

令和2年度

<脱炭素社会を支えるプラスチック等資源循環システム構築実証事業>

(オールバイオマスプラからなる耐衝撃性樹脂の開発と用途展開)

委託業務成果報告書

令和3年3月

国立大学法人 大阪大学



## 概要

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

本年度は PLA を中心として EuTPI との動的架橋による靱性向上を検討した。ブレンド条件を精査し、モルフォロジー観察、機械的性質、熱的性質からブレンドによる物性改善を評価した。適切な架橋剤とその添加量、混練条件を精査することで、EuTPI を 10% 添加したブレンドで PLA の 10 倍以上の靱性を獲得し、ABS の物性を凌駕した。モルフォロジー観察より非相溶である EuTPI と PLA が動的架橋により界面親和性が向上することを見出し、動的架橋による物性向上との関連を明らかにした。

また、オールバイオマスプラ製品の  $\text{CO}_2$  削減量を LCA 手法を用いて評価した。本年度は、PLA の GHG（Green House Gas= $\text{CO}_{2\text{eq}}=\text{CO}_{2\text{e}}=\text{CO}_2$ ）排出量の精査、各種バイオマス樹脂の GHG 換算排出量調査、EuTPI ブレンド製品の LCA、ベースラインのマテリアルリサイクルも考慮した対象システムの GHG 排出量に及ぼす影響を検討した。主たる成果は、①バイオプラスチックの GHG 排出量は炭素吸収を含む場合が多いので、設定したシステム境界に適したデータを選定することが必要である、②基材候補であるバイオ PBS の GHG 排出量は文献調査の結果 PLA のそれより大きい、③中国から原料を輸入する EuTPI を PLA にブレンドしたバイオマス製品の GHG 排出量を把握した、④ベースラインの ABS 樹脂が、家電リサイクル法に基づいて 30%の再生樹脂がマテリアルリサイクルされ、残りがサーマルリサイクルされた条件で機能単位を設定した結果、PLA/EuTPI ブレンド製品の GHG 排出量はベースラインよりも小さく、 $\text{CO}_2$  削減能力が大きい、である。今後、以下を明確にしていくことが必要である。

- ・開発品のマテリアルリサイクルの可能性を把握した GHG 削減効果の定量化
- ・エネルギー起因以外の GHG 排出や水消費などの環境フットプリントの検討
- ・実際の加工時のエネルギー消費を含めたデータの高精度化させた LCA の実施
- ・マテリアルリサイクル以外のリサイクルの代替プロセスの検討
- ・日本のプラスチックリサイクル状況を反映した LCA の実施

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であり、具体的な用途に対応した LCA 検討が必要である。

## Abstract

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

In this fiscal year, we examined the dynamic crosslinking conditions of EuTPI and PLA or PBS, and evaluated the improvement of physical properties based on morphological observation, mechanical properties, and thermal properties. Peroxide compounds were used as the dynamic crosslinking agent. The appropriate blending conditions of EuTPI enhanced PLA toughness by more than 10 times, which was also higher than that of ABS. The morphology observation of the blend showed that the interface interaction between immiscible EuTPI and PLA was improved by the dynamic crosslinking, leading to the production of the high-performance biomass plastic blend with the high toughness.

The CO<sub>2</sub> reduction of all biomass plastic products was evaluated using the LCA methodology. In this fiscal year, the detailed examination of GHG (green house gas) emissions of PLA, PBS, and EuTPI, LCA of the EuTPI blend products, GHG emissions of the target system considering material recycling of the baseline was made. The main results are as follows. (1) GHG emission of bioplastics often includes carbon absorption, and it is necessary to select data suitable for the system boundaries; (2) GHG emission of bio-PBS, which is a candidate base material, is larger than that of PLA as a result of literature search, (3) GHG emission of biomass products blended with EuTPI imported from China into PLA is evaluated, (4) Considering the conditions that 30 % of baseline ABS is material-recycled based on the Home Appliance Recycling Law and the rest is subjected to the thermal recycling, GHG emission of EuTPI/PLA blend is smaller than that of ABS, implying the larger reduction ability of CO<sub>2</sub>.

In the future, it is necessary to clarify the following factors: (A) quantification of GHG reduction effect that grasps the possibility of material recycling of developed products; (B) Examination of environmental footprints such as GHG emission and water consumption other than those caused by energy; (C) implementation of LCA with use of highly accurate data including energy consumption during actual processing; (D) examination of alternative recycling processes other than material recycling; (E) implementation of LCA that reflects the status of plastic recycling in Japan.



