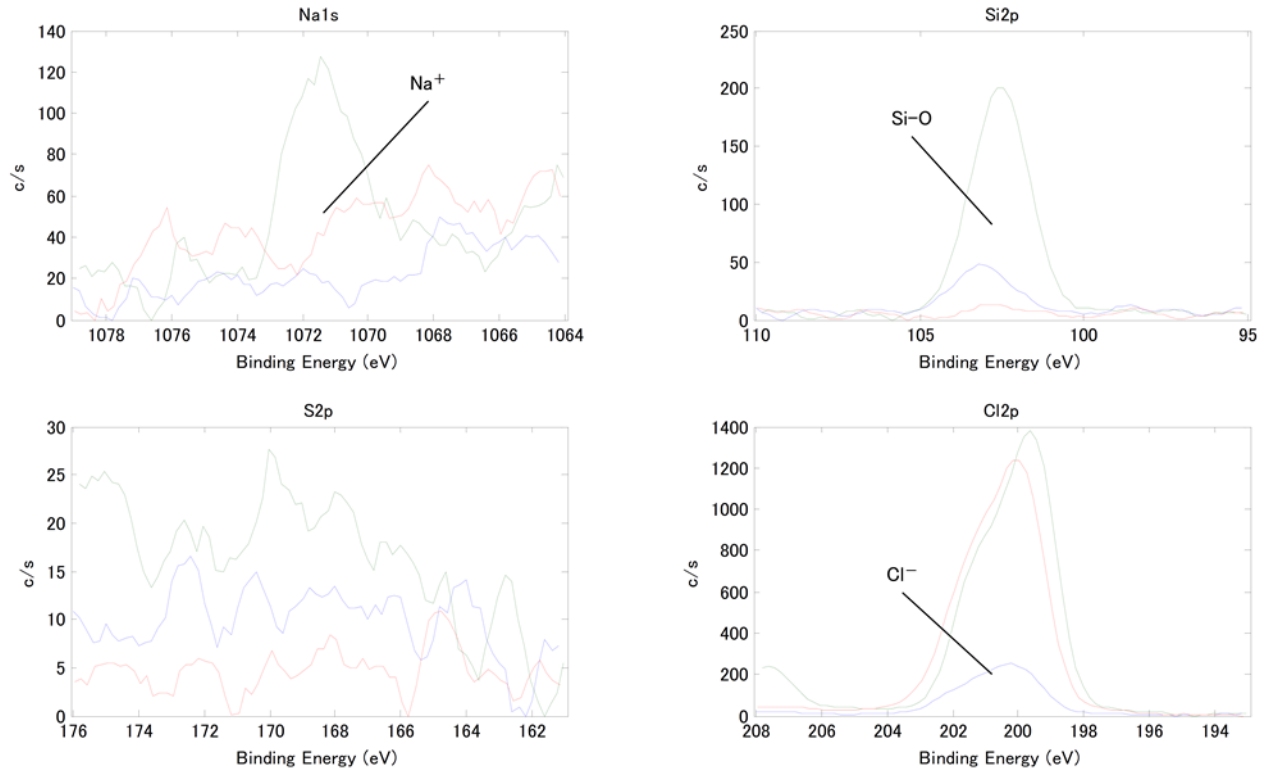


図 2-11. 酸化処理 PP サンプルの Narrow スペクトル：化学修飾処理前後の状態分析

表 2-9. 試料③PP-oxB の表面原子濃度 (atomic%)

試料の表面状態	C	N	O	F	Na	Si	S	Cl
修飾前	76.1 (1.3)	-	17.8 (0.8)	-	-	-	-	6.1 (0.7)
COOH 修飾	86.8 (2.3)	-	8.6 (1.1)	2.7 (0.7)	-	0.5 (0.1)	-	1.4 (0.5)
OH 修飾 ^{A)}	59.2 (2.4)	1.1 (0.3)	27.7 (0.7)	3.8 (1.0)	0.4 (0.2)	1.7 (0.2)	-	6.0 (0.7)

※表中の数字は平均値 (標準偏差)

A) アミノ基 (NH や NH₂)、エポキシ基等の情報を含む

表 2-10. 試料③PP-oxB より検出された元素の結合状態

元素	結合状態
C	C-H/C-C、C-O/C-Cl、C=O、COO、C-F（試薬由来）を検出
N	N-H/N-C を検出（OH 修飾）
O	O-H/O-C、O=C、O-Si（修飾後）を検出
F	F-C（試薬由来）を検出
Na	Na ⁺ を検出（OH 修飾）
Si	Si-O を検出（修飾後）
S	未検出
Cl	Cl ⁻ を検出

試料④PLA-Ref

修飾前後の試料表面の定性分析結果を図 2-12 に示す。何れの試料も C、O が検出され、その他 F、Si、Ca が検出されていることが分かる。

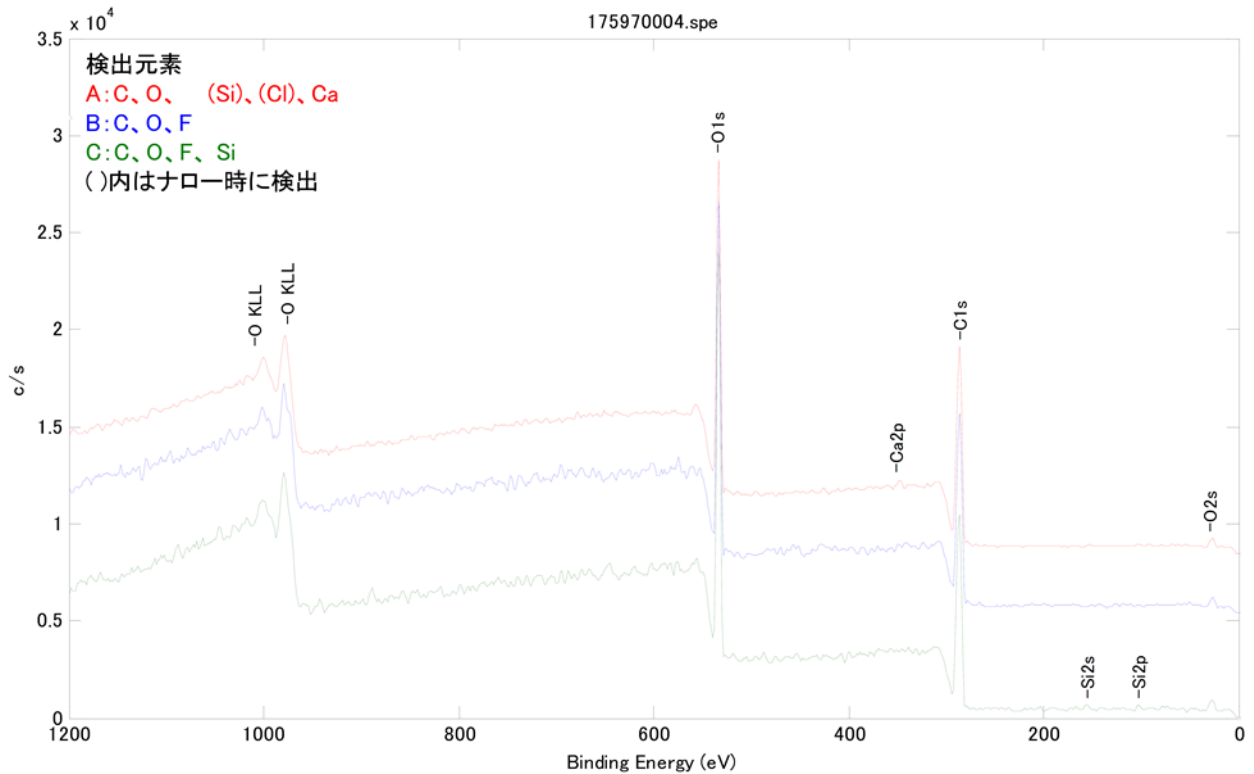


図 2-12. 未処理 PLA サンプルの Wide スペクトル：化学修飾処理前後の定性分析

修飾前後の状態分析結果を図 2-13～図 2-14 に示し、同図中に推察される元素の結合状態を記載する。各元素のピーク面積より見積もられる表面原子濃度を表 2-11 に示し、元素毎の結合状態のまとめを表 2-12 に示す。F 濃度は COOH 修飾が 0.7%であり、OH 修飾が 0.6%である。

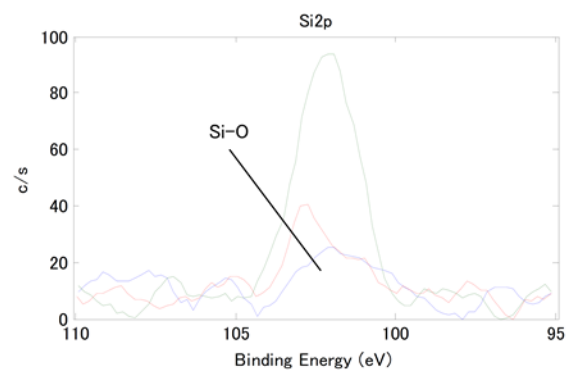
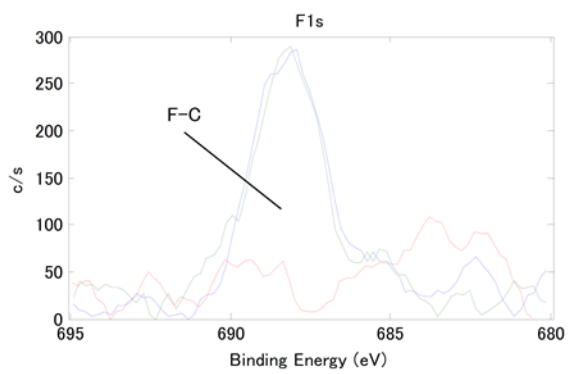
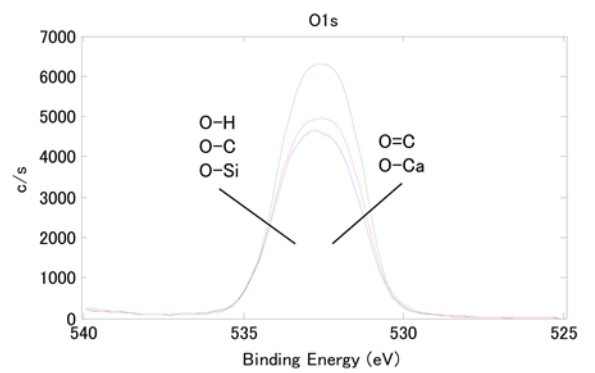
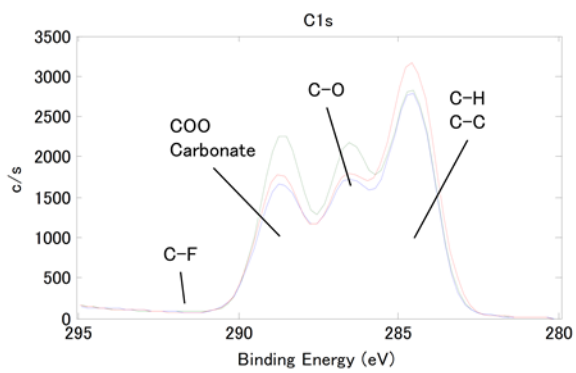
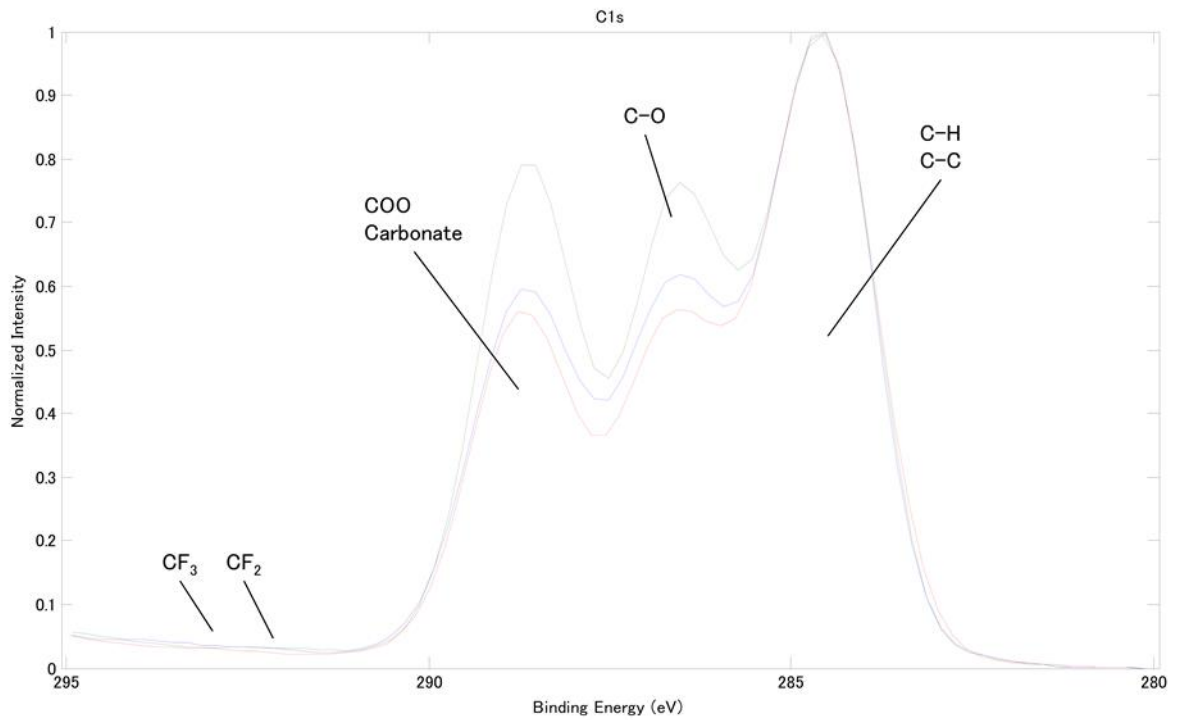


図 2-13. 未処理 PLA サンプルの Narrow スペクトル：化学修飾処理前後の状態分析

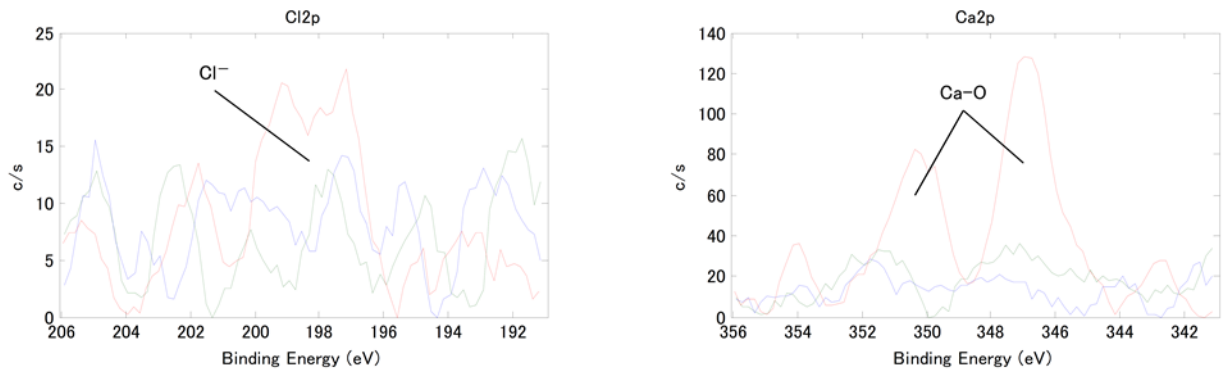


図 2-14. 未処理 PLA サンプルの Narrow スペクトル 2 : 化学修飾処理前後の状態分析

表 2-11. 試料④PLA-Ref の表面原子濃度(atomic%)

試料の表面状態	C	O	F	Si	Cl	Ca
修飾前	64.8 (0.8)	34.6 (0.6)	-	<0.2	<0.1	0.3 (0.1)
COOH 修飾	64.4 (1.0)	35.0 (0.9)	0.7 (0.2)	-	-	-
OH 修飾 ^{B)}	60.5 (0.8)	38.1 (0.6)	0.6 (0.1)	0.8 (0.1)	-	-

※表中の数字は平均値 (標準偏差)

^{B)}エポキシ基等の情報を含む

表 2-12. 試料④PLA-Ref より検出された元素の結合状態

元素	結合状態
C	C-H/C-C、C-O、COO、 Carbonate、C-F (試薬由来) を検出
O	O-H/O-C、O=C、O-Si、 O-Ca (修飾前) を検出
F	F-C (試薬由来) を検出
Si	Si-O を検出 (修飾前、OH 修飾)
Cl	Cl ⁻ を検出 (修飾前)
Ca	Ca-O を検出 (修飾前)

試料⑤PLA-oxA

修飾前後の試料表面の定性分析結果を図 2-15 に示す。何れの試料も C、O、Si が検出され、その他 F、Cl、Ca が検出されていることが分かる。

修飾前後の状態分析結果を図 2-16～図 2-17 に示し、同図中に推察される元素の結合状態を記載する。各元素のピーク面積より見積もられる表面原子濃度を表 2-13 に示し、元素毎の結合状態のまとめを表 2-14 に示す。F 濃度は COOH 修飾が 0.8% であり、OH 修飾が 0.6% である。