## 目次

### 第1章 序論

1-1	バイオプラスチック	5
1-2	バイオマスプラスチック	5
1-3	バイオエラストマー	8
1-4	本事業全体の目的	13

### 第2章 バイオマスプラへの EuTPI 添加による高性能化

2-1	EuTPI/PLA ブレンド動的架橋の基盤技術開発	16
2-1-1	EuTPI/PLA ブレンド動的架橋条件の検討	16
2-1-2	EuTPI/PLA ブレンド動的架橋の成形条件の検討	22
2-1-3	EuTPI/PLA ブレンドのキャラクタリゼーション	24
2-2	EuTPI/PBS 動的架橋の基盤技術開発	28
2-2-1	PLA/PBS 動的架橋ブレンドの開発	28
2-2-2	相溶化剤を用いる PBS/EuTPI ブレンドの開発	30
2-3	実機向け連続混練プロセス開発	30
2-3-1	開発背景	30
2-3-2	実験	31
2-3-2-1	バッチ混練実験	31
2-3-2-2	連続混練実験	31
2-3-2-3	評価用サンプル制作	36
2-3-2-4	測定と評価	37
2-3-3	EuTPI/PLA の連続混練プロセス開発	38
2-3-3-1	EuTPI/PLA 架橋前の予備混練	38
2-3-3-2	EuTPI/PLA 動的架橋連続混練プロセスの予備検討	47
2-3-3-3	DCP を架橋開始剤とした動的架橋の連続混練結果	49
2-3-3-3-1	DCP 投入前後のトルク変化	50
2-3-3-3-2	相分離構造の配合組成依存性	53
2-3-3-3-3	力学特性評価	58
2-3-3-4	P25B-40 を架橋開始剤とした動的架橋の連続混練結果	61
2-3-3-5	不均一架橋の課題と対策	66
2-3-3-5-1	不均一架橋の現状	66
2-3-3-5-2	P25B-40 を架橋開始剤とした場合の操作方法改良	67
2-3-3-5-3	Luperox101 を架橋開始剤とした動的架橋の連続混練結果	71
2-3-4	実機向け連続混練プロセス開発のまとめ	74

2-4	まとめ	75
第3章 CO <sub>2</sub> 削減量の評価		
3-1	目的	76
3-2	本調査の範囲	77
3-3	ベースライン製品の利用状況と機能単位	78
3-3-1	ABS樹脂生産と需要	78
3-3-2	機能単位設定の考え方	81
3-3-3	家電製品のリサイクル状況	83
3-3-4	ベースラインのマテリアルリサイクル	100
3-3-5	家電リサイクル工場での入出力データ	105
3-3-6	機能単位の設定	111
3-4	バイオマス製品の利用とLCA	112
3-4-1	プラスチック資源循環戦略	113
3-4-2	バイオプラスチックの生産量	114
3-4-3	バイオPET	115
3-4-4	バイオPE	117
3-4-5	PLA (ポリ乳酸)	119
3-4-6	バイオPBS	125
3-4-7	機能単位の設定	128
3-5	オールバイオマスプラブレンド製品のLCA	129
3-5-1	対象製品	129
3-5-2	機能単位	129
3-5-3	システム境界	130
3-5-4	部品のフロー設定とインベントリデータ	131
3-5-5	LCA結果 (インベントリ分析)	137
3-5-6	LCA試算結果の討論	140
3-5-7	LCAのまとめ	148
3-6	まとめ	149
参考文献		150

## 第1章 序論

### 1-1 バイオプラスチック

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



図 1-1 バイオプラスチック

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

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

表 1-1 バイオプラスチックの分類

## 1-2 バイオマスプラスチック

21 世紀になり、石油・石炭や天然ガスなどの枯渇性資源対策と地球温暖化問題が社会的にクローズアップされるにつれ、循環型社会構築に向けた取組みとして、バイオマスを利用したエネルギー生産が注目されるようになった。バイオマスとは、植物の光合成によって作り出され、生物由来の有機性資源と定義され、枯渇性資源には限りがあることと対照的に、バイオマスは太陽と水と植物があるかぎり、持続的に再生できる資源である。バイオマスは食品廃棄物、家畜排泄物、建設発生木材、製材工場残材、下水汚泥等の廃棄系バイオマス、稲わら、もみ殻、間伐材等の未利用バイオマス、飼料作物、デンプン系作物等の資源作物に分類される。バイオマスは二酸化炭素を固定化したものであり、バイオマスから作ったエネルギーを使用して二酸化炭素を排出したとしても、地球上の二酸化炭素濃度が上昇しない（図 1-2）。バイオマスエネルギーはカーボンニュートラルと捉えられ、バイオマスエネルギーの利用は石油由来資源の枯渇対策としても重要である。オイルリファイナリーの中でエネルギー利用と並んで重要なプラスチックについても、バイオリファイナリーへのシフトが社会的に強く求められている。オイルリファイナリーと異なり C3 ベースの製品体系を含んでおり、新しい基盤技術の構築が必要である。

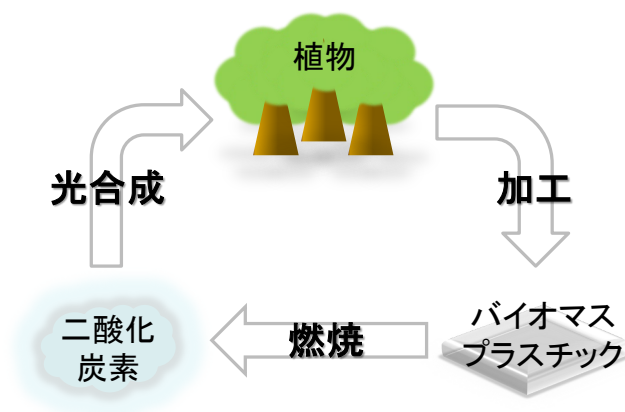


図 1-2 カーボンニュートラル

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

乳酸（ポリ L 乳酸、PLA）であり、バイオマスの発酵により乳酸を生産し、これを化学プロセスで変換・重合して PLA を製造する。

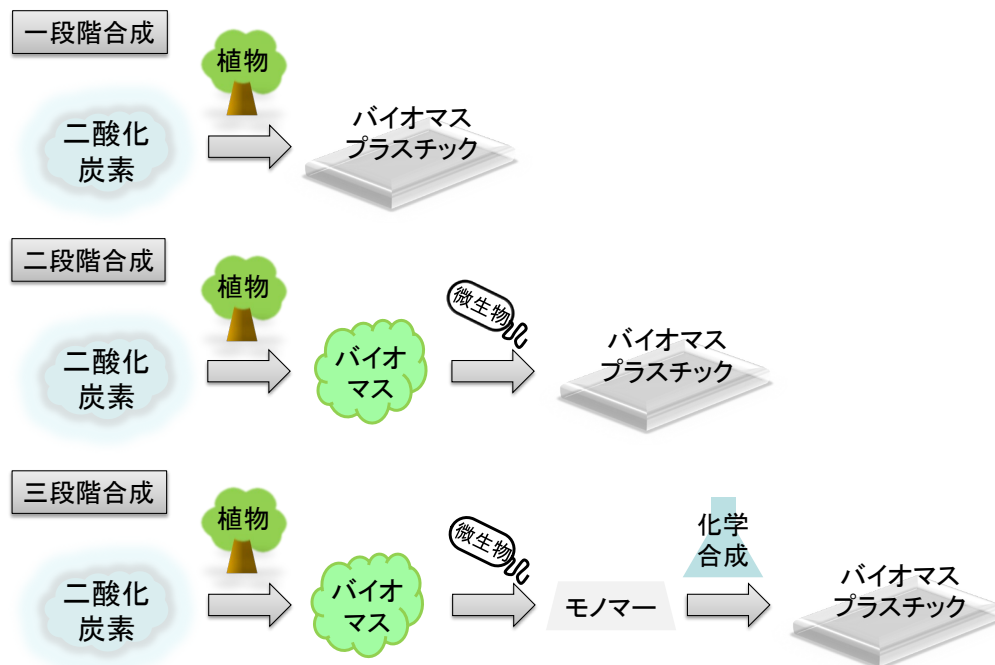


図 1-3 バイオマスプラスチックの製造ルート

最近、プラスチックのバイオ化に関する技術開発が急速に進んでいる。バイオエタノールを原料とするバイオ PE は石油由来の PE と同等の取り扱いができるため、その普及が期待されている。バイオ PE は 1 キロ当たり 4.3~4.9 キロの二酸化炭素排出を削減でき、約 70-74 %温室効果ガスを削減できるとされる。バイオマス由来原料を用いたプロピレンやブタジエンの工業生産が検討され、これらを基にバイオポリオレフィンの開発が進むと予測されている。芳香族系ポリエステルについては、アメリカで 1,3-プロパンジオールをバイオマス原料から発酵生産する技術が開発され、この 1,3-プロパンジオールを用いたバイオ PTT が上市された。ポリ乳酸や微生物産生ポリエステルと異なり、モノマーの一方（テレフタル酸）が石油由来であるため、バイオマス度は 37%である。自動車分野での用途開発が進み、フロアマット、シート表皮や内装表皮に利用されている。最近、バイオマス由来のプロピレンを用いたバイオポリプロピレン（PP）が開発され、自動車部材をはじめ、医療、家電、住宅、食品分野まで、幅広い用途に使用されることを期待できる。

バイオプラスチック（バイオマスプラスチック、生分解性プラスチック）の識別は日本バイオプラスチック協会が行っている。バイオマスプラスチックは原料として再生可能な有機資源由来物質を含み、化学的または生物学的に合成することにより得られる高分子材料と定義される。バイオマスプラスチック度が 25%以上のものを「バイオマスプラ」と識別

している。100%バイオマス由来原料から作られるバイオプラスチックの例としてポリ乳酸、ポリヒドロキシアルカン酸、バイオ PE などが挙げられ、部分的にバイオマス原料を用いた例は酢酸セルロース、バイオ PET、バイオ PTT、バイオナイロン（ナイロン 610、ナイロン 1010）、ポリエステル鎖を含むバイオポリウレタン、バイオ不飽和ポリエステル、バイオカーボネート、バイオポリブチレンスクシネート（PBS）などである。

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

### 1-3 バイオエラストマー

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

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