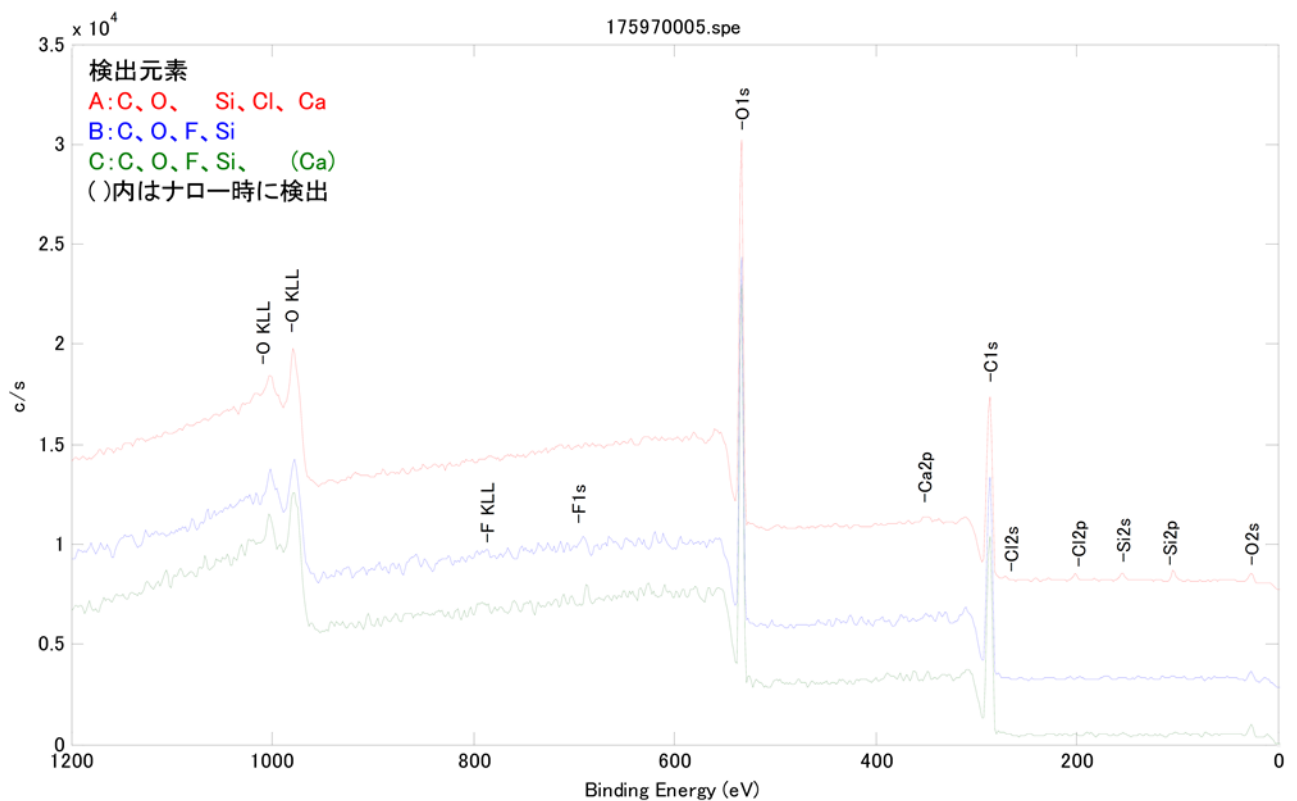


図 2-15. 酸化処理 PLA サンプルの Wide スペクトル：化学修飾処理前後の定性分析

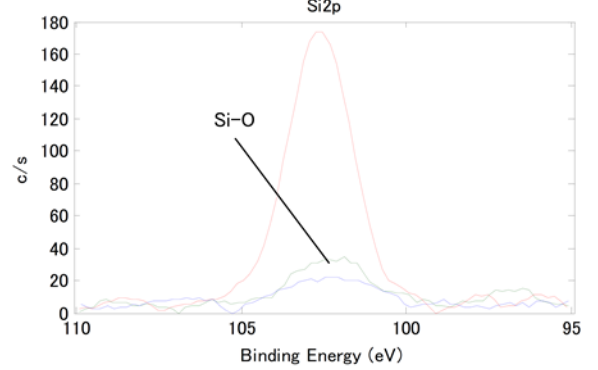
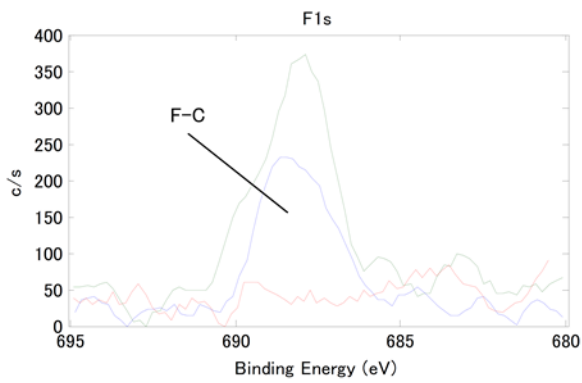
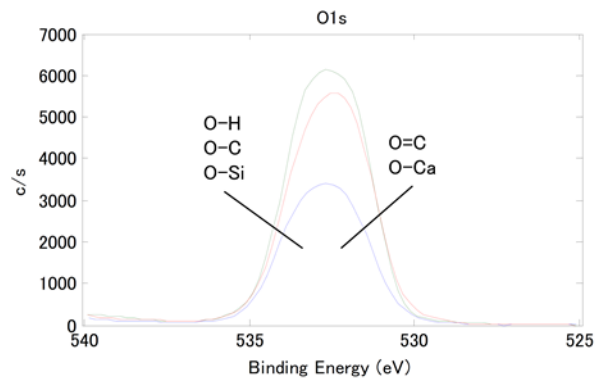
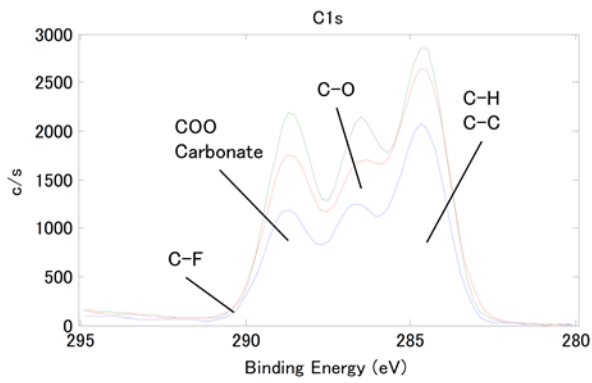
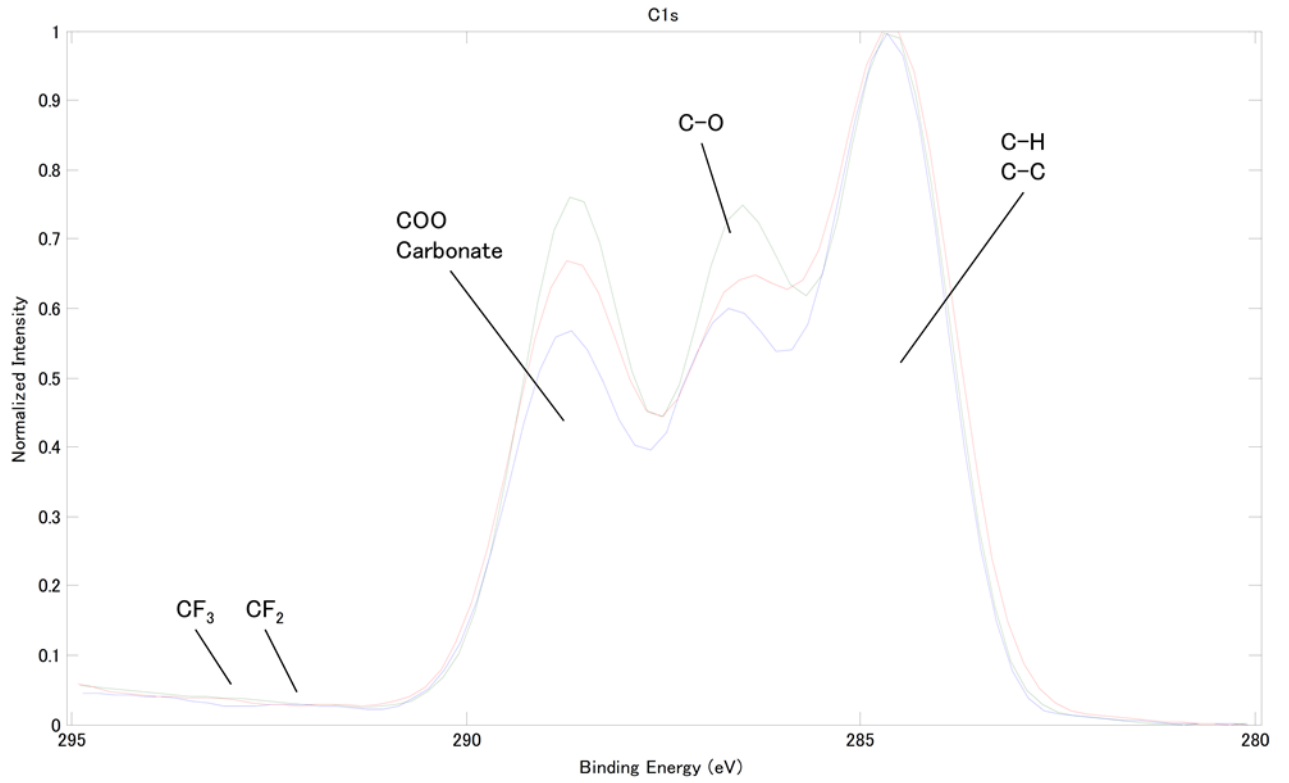


図 2-16. 酸化 PLA サンプルの Narrow スペクトル：化学修飾処理前後の状態分析

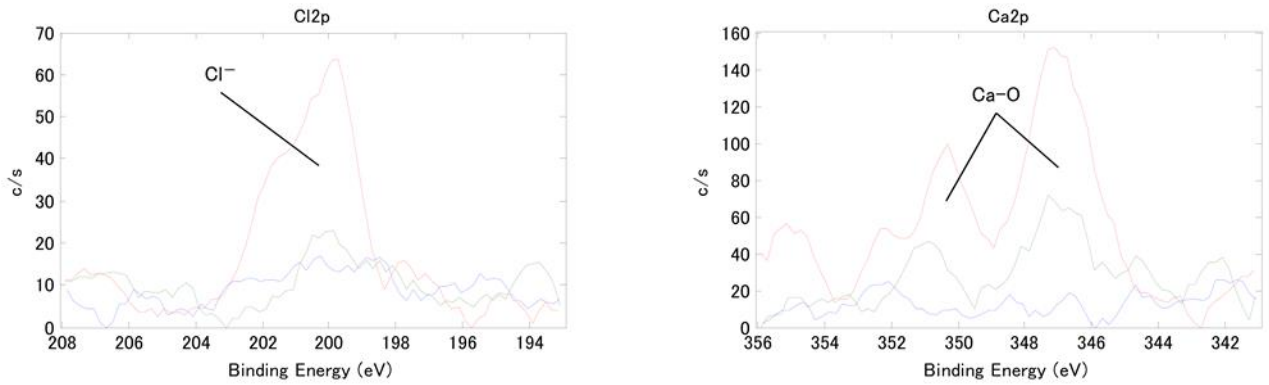


図 2-17. 酸化 PLA サンプルの Narrow スペクトル 2 : 化学修飾処理前後の状態分析

表 2-13. 試料⑤PLA-oxA の表面原子濃度(atomic%)

試料の表面状態	C	O	F	Si	Cl	Ca
修飾前	59.9 (0.6)	37.8 (0.5)	-	1.7 (0.2)	0.3 (0.1)	0.3 (0.1)
COOH 修飾	63.7 (1.1)	35.3 (1.1)	0.8 (0.2)	<0.3	-	-
OH 修飾 ^{B)}	60.9 (0.8)	38.2 (0.9)	0.6 (0.1)	0.3 (0.2)	-	<0.1

※表中の数字は平均値 (標準偏差)

^{B)}エポキシ基等の情報を含む

表 2-14. 試料⑤PLA-oxA より検出された元素の結合状態

元素	結合状態
C	C-H/C-C、C-O、COO、 Carbonate、C-F (試薬由来) を検出
O	O-H/O-C、O=C、O-Si、 O-Ca (修飾前、OH 修飾) を検出
F	F-C (試薬由来) を検出
Si	Si-O を検出
Cl	Cl ⁻ を検出 (修飾前)
Ca	Ca-O を検出 (修飾前、OH 修飾)

試料⑥PLA-oxB

修飾前後の試料表面の定性分析結果を図 2-18 に示す。何れの試料も C、O が検出され、その他 F、Na、Si、Cl、Ca が検出されていることが分かる。

修飾前後の状態分析結果を図 2-19～図 2-20 に示し、同図中に推察される元素の結合状態を記載する。各元素のピーク面積より見積もられる表面原子濃度を表 2-15 に示し、元素毎の結合状態のまとめを表 2-16 に示す。

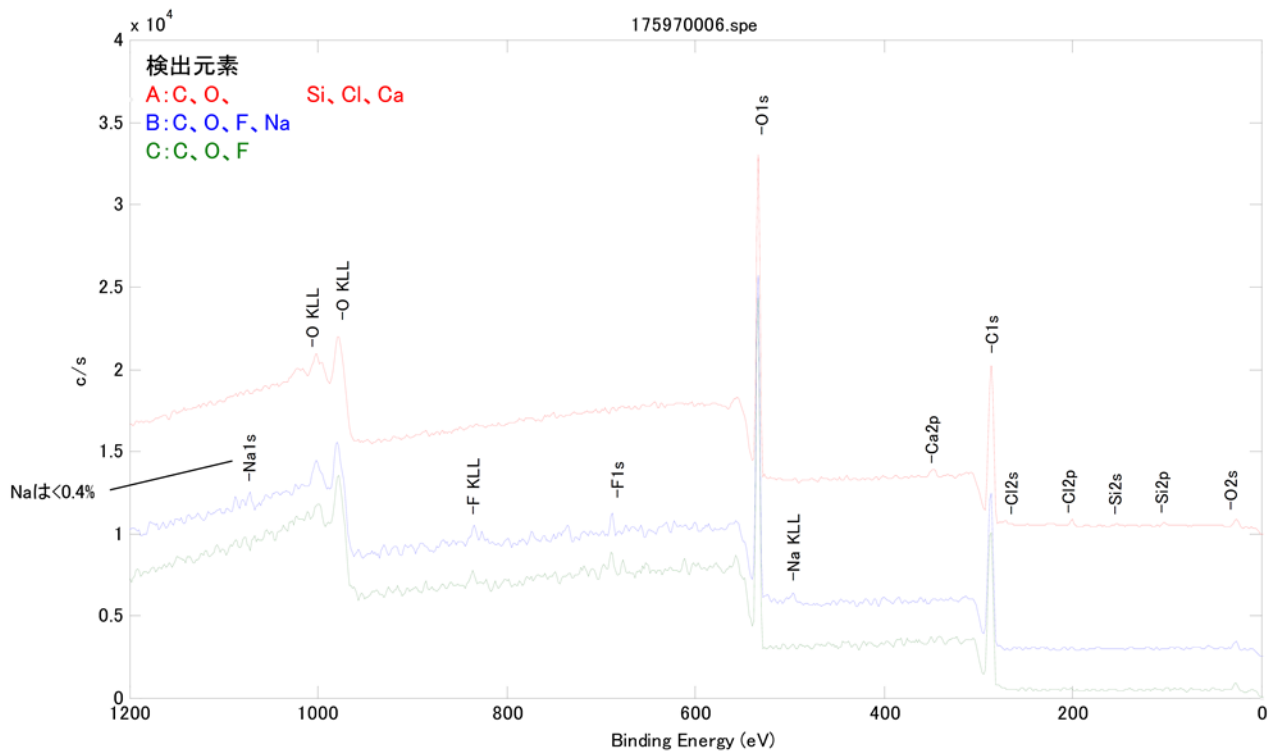


図 2-18. 酸化 PLA サンプルの Wide スペクトル：化学修飾処理前後の定性分析

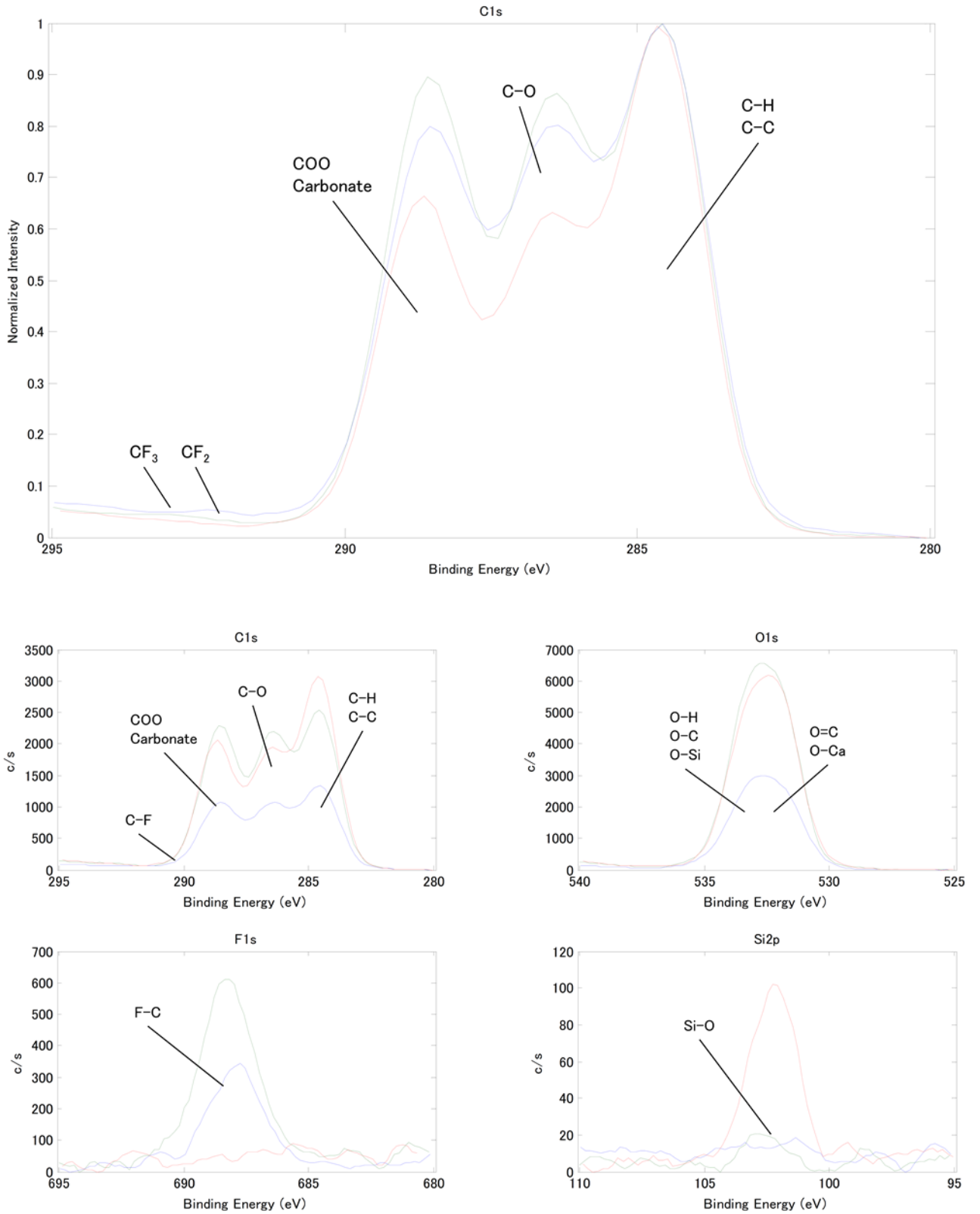


図 2-19. 酸化 PLA サンプルの Narrow スペクトル：化学修飾処理前後の状態分析

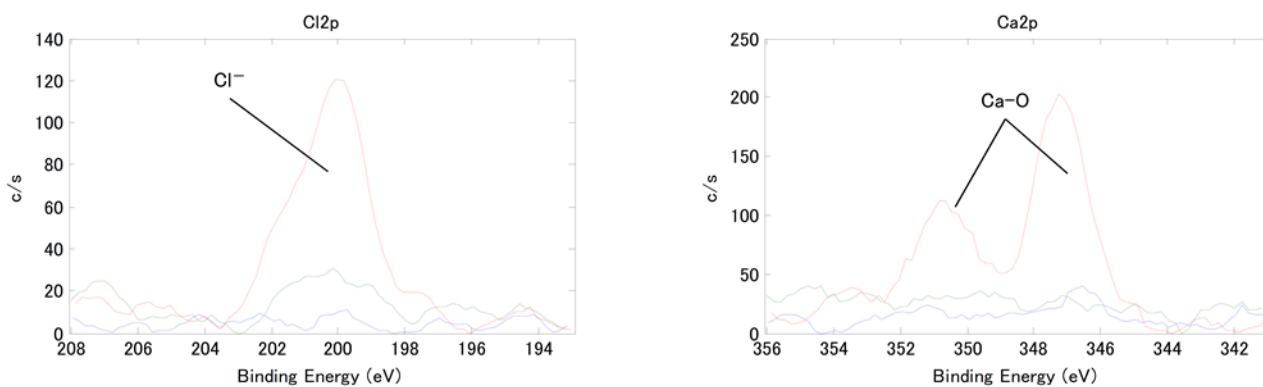


図 2-20. 酸化 PLA サンプルの Narrow スペクトル 2 : 化学修飾処理前後の状態分析 2

表 2-15. 試料⑥PLA-oxB の表面原子濃度 (atomic%)

試料の表面状態	C	O	F	Si	Cl	Ca
修飾前	60.7 (0.9)	37.6 (0.8)	-	0.9 (0.2)	0.5 (0.1)	0.4 (0.1)
COOH 修飾	60.5 (1.0)	38.3 (0.8)	1.2 (0.4)	-	-	-
OH 修飾 ^{B)}	59.5 (1.0)	39.4 (0.8)	1.2 (0.3)	-	-	-

※表中の数字は平均値 (標準偏差)

^{B)}エポキシ基等の情報を含む

表 2-16. 試料⑥PLA-oxB より検出された元素の結合状態

元素	結合状態
C	C-H/C-C、C-O、COO、 Carbonate、C-F (試薬由来) を検出
O	O-H/O-C、O=C、O-Si (修飾前)、 O-Ca (修飾前、OH 修飾) を検出
F	F-C (試薬由来) を検出
Si	Si-O (修飾前) を検出
Cl	Cl ⁻ を検出 (修飾前)
Ca	Ca-O を検出 (修飾前、OH 修飾)

【考察】

—C1s スペクトルの形状

本来、XPS での官能基成分は C1s スペクトルの形状で議論すべきだが、本試験では以下の 3 点により困難である。1. Ref 試料の表面に有機系の付着物が存在している。2. 化学修飾により炭化水素の状態 (C-H/C-C 成分) が減少する。3. 比較的多くの Cl が有機物として存在する。である。1 については、PP では Ref から官能基成分 (286~290 eV 付近) が検出されているにも関わらず修飾後からほとんど検出されないこと、PLA では、理論組成では C-H/C-C 成分と C-O 成分、COO 成分は同じ高さであるはずだが C-H/C-C 成分が高いことからわかる。2 については PLA の修飾時 (図 8) において増加しないはずの官能基成分 (286~290 eV 付近) の割合が増加することから推察できる。

3 については、修飾後に検出される F に比べても濃度が高い Cl が何点かあり、Cl の濃度に応じて 286~287 eV 付近の成分や 288~289 eV 付近の成分の強度が変化することから推察される。以上より、本試験においては官能基量を C1s のスペクトル形状で議論することは注意が必要である。

また、O1s についても PP にはフィラーと思われる SiO₂ 成分が検出されているため、O 濃度を利用した推定にも注意が必要である。

— 化学修飾の妥当性

化学修飾は標準試料も同時に処理を行い、修飾処理が妥当であることを確認している。一方、③PP-oxB の OH 修飾では N が検出されており、水酸基の推定には誤差要因を含む。これは TFAA がアミノ基 (NH や NH₂) とも反応するためであり、N がアミノ基としても F 濃度を説明できるためである。

5.3 酸化処理の効果

F 濃度から推定される官能基量を参考表 1 に示し、試料別の酸化処理の効果を参考表 2 にまとめる。

PP について、酸化処理はともに Ref より官能基 (水酸基およびカルボキシル基) を増加させる効果があると推察される。PP は PLA に比べ酸化処理により官能基が増加しやすい可能性が示唆される。PLA について、oxB は僅かに官能基を増加させる効果があると推察されるものの、oxA は官能基の増加は検出されていない。

参考表 1 F 濃度から算出した官能基の C 量 (atomic%)

試料	カルボキシル基量 -C*OOH	水酸基量 -C*OH
①PP-Ref	-	0.7
②PP-oxA	1.8	1.9
③PP-oxB	1.4	0~2.0 ¹⁾
④PLA-Ref	0.3	0.2
⑤PLA-oxA	0.3	0.2
⑥PLA-oxB	0.6	0.5

※数値は全原子における官能基中の C 原子 (*) の割合

¹⁾N 検出のため大きな誤差を含む

参考表 2 酸化処理による官能基量の変化

試料\酸化処理	oxA	oxB
PP	増加	増加*
PLA	効果なし	微増

*水酸基については誤差が大きく参考データ

ここまでで、当初の計画に従い XPS を用いた酸化度の評価を行い、酸素官能基が確かに PLA 樹脂に導入できることや酸化処理条件に応じて導入酸素量を制御できることが明らかとなった。しかし、これらの分析は多くの操作、時間、コストがかかるためプラントスケールでの処理においては品質評価法として適さないことも明確となった。そこで、この XPS による酸化度指標と相関を有するより簡便な酸化度評価法を構築することとした。

2-1-2. 新たな評価系の確立：水の接触角測定による親水性評価

—装置

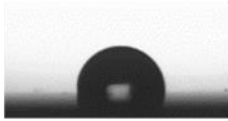


協和界面化学 社製 Drop Master DM300

測定条件：水 1 μL を滴下し 5 秒後の接触角を評価

—結果

酸素官能基導入に伴う樹脂表面の親水性を水の接触角測定により評価を行い、XPS で得られた結果との相関を調べた。表 2-17 のように、未処理品では接触角が 87° と疎水的であった PLA 表面が、室温酸化処理により 75° に低下し、わずかながら親水性向

表 2-17. PLA フィルムの酸化処理前後の接触角測定

サンプル	反応温度	接触角	
未処理	-	87°	
酸化処理	25°C	75°	
酸化処理	70°C	44°	

上がみられた。さらに、PLA を加熱しながら反応を行った場合に顕著な親水性の向上がみられ、接触角は 44° まで減少した。ここで、反応温度を変えて検討を行ったところ、図 2-21 に示されるように水の接触角は反応温度が 65°C を超えた付近で大きく低下するということがわかった。しかし、XPS 測定で算出された酸化度（酸素／炭素比

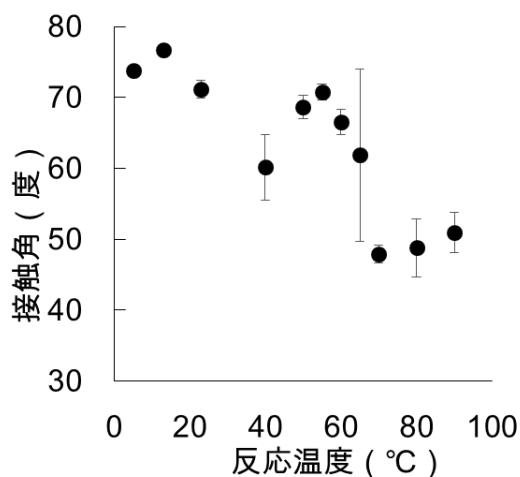


図 2-21. 反応温度と接触角の関係

率) では、60°C前後で大きな差は見られないことから、XPS と水の接触角の間には相関がないことがわかった。接触角測定では、導入官能基だけでなく樹脂表面のモルフォロジーの影響も受けることから、このような異なった結果となったと考えられる。一般に PLA のガラス転移温度 (T_g) は 60°C から 70°C 付近とされており、 T_g 以上で酸化処理を行うことで樹脂表面のモルフォロジーにも影響を与えたものと推察している。

以上の結果から、水の接触角測定を酸化度の指標とするのは不適とした。

2-1-3. 新たな評価系の確立：染色によるカルボキシ基量の定量化

XPS 測定において二酸化塩素光酸化処理によりカルボキシ基が導入されていることがわかっていることから、導入カルボキシ基量を酸化度として評価する手法を検討した。具体的には報告例に従い[1]、トルイジンブルーで染色することで定量化することを試みた。ここで PLA は塩基性条件下にて加水分解によりカルボキシ基が生じてしまうことから、既知法の条件（染色溶液濃度、染色温度、時間）を変えて種々検討した。結果として、染色には 0.1wt% のトルイジンブルー-1 mM NaOH 水溶液を用いて、40°C で 10 分間サンプルを浸漬、その後 1 mM NaOH 水溶液で洗浄という条件を見出した。これにより得られた着色サンプルに対し 20% ラウリル硫酸ナトリウム水溶液でサンプル上のトルイジンブルーを脱色させ水溶液の吸光度測定を行うことで、カルボキシ基量を見積もった（図 2-22）。

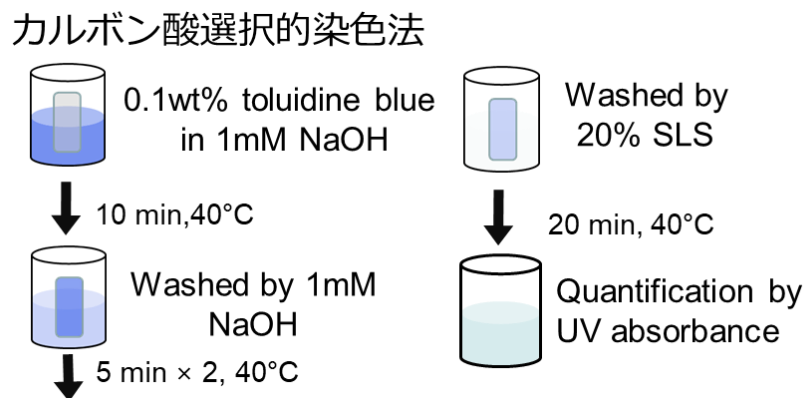


図 2-22. トルイジンブルーを用いたカルボン酸選択的染色法

このトルイジンブルーを用いた染色法によるカルボキシ基の定量を用いて、反応温度を変えて酸化処理を行った酸化 PLA サンプルのカルボキシ基量を調べた（図 2-23）。この結果、酸化温度に応じてカルボキシ基量が増加することが明らかとなった。導入量は 0.25 $\mu\text{mol/g}$ で飽和したことから、この値が本酸化条件の最大導入量であると考えられる。また、ここで得られたカルボキシ基量の増加と XPS から算出された酸素量の増加は良い一致を示したことから、この染色法を新たな酸化度指標として用いることとした。

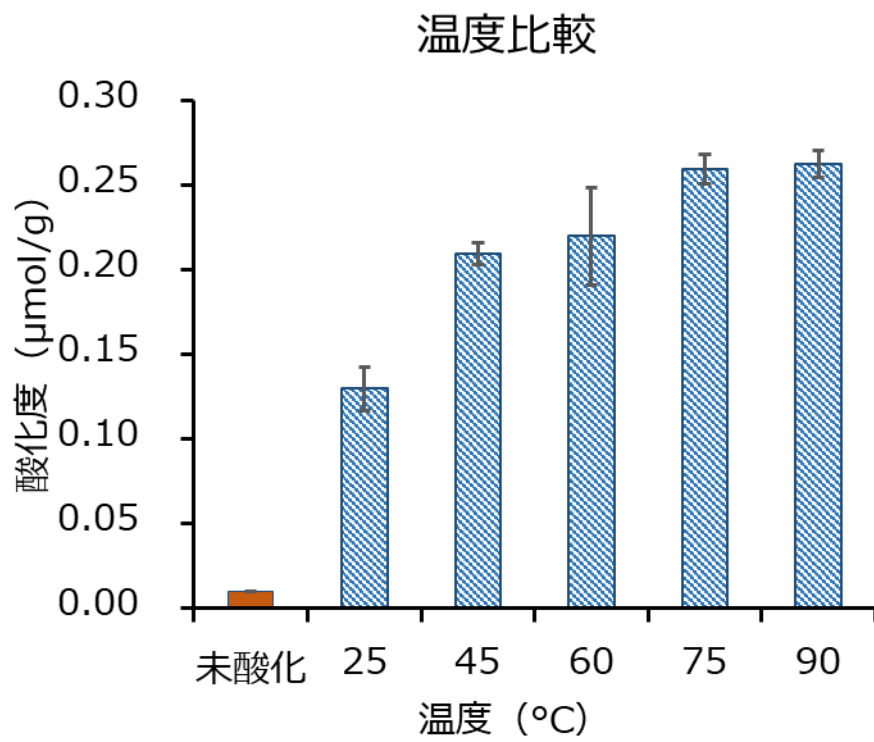


図 2-23. 反応温度と酸化度 (カルボン酸量) の関係

2-1-4. まとめ

PLA ブレンドフィルム作製の技術開発を行うため、光活性化二酸化塩素による酸化処理の最適化を行った。反応時間よりもむしろ反応温度に応じて酸化が進むことが X 線光電子分光法 (XPS) 分析などから明らかとなった。他樹脂とのブレンドに対する最適条件を算出するためには、XPS 分析法では手間と時間、コストがかかるということが明らかとなり、新たな酸化度の定量法を見出す必要があった。そこで、トルイジンブルーを用いたカルボン酸の定量化法を活用し、カルボン酸量を酸化度と仮定することで、各種物性との相関が見られるとともに、評価系として利用できることを明らかにした。

2-2. ポリ乳酸 (PLA) とポリヒドロキシアルカン酸 (PHA) のブレンド (大阪大学、長瀬産業株式会社)

酸化処理を行った PLA 粉体と PHA (PHBH) のブレンドに向けた検討を行った。上記①で得られた酸化 PLA を用いて、透明性の維持を見据えて PHA の添加量 10%以下でブレンド比や混練条件の最適化を行い、引張強度と引っ張り伸びの改善とともに PLA/PHA の海島構造での島相のサイズを $5\mu\text{m}$ 以下で制御することを目指した。このとき PHBH の改質処理も併せて検討した。

2-2-1. 粉体サンプルの酸化処理

ブレンドサンプル作製に向けて粉体 PLA および粉体 PHBH の酸化を行った。ここでは、10g スケールでの粉体処理を行うために、図 2-24 のような装置を開発した。 $\text{ClO}_2\cdot$ 発生源である NaClO_2 酸性水溶液にエアープンプにより空気を導入することで、反応器中へ $\text{ClO}_2\cdot$ を導入するとともに、粉体サンプルを入れた反応器を回転撹拌させることで効率よく酸化させることを目指した。

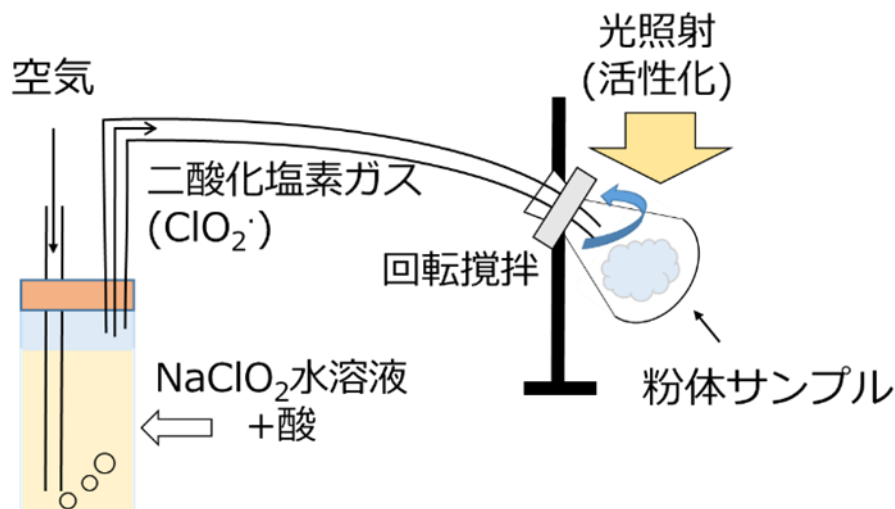


図 2-24. 粉体酸化処理装置の模式図

2-2-2. 粉体 PLA の酸化：条件検討

次に、本装置を用いて種々の反応条件で粉体 PLA の酸化を行った。まず反応時間を 10 分に固定し、光量 20 mW/cm^2 、1%の NaClO_2 溶液を用いて、反応温度を変えて酸化を行ったところ、フィルムサンプルに比べ、粉体サンプルは表面積が大きいいため単位

重量あたりのカルボキシ基量は 10 倍程度多く導入された (図 2-25)。酸化度の増加の傾向としてフィルムサンプルと同様であったことから、粉体サンプルにおいても酸化度の定量化が可能と考えた。薬液濃度を変えた場合には大きな差異は見られなかった。次に LED 光源 (UV ランプ) の光量を上げて反応の効率化を目論んだものの、光量の増大はむしろ反応性を低下させた (図 2-26)。これは、 $\text{ClO}_2\cdot$ が反応するよりも早く光により分解したためと考えられる。実際に、光量を 5 mW/cm^2 に落とした場合酸化度が増大した。酸化時間については、5 分に短縮しても大きな差は見られなかった一方で、反応時間の延長により酸化度が高くなる結果となった。また 30 分以上の酸化では、さらなる増大は見られなかった。反応時間は短時間が望ましく、10 分酸化においても加熱を行うことで 30 分酸化と同程度まで酸化されることがわかっていることから、反応時間 10 分、温度 $50\sim 70^\circ\text{C}$ の範囲、光量 5 mW/cm^2 を最適条件とした。

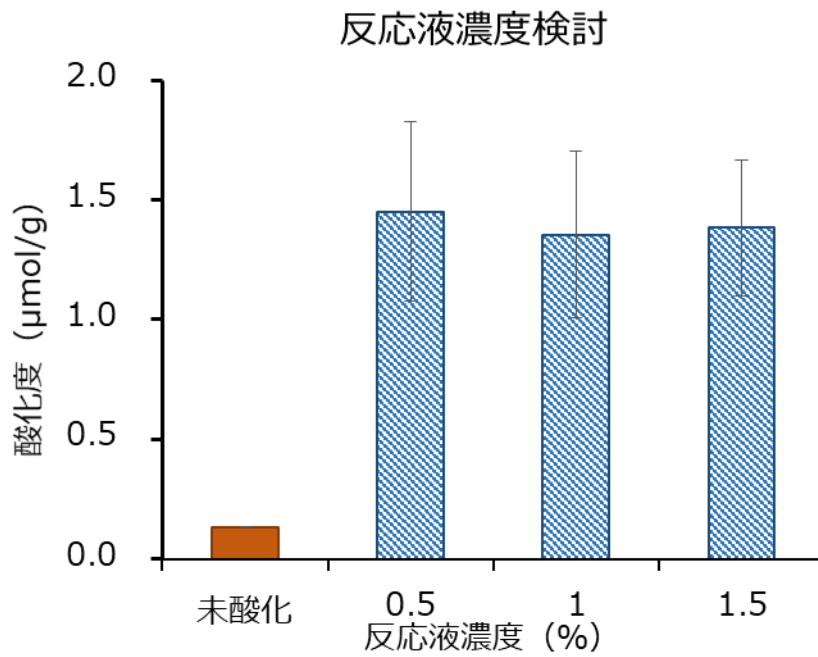
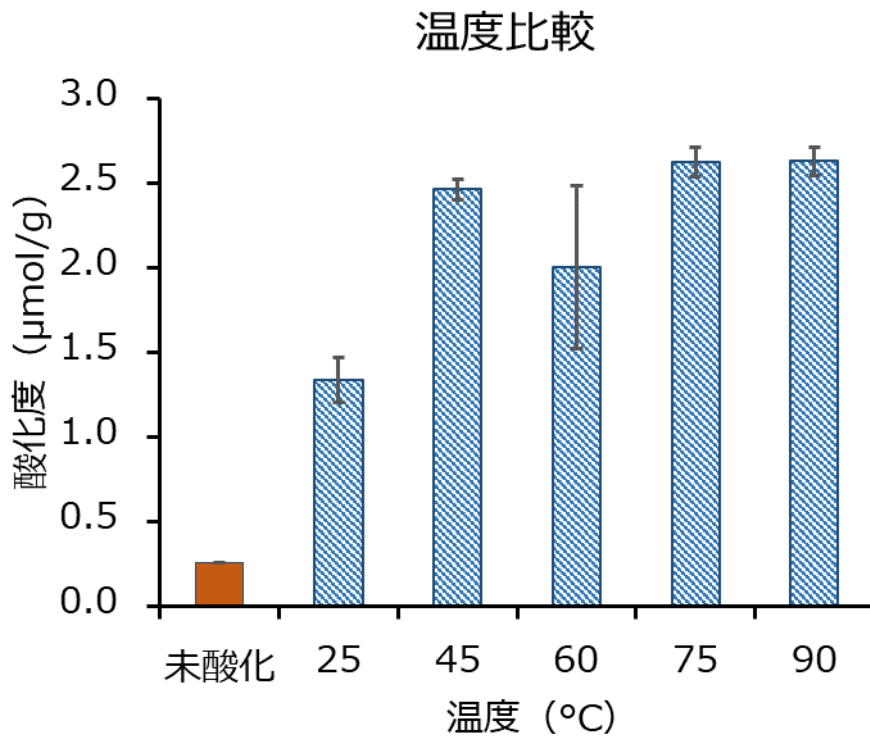


図 2-25. 反応温度および反応溶液濃度と酸化度との相関

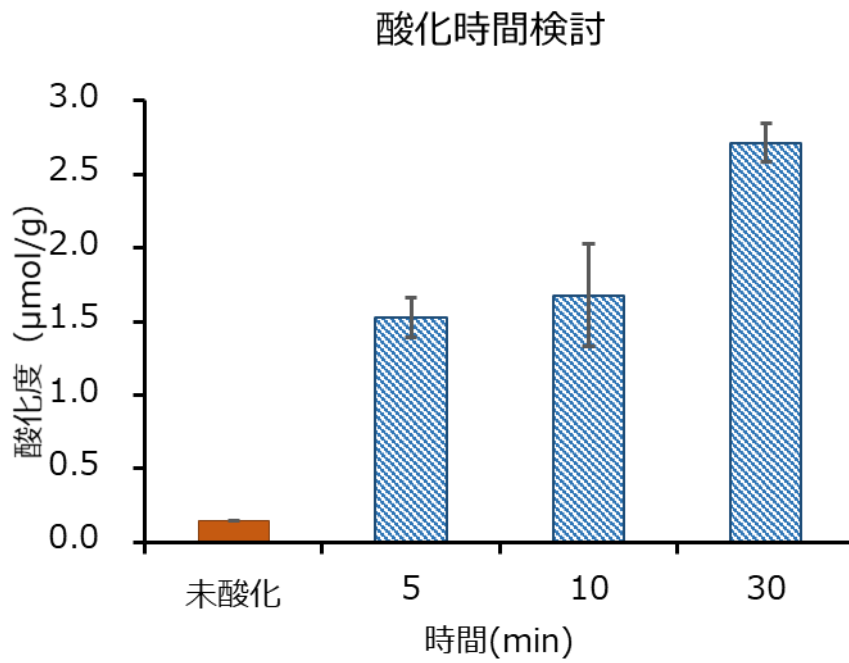
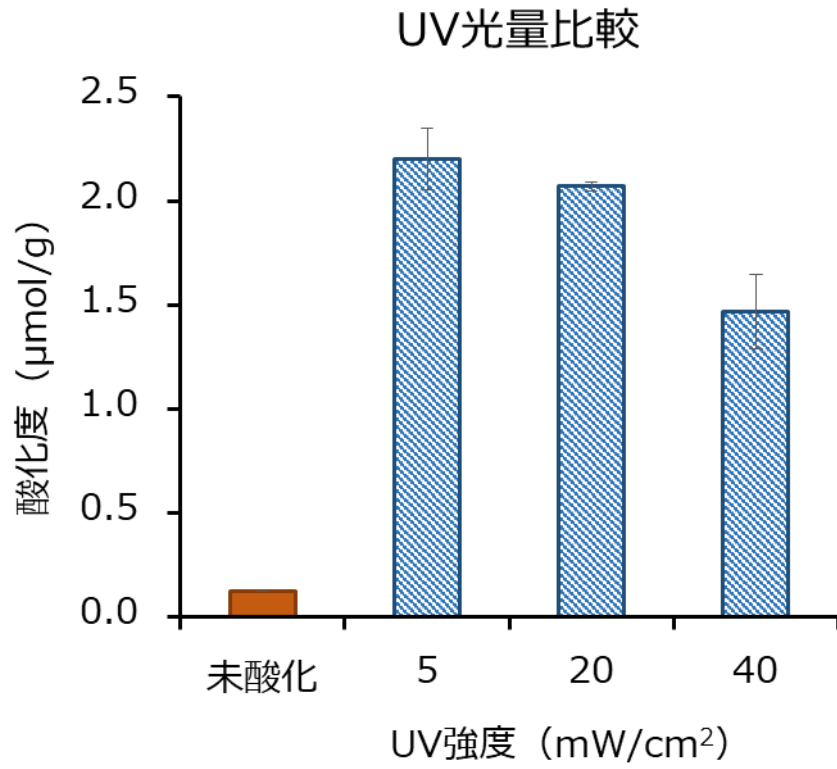


図 2-26. UV の光量および反応時間と酸化度との相関

2-2-3. 粉体 PHBH の酸化

粉体処理装置を用いて PHBH（カネカ製）の酸化処理を行った。処理方法は PLA の場合と同様に行い、酸化粉体サンプルを酸化度 0~2% の範囲で制御して得ることができた。

2-2-4. 酸化サンプルのブレンド

サンプルのブレンドとフィルム作製は図 2-27 のように行った。PHA として、カネカ社の PHBH を用いて未酸化品、酸化品それぞれを所定の割合で混合し、得られた粉体サンプルを熱プレス機にて 170 °C で 10 分間、10 MPa の圧力でプレスを行った。

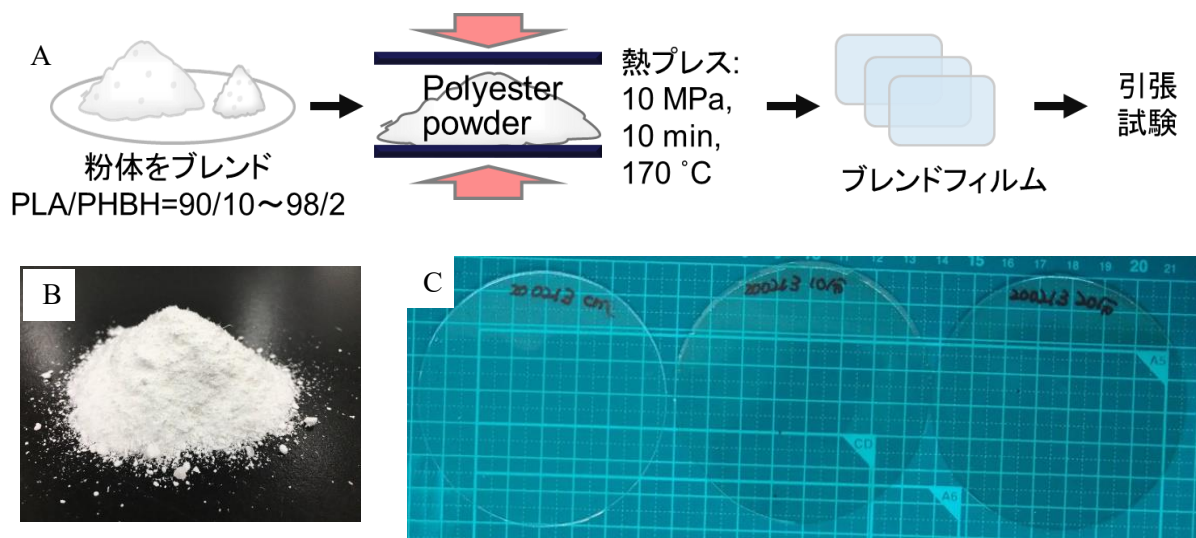


図 2-27. A) 粉体サンプルのブレンドとフィルム作製の模式図, B) ブレンド後の粉体サンプル, C) 熱プレス後のブレンドフィルム

2-2-5. まとめ

2-1 において開発した改質処理とその酸化度評価に基づき改質サンプルを用いたブレンドフィルムの作製を行った。粉体サンプル用の反応処理装置を設計し、酸化度を任意の値で制御するとともに、PLA-PHBH ブレンドフィルムを熱プレスにより作製した。ブレンドフィルムは高い透明性を維持しており、次章でのブレンドフィルムの物性評価へと進むこととした。

一方で、より安定的に多量のブレンドを行うことを目的として、混練装置を導入しその混練条件の最適化を試みたが、本年度は当初の予定通り予備検討にとどまり、次年度以降により詳細な検討を行うこととした。

2-3. プロセス化に向けた条件検討（長瀬産業（株））

プロセス化、スケールアップに向けての検討を行った。2-2において設計した反応処理装置に基づいて、バッチ形式での酸化処理が可能な装置の設計に取り組んだ。またスケールアップ時の二酸化塩素の安全性に関する知見を得る目的で、二酸化塩素の発生濃度に関して検討を行った。

2-3-1. 装置に関して

ラボスケールでの検討において、粉体処理装置の設計に至った。このバッチ型の構造をそのまま大型化可能な既存機器を調べたところ、10L程度であれば類似のガラス容器を回転させる装置があることがわかった。使用可能な機器が確認できたため、次にガスの流路設計に必要な素材の選定を行うこととした。安価なポリプロピレン（PP）チューブ、シリコンチューブ、テフロンチューブを用いて、ラボスケールで酸化が可能か検討を行ったところ、PP やシリコンチューブではそれ自身が酸化を受けてしまい、粉体サンプルの酸化効率が極度に低下することが明らかとなった。

2-3-2. 二酸化塩素ガスの安全性について

二酸化塩素（ ClO_2 ）ガスの安全性に関して、文献調査を行ったところその濃度が10%以上となった場合、爆発性を示すことが報告されていた。[2]また、 ClO_2 ガスの安全性の基準として作業環境中の暴露基準値に関しては日本国内では設定されていない。一方、米国職業安全衛生局（OSHA）においては、 ClO_2 ガスの職業性暴露の基準値として、8時間加重平均値（TWA、大多数の労働者がその濃度に1日8時間、1週40時間曝露されても健康に悪影響を受けないとされる濃度）が0.1ppmと定められている。これらの基準値に基づいて安全性を評価するため、反応系における ClO_2 ガス濃度の算出を行った。まず、二酸化塩素濃度が ClO_2 ガス発生溶液（二酸化塩素ナトリウム水溶液+塩酸）の濃度とどのような相関があるか検討を行った。

ー測定法

85 ml シャーレに NaClO_2 溶液（80% NaClO_2 200 mg, 蒸留水 20 mL, 35% 塩酸 0.2 mL を混合して調製）20 ml を加え、スターラーで30分攪拌。その後マイクロシリンジでシャーレ内のガスを採取し、バイアル瓶に移してガス濃度を測定した（GASTEC 社製

濃度測定装置, 図 2-28)。

比較反応条件として、酸添加後の時間の影響 (表 2-18) と反応容器内に ClO₂ 溶液を入れてからの時間 (表 2-19) の二つを確認した。表 2-18 からわかるように、ClO₂ ガス濃度は酸添加後、徐々に増加し 2 時間程度で一定になるということがわかった。また、表 2-19 の結果から、反応容器内に ClO₂ ガスが十分に充満するのにも一定の時間を必要とすることがわかった。



図 2-28. ガス濃度測定装置

表 2-18. 酸添加後の時間の影響

	時間 (h)									
	0.25	0.5	1	2	3	4	5	6	7	8
ClO ₂ ガス濃度 (ppm)	77	102	105	170	170	210	170	180	190	190

表 2-19. 反応容器内に ClO₂ 溶液を入れてからの時間

	時間 (h)			
	0.25	0.33	0.5	1
ClO ₂ ガス濃度 (ppm)	34	34	51	17

上述のように反応系においては数百 ppm オーダーであるが、反応容器外の作業環境における ClO₂ ガス濃度は検出限界未満 (0.1ppm 未満) であった。

2-3-3. まとめ

プロセス化に向けて、装置設計指針の確立と安全性の評価を行った。バッチ式で 10 L スケールの反応容器を用いることで、kg/h オーダーでの処理が可能となることが予想され、その際に用いる ClO₂ ガス導入系や反応装置内部としてテフロンの使用が望ましいことがわかった。また、ClO₂ ガス濃度の安全性に関する文献調査と実際の反応系での濃度比較から、反応系を外部と隔離した状態である必要性和、内部および作業環境中の ClO₂ ガス濃度をモニタリングする装置設計が必要であることがわかった。

2 - 4. 文献

- [1] S. Rödiger, M. Ruhland, C. Schmidt, *Anal. Chem.* **2011**, 83, 3379
- [2] R.-Y. Jin, S.-Q. Hu, Y.-G. Zhang, T. Bo, *J. Hazard. Mat.*, **2009**, 166, 842–847.

第三章 PLA-PHA ブレンド品の評価

3-1. PLA-PHA ブレンドフィルムの物性評価（セツナン化成（株））

3-1-1. ブレンドフィルムの引張試験

2-2項において作製したブレンドフィルムの物性評価を行った。まず引張試験を行い、その強度と靱性を評価した。フィルムの強度評価の結果を表 3-1 にまとめる。

表 3-1. ブレンドフィルムの引張試験結果

サンプル	酸化の有無		最大応力 (MPa)	破断歪み (%)	
	PLA	PHBH			
1	PLA90/PHBH10	×	×	43.1±1.4 (5)	17.1±7.5 (3)
2	oxPLA90/PHBH10	○	×	47.2±0.8 (5)	14.5±6.8 (3)
3	PLA90/oxPHBH10	×	○	47.9±0.9 (5)	183.1±45.8 (3)
4	oxPLA90/oxPHBH10	○	○	47.0±1.7 (5)	7.4±1.4 (4)
5	PLA95/oxPHBH5	×	○	45.7±1.7 (5)	127.1 (1)
6	PLA98/oxPHBH2	×	○	57.0±10.1 (5)	61.4±88.8 (3)
7	PLA	×	—	52.1±3.2 (5)	16.1±1.9 (2)
8	oxPLA (25 °C)	○	—	49.9±1.8 (5)	13.4±3.4 (2)
9	oxPLA (90 °C)	○	—	37.9±8.7 (5)	5.2±1.7 (3)

未酸化の PLA、未酸化の PHBH をブレンドした場合、破断歪みは 17%となり（サンプル 1）、PLA とほぼ同程度（16%）であった。次に酸化 PLA をブレンドした場合はむしろ 14%に低下する結果となった（サンプル 2）。一方、PLA は未酸化のものを用いて PHBH のみを酸化した場合破断歪みが 183%と大幅に増大した（サンプル 3）。酸化 PLA-酸化 PHBH のブレンド品では低下が見られた（サンプル 4）。これは PLA の酸化により PLA 自身の強度および靱性がかなり低下するためであると考えている（サンプル 7-9）。酸化は PHBH のみに行うこととし、その比率を下げても更に検討を

行った。その結果、PHBH5%では127%、PHBH2%では61%とそのブレンド比率が低下するに従い伸びが低下した（サンプル5,6）。

3-1-2. 透明性評価

ブレンドフィルムの透明性評価としてヘイズメーターによりヘイズ値を算出した。ここでは、前項の結果を踏まえて、未酸化PLAに対して酸化PHBHを90:10の比率でブレンドしたサンプルを用いて、PHBHの酸化度を変えて評価を行った（表3-2）。

表3-2. ブレンドフィルムの透明性評価

	PLA-PHBH (90:10)	ヘイズ値 (%)
1	PLA-PHBH(未酸化)	8.14
2	PLA-PHBHox(0.4)	6.67
3	PLA-PHBHox(1.9)	7.08
4	PLA-PHBHox(2.5)	3.69

未酸化品のブレンドサンプルではヘイズ値8%程度であったのに対し、酸化を行うことで、3-7%程度と透明性が向上している様子が見られた。何れの場合もヘイズ値10%以下であり用途に応じては十分な透明性を有することが明らかとなった。

3-1-3. まとめ

当初、PLAとPHBHの両方に酸化を行うことでそれぞれの親水性酸素官能基の相互作用により相溶性が改善するものと考えていた。しかし、PLAは酸化により強度が低下するとともに期待された靱性の向上は見られなかった。一方PHBHのみに酸化を加えた条件において、強度を維持したままでの引っ張り伸びの大幅な増大が見られた。未酸化PLA自体も若干のカルボキシ基などの酸素官能基を有しており、その官能基量で十分にPHBHと相溶化する可能性が見いだされた。これにより実際に酸化を行うのは少量添加側のPHBHのみでよいことになり、処理時間やコストの低減が期待される。一方で、本結果についてはパイロットスケールで再現性を確認する必要がある。

3-2. PLA ブレンドフィルム作成の有用性評価(長瀬産業(株)、セツナン化成(株))

3-2-1. 消費エネルギー及びコスト試算

最適化された条件に基づいて、プロセス化を行った際の消費エネルギー及びコストの試算を行うことを目指した。

粉体処理装置を基準として、使用機器全ての電力量を以下のように求めた。

LED ランプ : 光量 5 mW/cm^2 で 100 cm^2 の面積に対して 10 分間の光照射に係るエネルギー E_1 は、 $E_1 (\text{J}) = 5 \times 100 \div 1000 \times 10 \times 60 = 300$

回転装置 : 回転速度 15 rpm で 10 分間行った場合のエネルギー E_2 は、 $E_2 (\text{J}) = 7 \times 10 \times 60 = 4,200$

空気ポンプ : 流量 1 mL/min で 10 分間行った場合のエネルギー E_3 は、 $E_3 (\text{J}) = 1.25 \div 1000 \times 10 \times 60 = 0.75$

以上のエネルギー(合計 $4,500 \text{ J}$)で 10 g の粉体が処理可能であることから、単位重量辺りとするると、 450 kJ/kg となる。

3-2-2. まとめ

10 g の粉体処理装置に基づいた消費エネルギー試算を行った。プロセス化を考慮した大型の装置の場合での試算などさらなる検討を次年度に取り組むとともに、得られたデータを元に LCA を行う。

第四章 LCA の検証・評価（（大）大阪大学）

本事業で技術開発する PLA ブレンドフィルムについて、ライフサイクルを考慮した CO₂ 排出量を（１）（２）で得られるデータ、知見を踏まえて定量評価を実施し、従来フィルムのライフサイクルにおける CO₂ 排出量との比較から PLA ブレンドフィルムによる CO₂ 排出削減効果を検証・評価した。今年度は、文献調査、評価枠組の検討、ラボスケール 1 次試算を実施し、将来的に削減効果の評価可能かについて検証した。また、本事業で検討されるリサイクルシナリオ及び実用化に向けて検討される製品製造条件を勘案し、事業レベルでの CO₂ 排出削減効果を試算した。

なお、本業務の実施に当たっては、環境省の承諾を得た上で、一般社団法人サステナブル経営推進機構（SuMPO）に再委任した。

概 要

バイオマスフィルム¹の CO₂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 PLA 製造までの CO₂排出量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ため、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 PE,PP 樹脂のサーマルリサイクル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。

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。

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) = CO₂eq = CO₂e = CO₂ 換算

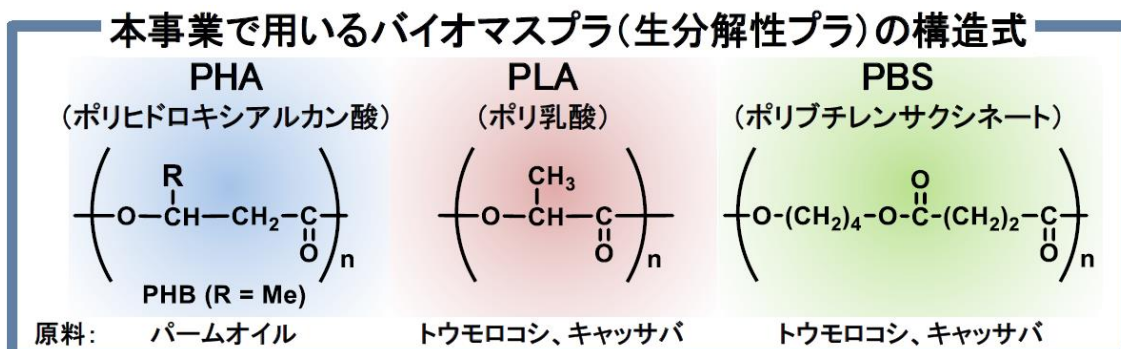
4-1. 目的

本報告書では、2019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」のうち、「光活性化二酸化塩素を用いた機能改質によるPLAブレンドフィルムの製造」のなかで大阪大学より受託した「リサイクル性を考慮したGHG削減効果、事業性のライフサイクル評価」について報告する。

具体的には、「PLAブレンドフィルムの製造」における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、算定することを目的とする。この検討結果は、次年度以降開発されるブレンドフィルムの温室効果ガス排出量の削減量の具体的な目標の指針となるため、重要な検討と考える。

本報告書では、温室効果ガス排出量について、事業で用いる下記のバイオマスプラを用いたフィルムと現在供用されているPE（ポリエチレン）やPP（ポリエチレン）との比較検討を行う。

特に、PLA（ポリ乳酸）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考える。



*PLAへのPHA、PBSのブレンド比率は10%未満が想定されている。

4-2. 本調査の範囲

図 4-1 に示すプロセスで製造されるブレンドフィルムを対象とする。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、基礎素材となるポリ乳酸樹脂（PLA）を検討対象とする。

なお、PLA へのブレンド比率は 10%未満が予測されており、温室効果ガス排出量削減への影響は小さいと推測されるので、2019 年度の検討結果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検討となる。また、比較される製品は図 4-2 に示すように、広く汎用フィルムとして利用されている PE または PP と設定し、ベースラインとして比較する。

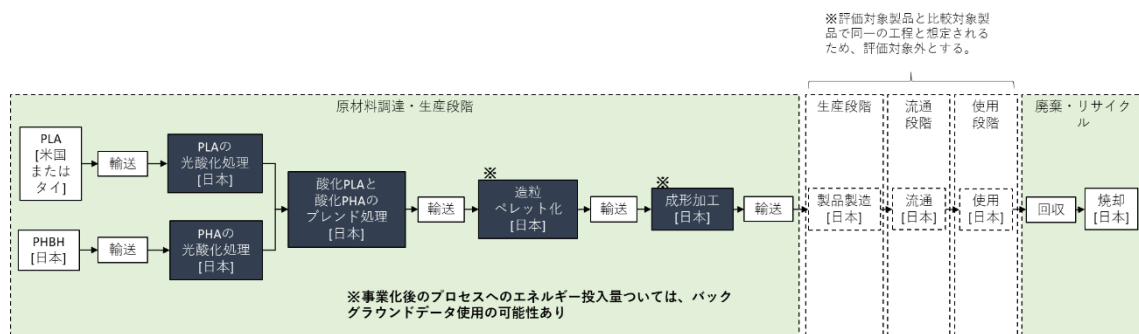


図 4-1. ブレンドフィルム製造のフローとシステム境界

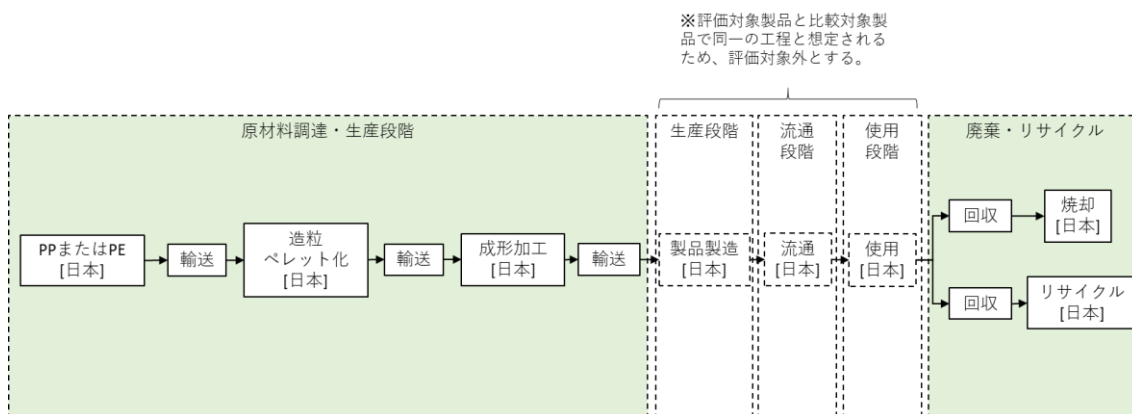


図 4-2. ベースラインのフローとシステム境界

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 CO₂ 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 INGIO (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[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。

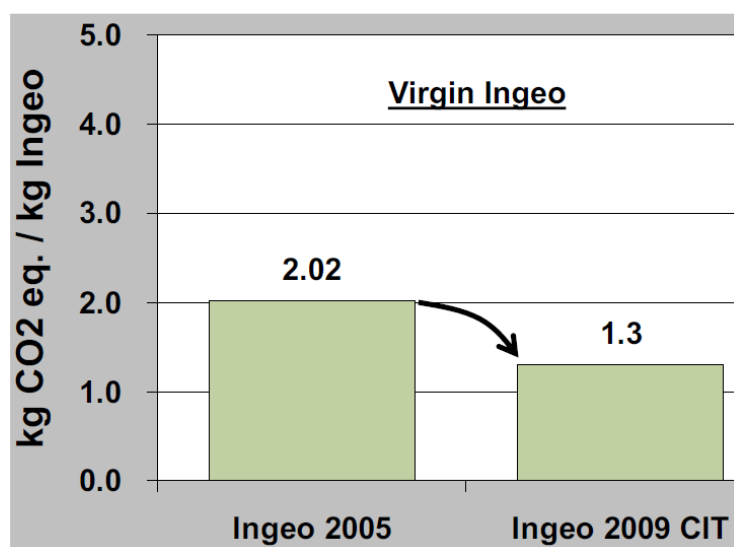


図 4-3. インジオのペレット製造までの温室効果ガス排出量 (2009 年発表)

具体的には、2005 年の分析で 2.02kg-CO₂eq./kg であったものが、2009 年の分析では 1.3kg-CO₂eq./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マイクロ微生物により 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[3]

NatureWorks の 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 2010 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計算された。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。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た。

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、ネイチャーワークス社の 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た。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、各ポリマーにおいて前世代のヨーロッパ業界データと比較して小さい総温室効果ガス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>

インジオ製造時の温室効果ガス排出量を、米国とヨーロッパで製造される異なるポリマーと、図 4.4 に業界評価値と比較した。(インジオは生物起源の炭素取り込みを含む)

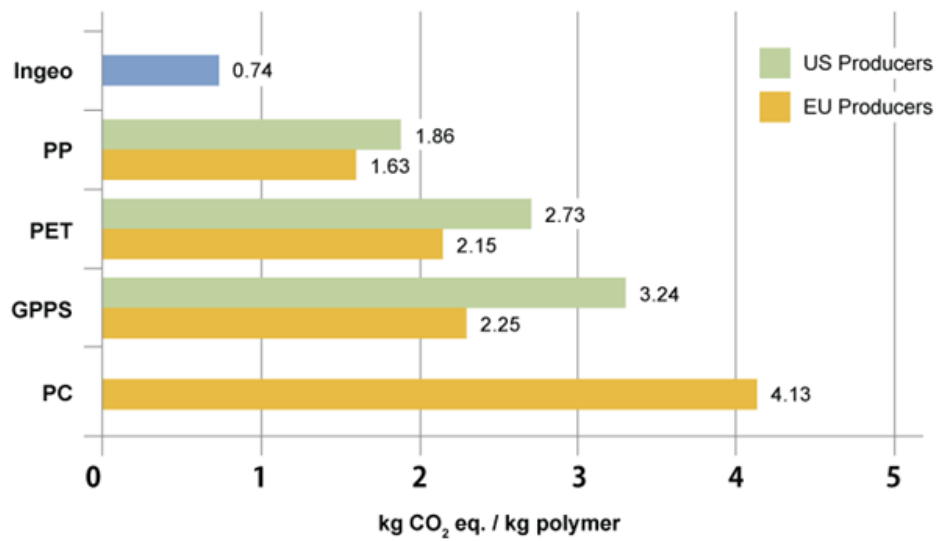


図 4-4. NatureWorks による各種ペレット製造までの温室効果ガス排出量の比較

この図から、インジオの温室効果ガス排出量は「0.7kg-CO₂eq./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が明らかではない。

③ 2015.6月[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、PlasticsEurope（欧州プラスチック連盟作成）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た。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、他の PLA とは異なる。特に、化石燃料の原料（石油、ガス、石炭）からバイオベースの原料に転換することにより、CO₂ 排出ゼロの循環となる。

PLA のカーボンフットプリント（GHG 排出量）は環境から CO₂ を吸収し、PLA の CO₂ 排出量は 1.83 kg CO₂ / kg PLA であり、最終的な廃棄物は燃焼すると仮定している。（但し、その CO₂ 排出量はカーボンニュートラルのためゼロと設定している）

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。

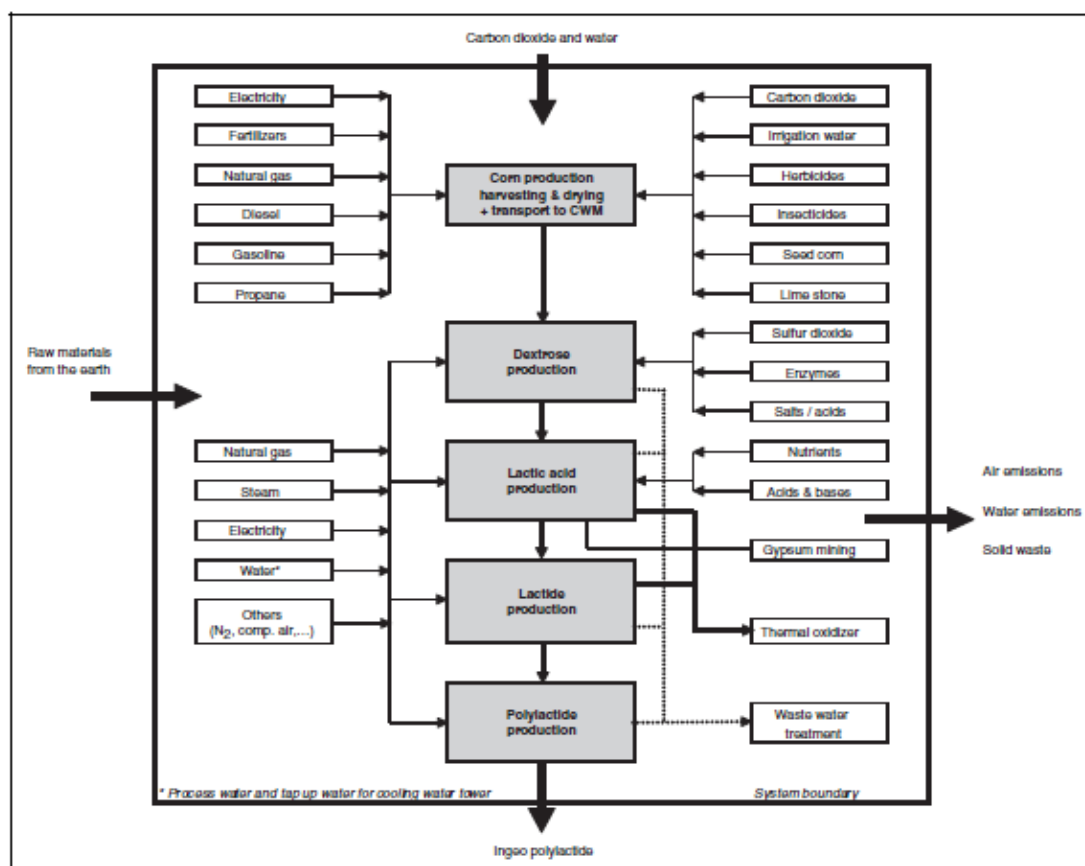


Fig. 3. Flow diagram for the manufacture of Ingeo polylactide biopolymers.

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、粉碎処理
- ・ 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、CO₂uptake（吸収）が特徴的である。

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、CO₂uptake 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、CO₂uptake 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 CO₂uptake の要因であることを示唆している。

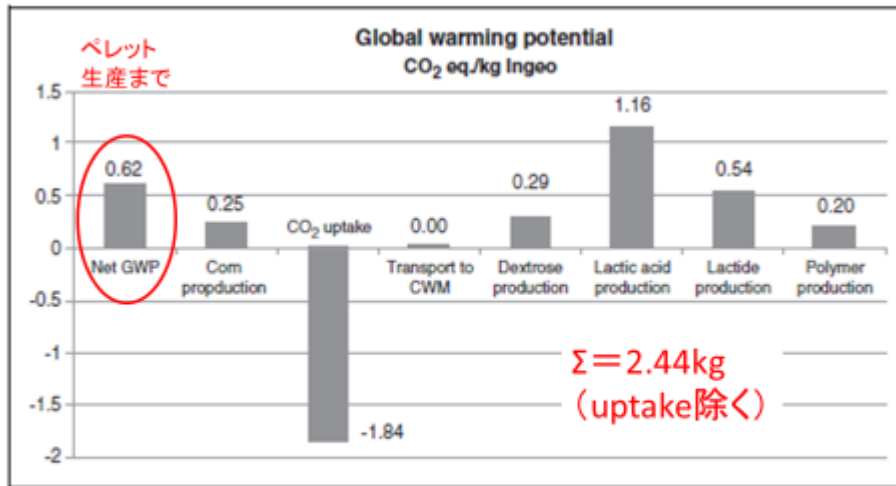


Fig. 8. Net GWP for the total Ingeo production system and the GWP per individual production step.

出典) NatureWorks 文献

3

図 4-6. インジオペレット製造までの GHG 排出量

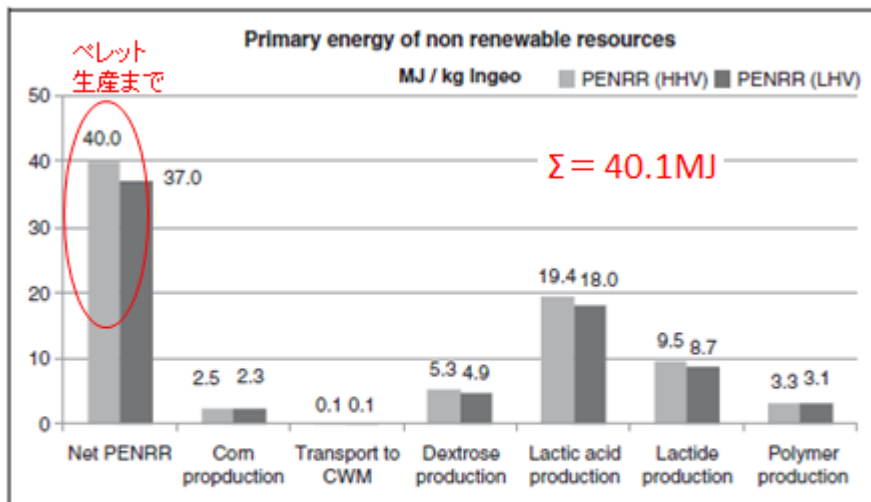


Fig. 9. Primary energy from nonrenewable resources for the total Ingeo production system and per production step.

出典) NatureWorks 文献

4

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)

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

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利用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値では困難である。

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- CO ₂ e/kg)	2.02	1.30	0.72	0.62

4-3-2. 環境省（2007年）[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）

——（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、Nature Works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典調達物品として扱うことを宣言する予定であり、この業界宣言を受け、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54.1MJ/kgと算定していた（Erwin T.H. Vink（2003））。

しかし、Nature Works社より発表された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27.2MJ/kgとなっている。

その結果、問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) [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社の「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GHG排出量を以下のように約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。

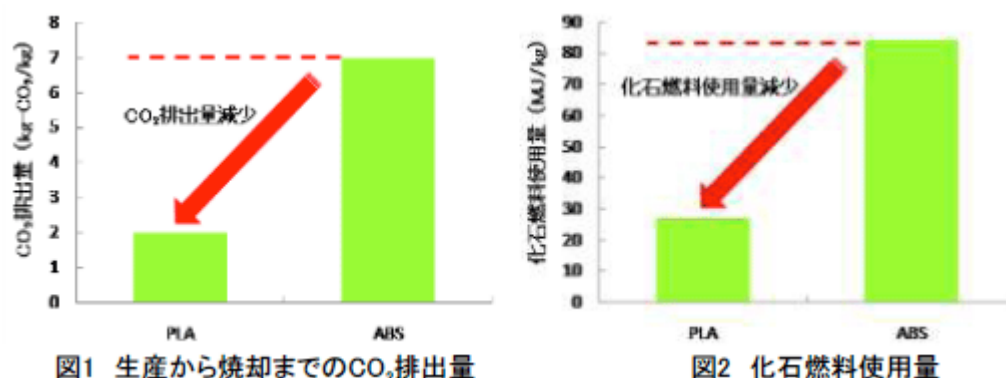


図 4-8. ユニチカの「テラマック®」の特徴説明

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

4-4. バイオマスプラスチックフィルムの LCA 検討

4-4-1. 対象製品

本事業で開発されるフィルムの具体的な用途は最終決定されていないので、本報告書では「レジ袋」と仮定する。近年、広く利用されてきたポリエチレン製レジ袋に加え、図 4-9 に示すバイオマスポリエチレンを含むポリエチレン製レジ袋や包装などが上市されてきた。



図 4-9. バイオマス製レジ袋の事例

数多くのフィルム用途があり、次節の機能単位に対応した LCA を実施するにはレジ袋の厚みを設定する必要がある。そこで、上市されている各種レジ袋の厚みを測定した。その結果、以下が得られた。

<PE 製>12 μ m (コンビニレジ袋: 白)、17 μ m (スーパーレジ袋: 透明)

25 μm (パン袋：白)、23 μm (重量物袋：透明)、48 μm (お土産袋：白)、
48 μm (海外製：電気製品包装袋：透明) 20 μm (バイオ PE50%：スーパーレジ袋：白)
<PP 製>17 μm (春日井市可燃ゴミ袋)

上記からフィルムの用途によりその厚みは異なるが、本年度は代表的な用途であるゴミ袋への適用を仮定し、その厚みは「20 μm 」と設定する。

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、本事業ではフィルム用途への適用が検討されているので、「フィルム面積 1 m^2 」を選択することが適切である。前節に記載したように、その厚みは 20 μm と設定する。

なお、樹脂ペレットは重量単位を用いて整理されている場合が多いので、重量ベースのデータも採用し、最終的にフィルム面積あたりの環境負荷に換算する。なお、PLA,PE,PP の比重は、それぞれ 1.24、0.92、0.91 と設定する。[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4-10(再掲)及び図4-11(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「原料からフィルム生産」および「廃棄・リサイクル」と設定する。

図4-10に示すプロセスで製造されるブレンドフィルムが開発対象であり、比較される製品は図4-11に示すように、広く汎用フィルムとして利用されているPEまたはPPと設定し、ベースラインとする。

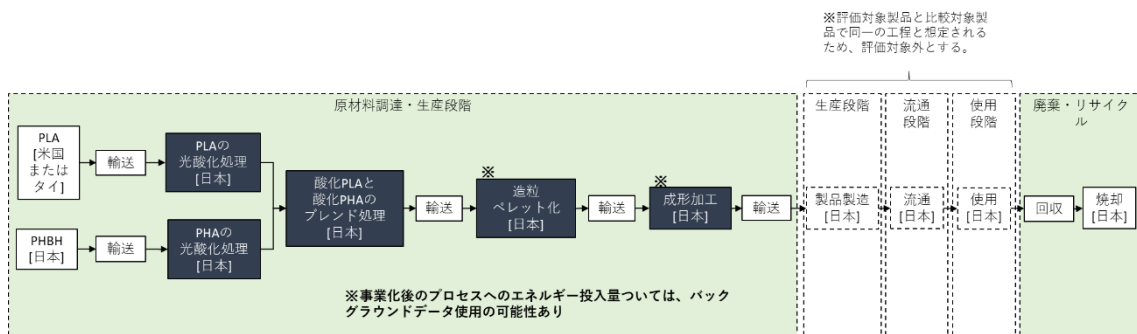


図4-10. ブレンドフィルム製造のフローとシステム境界

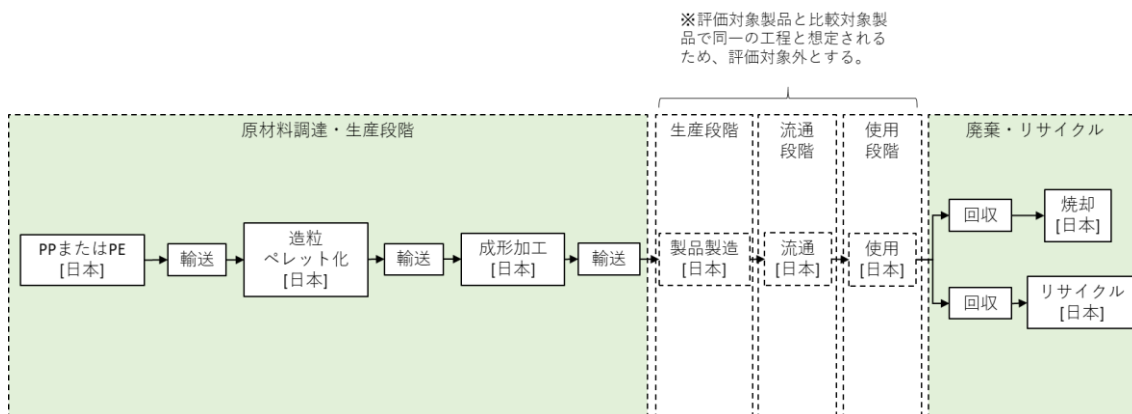


図4-11. ベースラインのフローとシステム境界

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、ブレンドフィルムの主要素材となると想定される NatureWorks 製の 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 つのシナリオでブレンドフィルムの基礎素材となる 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「PE」、「PP」の日本国内生産でのペレット生産までの温室効果ガス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、各種文献による温室効果ガスの排出量を比較して示す。[9,10]

表 4-3. ベースラインのペレット生産までの GHG 排出量
単位 : kg-CO₂e/kg ペレット

	CO ₂ e	CO ₂ e
低密度ポリエチレン	7.60E-01	1.94E+00
ポリプロピレン	7.60E-01	1.89E+00
出典	JEMAILCA	IDEA
電力の取扱	公共電力	自家発電

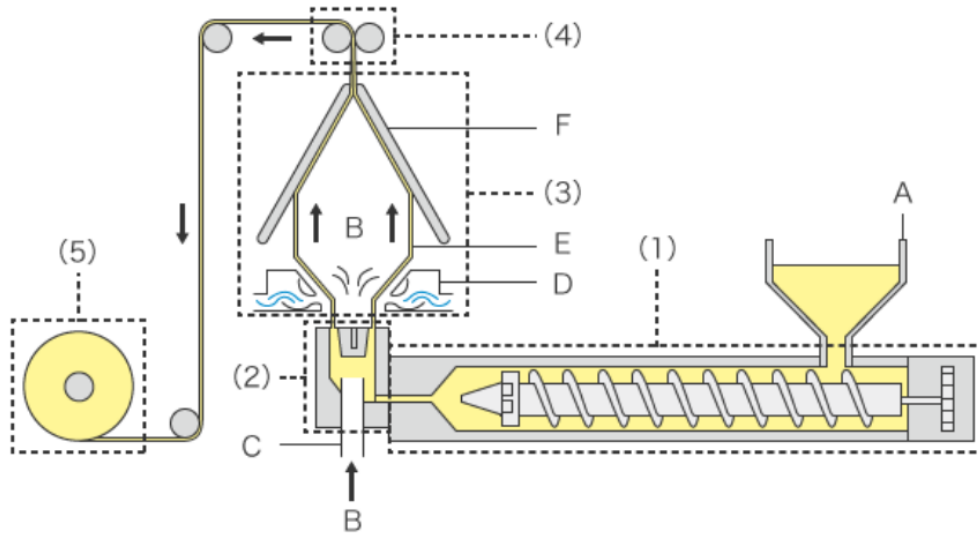
この表で、比較した 2 つの排出量は、以下のように電力の取扱が異なる。

- ・ JEMAI-LCA[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[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、素材製造までの温室効果ガス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

ペレットからフィルムを成形するには、インフレーション成形が広く適用されている。この成形法の概要を図 4-12 に示す。[11]



A.ホッパー B.空気 C.空気流入口 D.エアリング (冷却リング)
E.バブル F.ガイド板

図 4-12. 一般的なインフレーション成形機の構造

その工程は、以下に分割できる。

- ・押し出し：加熱溶融したペレットを金型に押し出す。
- ・金型：ペレットが円筒状のフィルム形状になるよう押し出す。
- ・インフレーション・冷却：フィルム状となった溶融成形品に空気を送り込み、膨らませ、同時にチューブ状に膨らんだ樹脂を空冷し、固化させる。(チューブフィルム)
- ・巻取り：チューブフィルムを巻き取り、ヒーターやカッターで所定長さに切断する。

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」[12]で大規模生産設備のアンケート等から図 4-13 のようにまとめられている。

製品名*****
 公開情報シート名称:*****
 データの性質:*****の会員企業*社の
 2009年または年度実績に基づく***平均値。

(社)プラスチック処理促進協会・樹脂加工インベントリ調査
 分析: 銜産業情報研究センター(WIC)

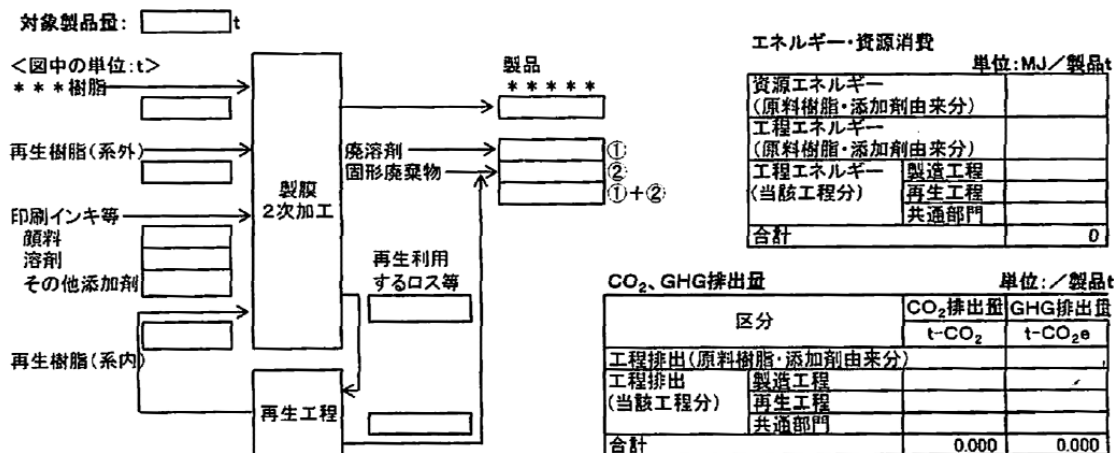


図 4-13. 樹脂加工製品のインベントリデータの整理方法

ここで、インフレーション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、LDPE 製ゴミ袋のデータ[12]を採用する。(図 4-14)

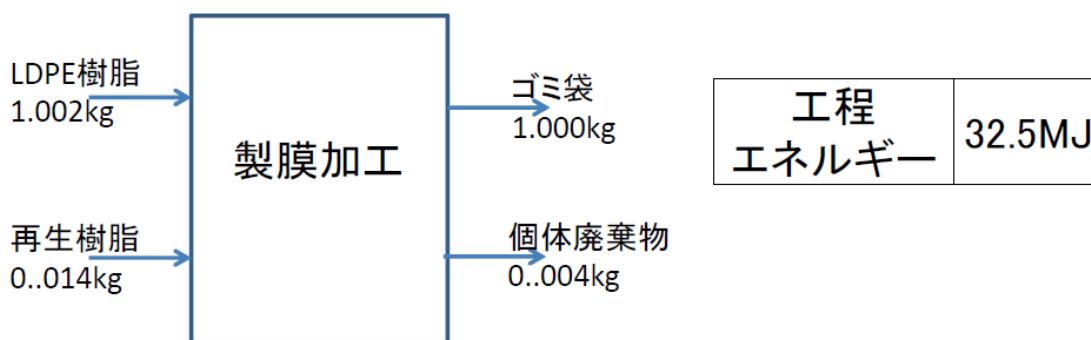


図 4-14. インフレーション成形による LDPE 製ゴミ袋製造のインベントリデータ

我が国の発電のエネルギー消費量は IDEA[10]を引用すると、「9.6MJ/kWh」であるので、「3.4kWh/kg 製品」の電力が消費されると設定できる。なお、図 4-14 から 1%未満の製品ロスがあるが、工場内などで再利用されるので本報告書ではロスは「0」と仮定する。

(3) 廃棄・リサイクル工程

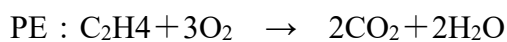
最終段階に相当する廃棄・リサイクルの考え方は以下を基本とする。

① 廃棄工程

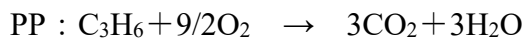
代表的な廃棄工程としては、ゴミ焼却炉内での燃焼を仮定する。本年度はそれぞれの製品の化学式から、完全燃焼されるとして CO₂ 排出量を算定する。

本事業で開発されるバイオマスフィルム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」と設定できる。

PLA：カーボンニュートラルのため、燃焼時の CO₂ 排出量は「0」。



ポリエチレン 1kg の燃焼に対し、3.14kg の CO₂ を排出。



ポリプロピレン 1kg の燃焼に対し、3.14kg の CO₂ を排出。

② リサイクル工程

使用済みレジ袋のリサイクルは、以下を基本とする。

<ベースライン>

2016年のプラスチック有効利用状況で、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。

ここで、PE,PP の発熱量は、それぞれ 46MJ/kg、42MJ/kg 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 4-4 を用いる。[10]

C 重油の発熱量は 41.9MJ/L、CO₂ 排出量は製造分を含め「3.79kg(=0.396+0.081×41.9)」であるので、PE,PP は C 重油の燃焼エネルギー相当分の CO₂ 排出量を控除できると設定する。

表 4-4. 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	3.96E-01	kg-CO ₂ e/L
C 重油燃焼	8.10E-02	kg-CO ₂ e/MJ

<ブレンドフィルム>

ブレンドフィルムのリサイクルも将来的には考慮すべきであるが、本報告書では、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設定する。なお、CO₂排出量に及ぼす影響は小さいが、埋立せず、生分解されると仮定する。

(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、引き続き報告書で更新されてきた。

本報告書では、表 4-5[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 4-5. 地球温暖化の特性化係数の推移

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

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

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 4-15 (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「40.0MJ/kg」を用いる。

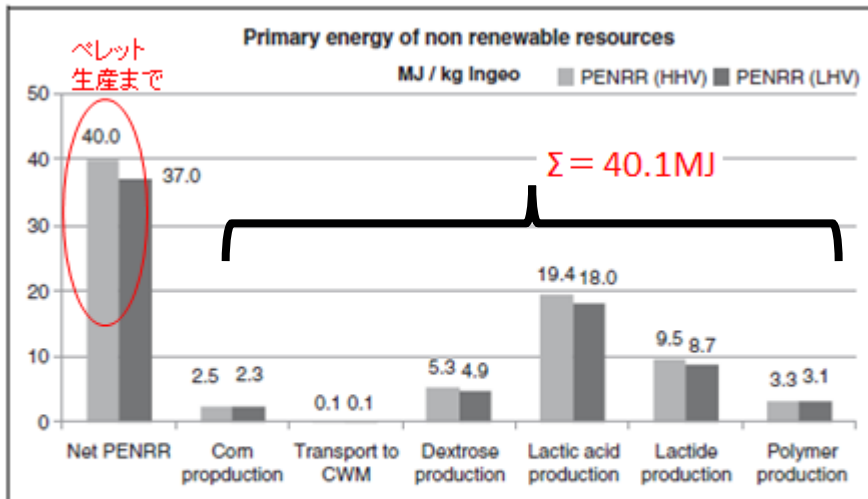


Fig. 9. Primary energy from nonrenewable resources for the total Ingeo production system and per production step.

出典)NatureWorks文献

図 4-15. 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 CO2 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[14]に示されている。そのうち、原油の諸元を以下に示す。

発熱量：38.2MJ/L、 CO2 排出量：2.62kg (=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 40MJ/kg のエネルギー消費量で「0.62kg-CO2e/kg」は大幅に小さく、CO2 排出量を控除し、一方でエネルギー消費量には計上している特徴がある。LCA 規格では、このような温室効果ガスの控除は許されていないので、温室効果ガス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 4-6(再掲)のように示しており、再生エネルギー起因の電力を 26.6MJ 消費し、これに誘発される CO2 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も電力誘

発で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 CO₂ 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）の発電原単位が IDEA[10]のアメリカデータより「7.4MJ /kWh」であるので、5.0kWh (= (40.0-2.5)/7.4) の電力が消費されることに相当する。さらに、アメリカでの発電の温室効果ガス排出原単位を用い、ペレット生産までの GWP は「3.67kg-CO₂e/kg」と推測できた。

表 4-6. 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	2015	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 CO₂ 排出量原単位は、IDEA[10]から「0.58 kg-CO₂e/kWh」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。

- ・ペレット生産まで（アメリカ）：3.67kg-CO₂e/kg ペレット
- ・インフレーション成形（日本）：1.97kg-CO₂e/kg 製品（=0.58kg-CO₂e/kWh×3.4kWh/kg）
- ・燃焼（日本）：0kg

計 5.64kg-CO₂e

一方、ベースラインとなる PE,PP のシステム全体での GHG 排出量は、全量(100%)が燃焼される前提条件と設定する。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 3.14kg に比べ明らかに小さい。これは埋め立てるケースが GHG 排出量が少なく有利であるが、比較する「機能」が「フィルム用途+廃棄物埋め立て」となり、「フィルム用途」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る、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

	IDEA[10]
GHG 排出量 (kg-CO ₂ e)	3.63E-02

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 PE 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、PE の有効利用を考慮しない場合には、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り、100%サーマルリサイクルされた場合には、GHG 排出量は削減される。

表 4-8. シナリオ 1 に基づく各素材の GHG 排出量比較(1) (単位:kg-CO₂e/kg 製品)

シナリオ 1	PLA	PE				
有効利用率	—	0%	25%	50%	75%	100%
ペレット	3.67	1.94	1.94	1.94	1.94	1.94
成形	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97
燃焼	0.00	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
小計	5.64	7.05	7.05	7.05	7.05	7.05
サーマルリサイク ル	0.00	0.00	-1.04	-2.08	-3.12	-4.16
総計	5.64	7.05	6.01	4.97	3.93	2.89

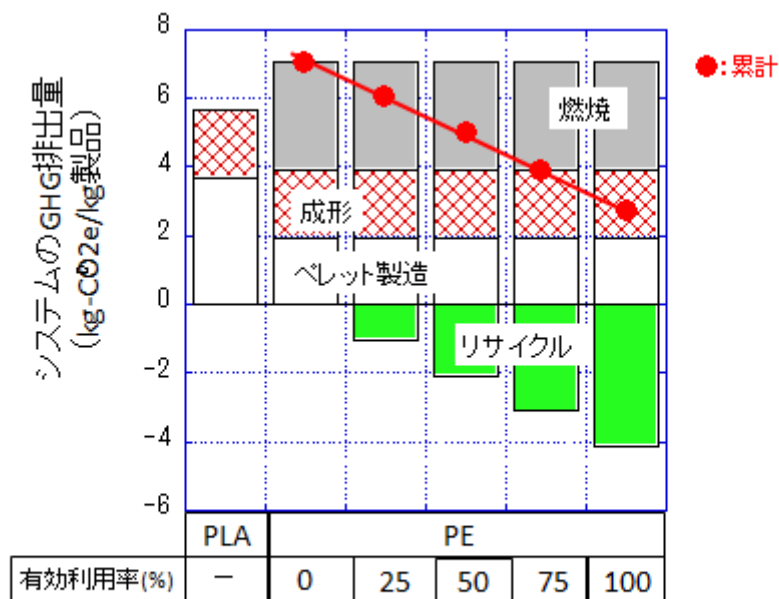


図 4-16. シナリオ 1 に基づく GHG 排出量比較 (PLA vs. PE)

表 4-8 に示した試算結果を、PE の率を変数にして図 4-16 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 30%で、PLA とほぼ等しくなることがわかる。

表 4-9 には、シナリオ 1 に基づく GHG 排出量を、ベースラインの PP 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、PE と同様の傾向が得られたことは明らかである。

表 4-9. シナリオ 1 に基づく各素材の GHG 排出量比較(2) (単位:kg-CO₂e/kg 製品)

シナリオ 1	PLA	PP				
有効利用率	—	0%	25%	50%	75%	100%
ペレット	3.67	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89
成形	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97
燃焼	0.00	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
小計	5.64	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00
サーマルリサイク ル	0.00	0.00	-0.95	-1.90	-2.85	-3.80
総計	5.64	7.00	6.05	5.10	4.15	3.20

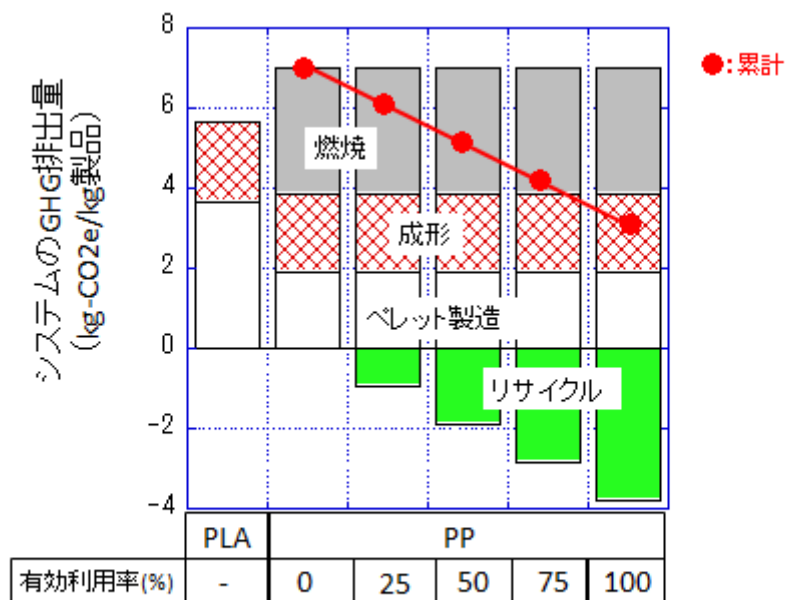


図 4-17. シナリオ 1 に基づく GHG 排出量比較 (PLA vs. PP)

表 4-9 に示した試算結果を、PP の有効利用率を変数にして図 4-17 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 35%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 4-18 (再掲) を公表している。

シナリオ2では、CO₂uptake (吸収) を「0」と仮定し、ペレット生産までに「2.44kg-CO₂e/kg の GHG が排出される。

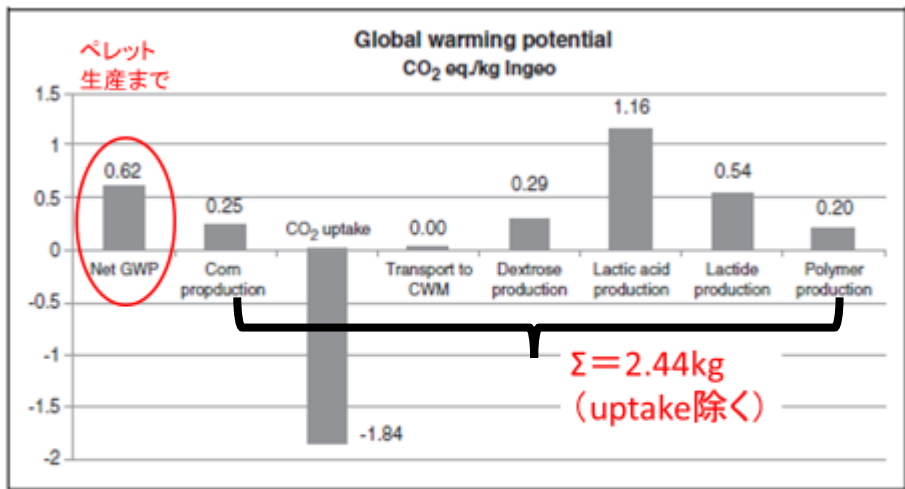


Fig. 8. Net GWP for the total Ingeo production system and the GWP per individual production step.

出典) NatureWorks 文献

3

図 4-18. 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 4-10 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、有効利用を考慮しない場合には、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、サーマルリサイクル (有効利用) 比率が上がるにつれ、バイオプラスチックとの GHG 排出量の差異は小さくなり、100%サーマルリサイクルされた場合には、GHG 排出量は約 3.5kg ベースラインが小さい。

表 4-10. シナリオ 2 に基づく各素材の GHG 排出量比較 (単位 : kg-CO₂e/kg 製品)

シナリオ 2	PLA	PE				
有効利用率	—	0%	25%	50%	75%	100%
ペレット	2.44	1.94	1.94	1.94	1.94	1.94
成形	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97
燃焼	0.00	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
小計	4.41	7.05	7.05	7.05	7.05	7.05
サーマルリサイクル	0.00	0.00	-1.04	-2.08	-3.12	-4.16
総計	4.41	7.05	6.01	4.97	3.93	2.89

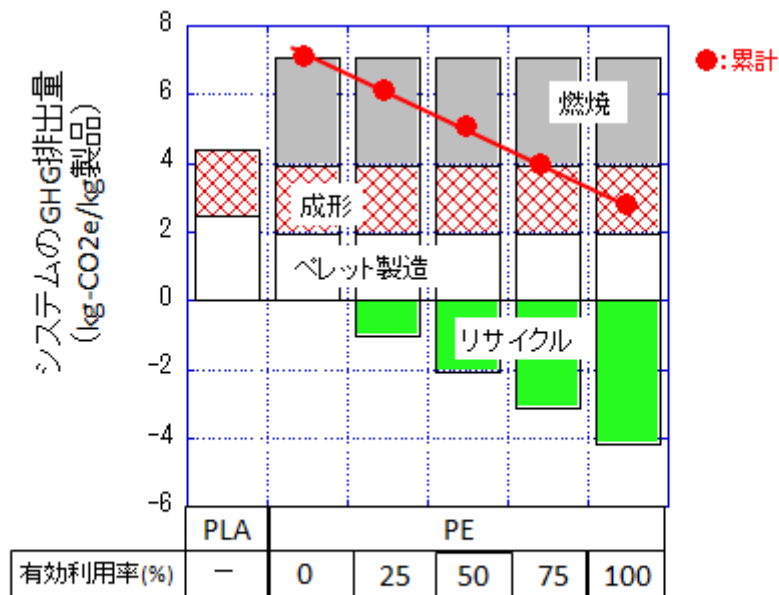


図 4-19. シナリオ 2 に基づく GHG 排出量比較 (PLA vs. PE)

表 4-10 に示した試算結果を、PE の有効利用率を変数にして図 4-19 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 60%で、PLA とほぼ等しくなることがわかる。

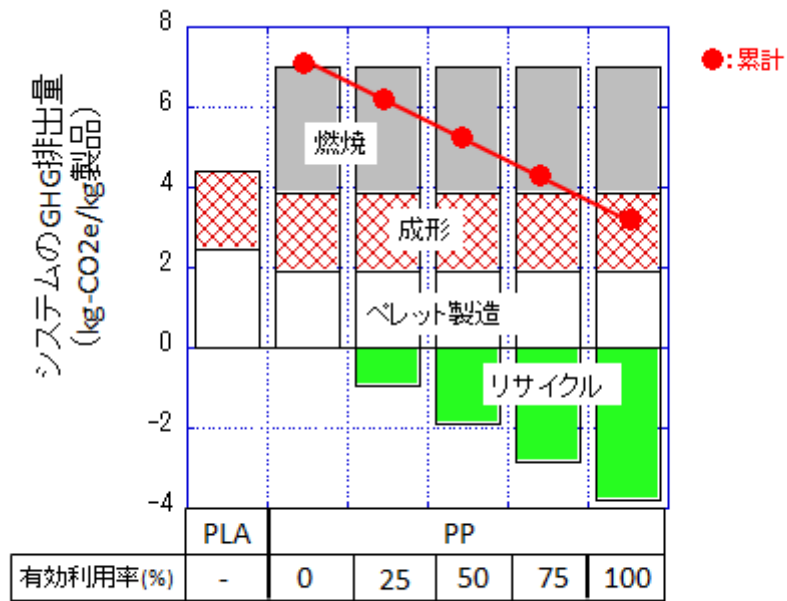


図 4-20. シナリオ 2 に基づく GHG 排出量比較 (PLA vs. PP)

PP の有効利用率を変数にして図 4-20 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 70%
 で、PLA とほぼ等しくなることがわかる。

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 (図 4-17) のうち、シナリオ3では、CO₂uptake (吸収) し、ペレット生産までに「0.62kg-CO₂e/kg」の GHG が排出される。シナリオ1と同様に、表 4-11 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、有効利用を考慮しない場合には、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、サーマルリサイクル比率が上がるにつれ、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 4-11. シナリオ3に基づく各素材の GHG 排出量比較 (単位 : kg-CO₂e/kg 製品)

シナリオ3	PLA	PE				
有効利用率		0%	25%	50%	75%	100%
ペレット	0.62	1.94	1.94	1.94	1.94	1.94
成形	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97
燃焼	0.00	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
小計	2.59	7.05	7.05	7.05	7.05	7.05
サーマルリサイクル	0.00	0.00	-1.04	-2.08	-3.12	-4.16
総計	2.59	7.05	6.01	4.97	3.93	2.89

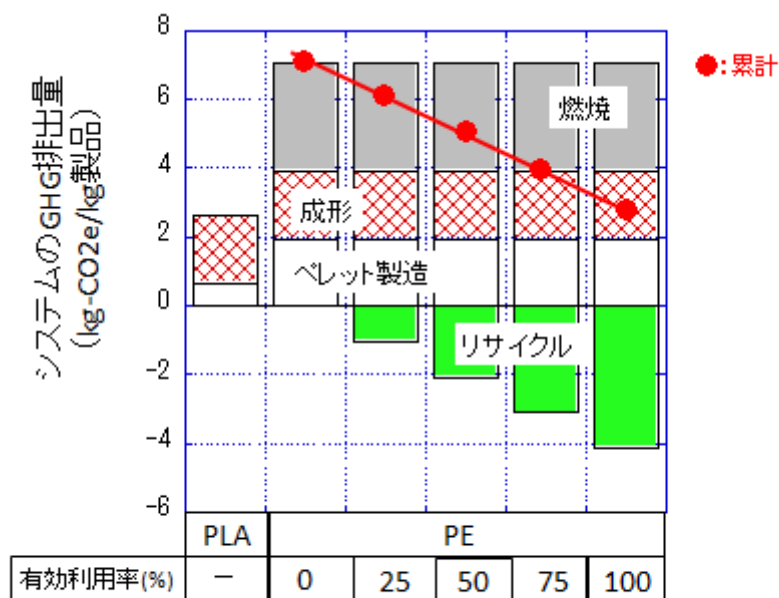


図 4-21. シナリオ3に基づく GHG 排出量比較 (PLA vs. PE)

表 4-11 に示した試算結果を、PE の有効利用率を変数にして図 4-21 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 100%でも、PLA の GHG 排出量が小さいことがわかる。

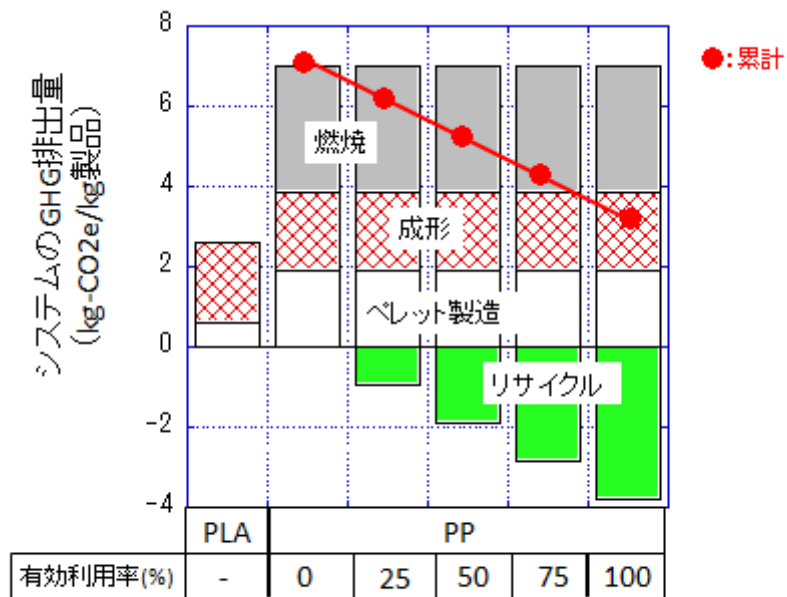


図 4-22. シナリオ 3 に基づく GHG 排出量比較 (PLA vs. PP)

PP の有効利用率を変数にして図 4-22 に要因別に図示した。

この図から、PE と同様に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 100%でも、PLA の GHG 排出量が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、次の要因により 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フィルム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 4-12 には、NatureWorks がこれ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)

表 4-12. インジオペレットの GHG 排出量の推移

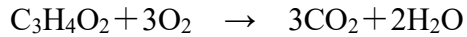
公表年	2005	2009	2014	2015			
				シナリオ 1	シナリオ 2	シナリオ 3	差異(2- 3)
GHG 排出量 (kg-CO ₂ e/kg)	2.02	1.3	0.72	3.67	2.44	0.62	1.82

この表に示すように、シナリオ 2 と 3 との差異は、「1.82kg-CO₂e/kg-PLA」である。

また、Natureworks 文献では、uptake (吸収) 分の CO₂ 排出量を「1.84kg-CO₂e/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、(C₃H₄O₂)_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、CO₂ が排出される。



PLA1kg の燃焼に対し、「1.83kg の CO₂」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「0.62kg CO₂e/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 CO₂e/kg-PLA」：カーボンニュートラルでなく、燃焼時の CO₂ を加算。
- ・「0.62kg CO₂e/kg-PLA」：カーボンニュートラルで燃焼時の CO₂ 排出量が「0」。

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、「0.62kg CO₂e/kg-PLA」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、「2.44kg CO₂e/kg-PLA」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-CO₂e/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-CO₂e/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 PE のシステムと GHG 排出量の差異を使用済み PE の有効利用率を変数として比較した。（図 4-23）

ベースラインである PP のシステムと GHG 排出量の差異を使用済み PE の有効利用率を変数として比較した。（図 4-24）

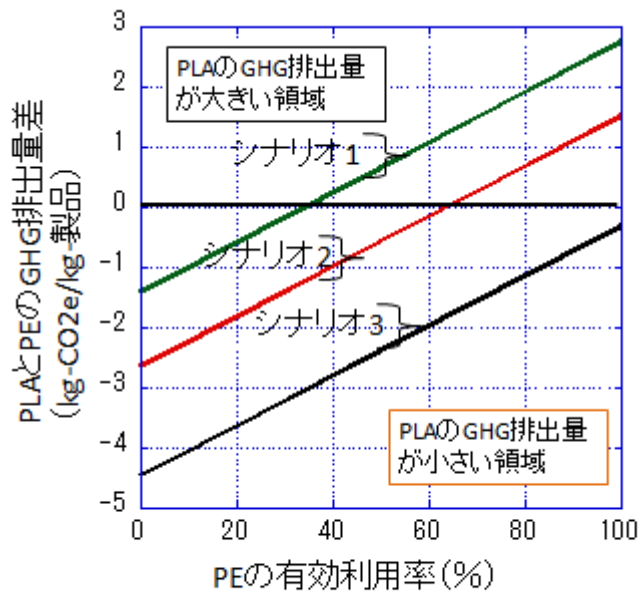


図 4-23. PLA とベースラインの PE との GHG 排出量の差異

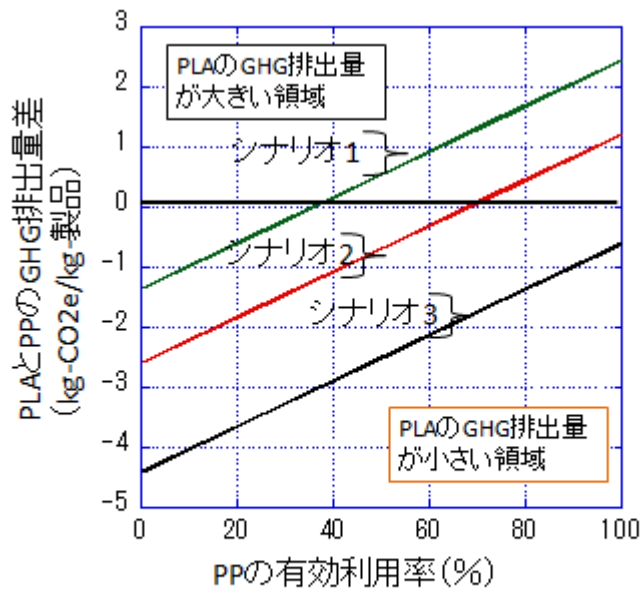


図 4-24. PLA とベースラインの PP との GHG 排出量の差異

ベースラインの PE と PP のペレット製造までの GHG 排出量が若干異なることに加え、それぞれの発熱量が PE が大きい、ほぼ同等の傾向を示している。

これらの図から、インジオの GHG 排出量に加え、ベースラインの PE,PP の有効利用率が、バイオマスフィルムの 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 PE,PP 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[15]を参照する。(図 4-25)

図 4-25 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 4-23,24 に示した GHG 排出量の差異を PE,PP 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、バイオマスフィルム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 PHA、PBS のブレンドおよびその比率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バイオマスフィルムのブレンドや成形時のインベントリデータを考慮して、バイオマスフィルム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。

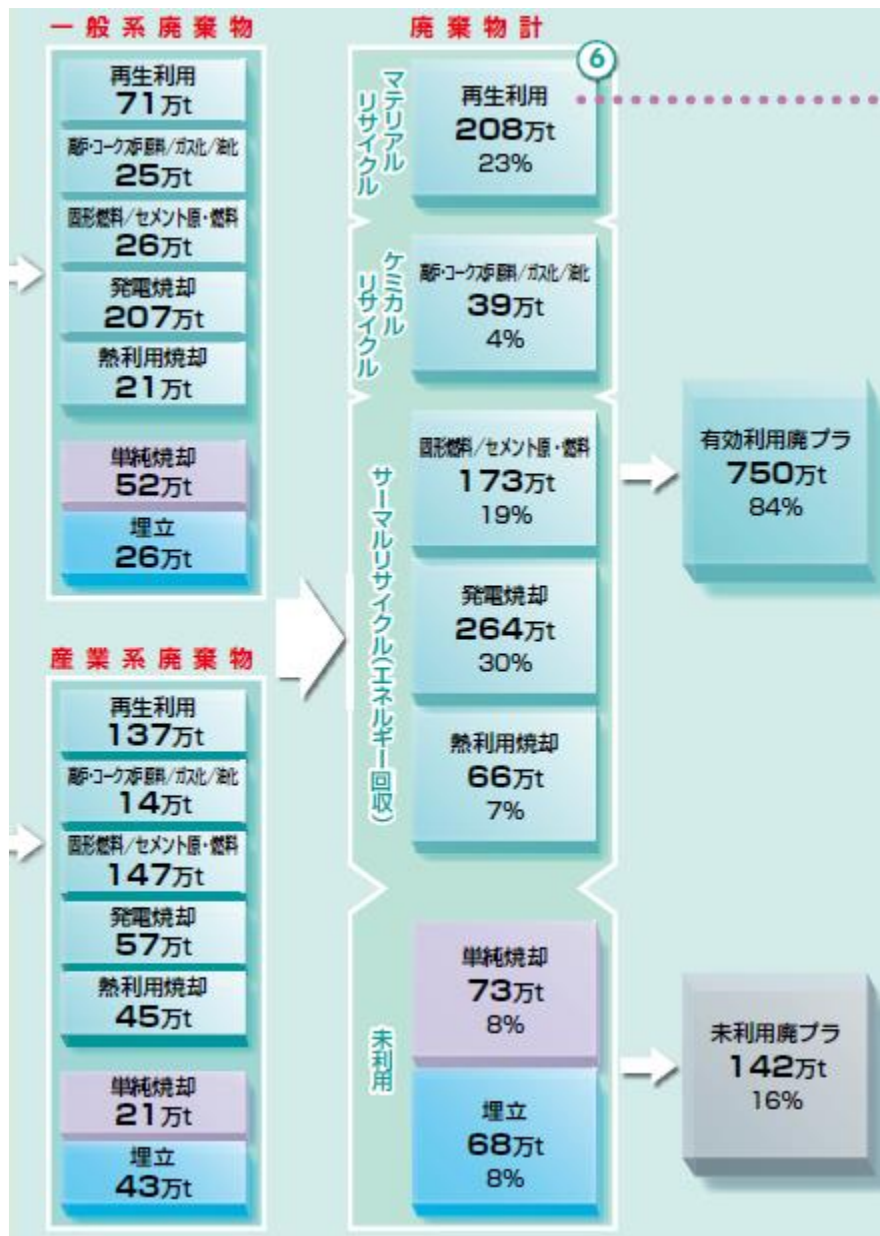


図 4-25 日本での使用済みプラスチックのリサイクル状況 (2017年)

(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以示される。

- ・ペレット製造
- ・加工（インフレーション成形）

PLA ブレンドフィルム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場合、従来の PE フィルムが PLA フィルムに 1.2 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、PE 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 4-13 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 4-13. PE ペレット 1kg 製造までのエネルギー消費量（出典：IDEA[4-10]）

1)化石エネルギー		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	8.74E-04	5.71E-02	1.34E+00	6.34E-02	
消費エネルギー	MJ/kg-PE	2.53E-02	1.47E+00	5.99E+01	3.46E+00	6.49E+01
比率		0%	2%	92%	5%	100%
2)再生エネルギー		地熱等	太陽光等	風力等	水力等	計
消費エネルギー	MJ/kg-PE	9.44E-04	1.84E-03	1.29E-03	1.32E-01	1.36E-01
総計	MJ/kg-PE	65.0				
化石エネルギー	比率	99.8				
再生エネルギー	比率	0.2				

表 4-13 から、日本で製造された PE ペレットでは、PE 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 65MJ/kg のエネルギーが消費され、そのうち再生エネルギーは 0.2%程度である。

表 4-14 には PP 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。

表 4-14. PP ペレット 1kg 製造までのエネルギー消費量 (出典：IDEA[4-10])

1)化石エネルギー		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	4.30E-04	5.15E-02	1.33E+00	5.54E-02	
消費エネルギー	MJ/kg-PP	1.25E-02	1.32E+00	5.95E+01	3.02E+00	6.38E+01
比率		0%	2%	92%	5%	98%
2)再生エネルギー		地熱等	太陽光等	風力等	水力等	計
消費エネルギー	MJ/kg-PP	8.06E-04	1.48E-03	1.04E-03	1.09E-01	1.12E-01
総計	MJ/kg-PP	63.9				
化石エネルギー	比率	99.8				
再生エネルギー	比率	0.2				

表 4-14 から、PE ペレットと同様に、日本で製造された PP ペレットでは、PP 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 65MJ/kg のエネルギーが消費され、そのうち再生エネルギーは 0.2%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 4-15 にまとめた。

表 4-15. PLA と PE,PP 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	PE	PP
1)化石エネルギー	40.1	64.9	63.8
2)再生エネルギー	26.6	0.1	0.1
総計	66.7	65.0	63.9
備考	アメリカ製造	日本製造	日本製造

表 4-15 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、PE,PP 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 4-14 に示したように 32.5MJ/kg でいずれのシステムでも同一である。

したがって、PE,PP を PLA に代替することにより、化石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。

PLA-PHA ブレンドフィルムでの代替目標量が 2025 年で 1% (置き換え量として 1 万トン/年)、PLA-PBS ブレンドフィルムでの置き換え量が 2025 年で 0.2% (置き換え量として 2 千トン) を目標と設定している。この代替量から、プラゴミ焼却による CO₂ 排出量が削減される。本技術により化石由来プラの 2%がバイオマスプラに置き換わることでバイオマスプラ国内流通量は 12 万トンにまで拡大可能と見込まれる。ここで、2016 年度のバイオマスプラ国内流通量は 4.4 万トンであり、それにより削減された CO₂ 排出削減量は 8.2 万トン CO₂ と推計されている (政府の温室効果ガス排出・吸収目録に基づいた JBPA 算出値)。一方、国内の包装材に係るプラスチック利用量は年間約 400 万トンである。これらのデータに基づくと、本技術により化石由来プラの 2%がバイオマスプラに置き換わることでバイオマスプラ国内流通量は 12 万トンにまで拡大可能と見込まれる。これによりプラゴミ焼却による CO₂ 排出削減量は、23 万トン (=400×2%×8.2/4.4 +8.2) に達する。

次年度以降、ブレンドフィルム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) 製品単位面積あたりの GHG 排出量

今までの検討では、ペレット製造等のデータ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で比較した。しかし、フィルムの機能単位として単位面積 (1m²) を設定しているので、換算が必要である。なお、機能単位の項で前述したように PLA,PE,PP の比重は、それぞれ 1.24、0.92、0.91 と設定する。さらに、フィルムの厚みは 20μm と設定する。

まず、1m²あたりの質量は、次のように整理できる。

$$\text{本開発品} : 24.8\text{g} = 20\mu\text{m} \times 1\text{m}^2 \times 1.24$$

$$\text{PE} : 18.4\text{g} = 20\mu\text{m} \times 1\text{m}^2 \times 0.92$$

$$\text{PP} : 18.2\text{g} = 20\mu\text{m} \times 1\text{m}^2 \times 0.92$$

そこで、上記の重量に対応したバイオマスフィルムの GHG 排出量は、以下のように試算できる。

対象とするシステム全体での GHG 排出量は、以下のとおり。

- ・ペレット生産まで : 3.67kg-CO₂e/kg ペレット
- ・インフレーション成形 : 1.97kg-CO₂e/kg 製品 (=0.58kg-CO₂e/kWh×3.4kWh/kg)
- ・燃焼 (日本) : 0kg

計 5.64kg-CO₂e/kg フィルム

ここから、単位面積 (1m²) あたりの GHG 排出量は、「140g-CO₂e/m²」である。

表 4-16 には、単位面積あたりの GHG 排出量を、PLA と PE を比較してまとめた。ここで、単位は「g-CO₂e」である。

さらに、表 4-17 には、単位面積あたりの GHG 排出量を、PLA と PP を比較してまとめた。

それぞれのフィルムで比重が異なるが、基材のである PLA の GHG 排出量、ベースラインのサーマルリサイクルの有効利用率に影響を受けることは明らかである。

表 4-16. 単位面積当たりの GHG 排出量 (PLAvs.PE)

単位 : g-CO₂e/m²

シナリオ	シナリオ1	シナリオ2	シナリオ3	PE				
質量(g/m ²)	24.8			18.4				
有効利用率	-			0%	25%	50%	75%	100%
ペレット	91	61	15	36	36	36	36	36
成形	49	49	49	36	36	36	36	36
燃焼	0	0	0	58	58	58	58	58
小計	140	109	64	130	130	130	130	130
サーマルリサイクル	0	0	0	0	-19	-38	-57	-77
総計	140	109	64	130	111	91	72	53

表 4-17. 単位面積当たりの GHG 排出量 (PLAvs.PP)

単位 : g-CO₂e/m²

シナリオ	シナリオ1	シナリオ2	シナリオ3	PP				
質量(g/m ²)	24.8			18.2				
有効利用率	-			0%	25%	50%	75%	100%
ペレット	91	61	15	34	34	34	34	34
成形	49	49	49	36	36	36	36	36
燃焼	0	0	0	57	57	57	57	57
小計	140	109	64	127	127	127	127	127
サーマルリサイクル	0	0	0	0	-17	-35	-52	-69
総計	140	109	64	127	110	93	76	58

4-5. 今後の課題と計画

本事業で開発するバイオマスフィルムの 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フィルム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、当該製品のサーマルリサイクルの有効利率設定
- ・ 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。

さらに、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。例えば、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、ブレンドされたバイオマスフィルムの GHG 排出量を比較したい。

4-6. まとめ

バイオマスフィルムの GHG 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 PLA を含むペレット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ため、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 PE,PP 樹脂のサーマルリサイクル時の有効利用率に着目して、対象とするシステム全体の GHG 排出量を試算した。

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、12万トンがブレンドフィルムに代替されることで GHG 排出削減量は約 23万トンと見込まれる。

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。

4-7. 参考文献

- [1] Martina Krüger, Benedikt Kauertz, Andreas Detzel; Life Cycle Assessment of food packaging made of Ingeo™ biopolymer and (r)PET, Final report, (29 January 2009), IFEU GmbH, Heidelberg
- [2] NatureWorks, A Comparison of Clamshell Food Packaging Made from Ingeo and r-PET (<https://www.natureworksllc.com/Japan> から入手)
- [3] <https://www.natureworksllc.com/Japan>
- [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
- [5] http://www.env.go.jp/policy/hozen/green/g-law/archive/h19com_02/ref02.pdf
- [6] <https://www.unitika.co.jp/terramac/how/>
- [7] <https://plastics-japan.com/archives/254>
- [8] <https://www.toishi.info/sozai/plastic/sg.html>
- [9] 産業環境管理協会 : JEMAI-LCA (LCA ソフトウェア) (2005)
- [10] 産業技術総合研究所 : IDEA データベース V2.2 (2018)
- [11] (株) ニップラ : https://www.npl-jsw.co.jp/about_injection-molding/
- [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
- [12] 環境省編 : IPCC Report Communicator
- [13] 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/>
- [14] 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/>

第五章 PLA ブレンドフィルムに関する原料確保と市場調査（長瀬産業株式会社）

PLA の原料確保に向けて PLA をとりまく現況を調べた。

PLA の大手サプライヤー（国：2018 年生産数量／2019 年生産数量）は、以下 4 社である。

- ①NATUREWORKS（アメリカ：160,000t／170,000t）
- ②TOTAL CORBION（タイ：0／20,000t）
- ③海星生物材料（中国 1：10,000t／15,000t）
- ④BBCA（中国：0／3,000t）＊新興サプライヤー：2025 年 100 万 t の増設計画あり

一方、日本国内の需要は、

- ・ 2018 年実績 5,068 t
- ・ 2019 年推実 4,606 t
- ・ 2020 年予測 6,900 t

であり、過去 10 年間 約 5,000 t／年と需要横ばいであった。しかし、CO₂削減、脱プラの動きによる世界的な需要増により、2019 年は前年割れとなり、タイト感が強まっている。さらに今後、世界需要は 2030 年まで年率 20%増と予測されている。また、大手 2 社は、EU を重点販売地域としており日本向けは今後も需要増に対応できない状況が続く見通しである。

また、もう一つ大きなタイト要因として、シェールガス採掘用途が挙げられる。シェールガス採掘において、貯留槽である岩石を破碎後の亀裂固定の目的や採掘時に使用する化学物質の地下水への流出を防ぐ目的で固形物（プロパント）が必要となる。PLA は生分解性を有するためこのプロパントとして採用されており、NatureWorks 社の PLA はシェールガス採掘用途のため日本への出荷が抑えられている状況である。

また、バイオマスプラスチックが関連する展示会への参加や各社個別のニーズヒアリングにより、バイオマスプラスチックに対する需要の高まりを確認できた。今後アウトプットメーカーへのニーズヒアリングを引き続き行い、応用用途の絞り込みを次年度初期に達成することを目指す。

〈別添参考資料 1 : 仕様書〉