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

バイオマスプラスチックの開発が活発に行われる以前より人類は自然界が生み出すバイオベースポリマーを利用してきた。その代表例がパラゴムノキの天然ゴムである。天然ゴムはゴムの樹液に含まれるシス型ポリイソプレンであり、タイ、インドネシア、マレーシアが主要生産国で年間 1000 万トンに達する。シス型構造がゴム弾性の発現に重要であり、トラ

ンス型のグッタペルカはゴム弾性を示さない。シス型ポリイソプレンはゴム樹液中にラテックス状で存在する。天然ゴムに実用的なゴム弾性を付与するため、硫黄で架橋（加硫）して利用される。ポリマー中の二重結合のごく一部の間に硫黄による橋かけ構造を導入することで弾性が大幅に向上する。タイヤ用途ではさらにカーボンブラックを添加して、ゴムの機械的強度を高めている。

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

トランス型ポリイソプレンはトチュウ (*Eucommia ulmoides* Oliver)、バラタゴムノキ等の植物が産生する。近年、トチュウから得られるトランス型ポリイソプレン（トチュウエラストマー、EuTPI）を工業化する研究開発が行われている[1-5～9]。トチュウは中国を起源とし、海拔 2,500m 以下の山間地に分布する樹高 20m 以上の落葉性喬木である。雌雄異株であり風媒受精し繁殖する。栽培分布は東アジア全域の広範囲に適応する。トランス型ポリイソプレンの産生植物として産業的に利用されてきたグッタペルカノキやバラタゴムノキは熱帯域で生育するのに対し、トチュウは広く温帯域で生育するため、広大な半乾燥の未利用地での栽培が可能である。トチュウには葉や樹皮、根、果皮など全草に EuTPI を含んでいるが、器官により含有量や分子量・分子量分布が異なる特徴がある。樹皮や根を起源とした場合には、伐採手段が必要となるため持続可能でなく不適となる。一方、永年結実する種子をバイオマス原料とすることは持続可能な手段として有効である（図 1-4）。しかも、種子の果皮に含まれる EuTPI の含有量は 10%を超え、その分子量は 100 万を超すことから産業化に好適であり、理想的な非可食性バイオマスと考えられる。すなわち、トチュウを傷つけることなく目的となるバイオマスを安定確保することができる。





図 1-4 トチュウの種

トチュウに含まれる EuTPI は単乳管細胞内で結晶化しており繊維状として含まれるため、乳液のようにタッピングで回収することは困難である。日立造船は環境負荷をかけずに安全かつ簡便な単離方法として、木材腐朽菌によるバイオエンジニアリングによって、EuTPI 含有量 85%以上を主成分とする製造方法を報告した。この手法では木材腐朽菌によりセルロースやリグニン等の一部を軟弱に分解した後、水洗により除去することで EuTPI が単離されるが、大量生産には不向きである。そこで EuTPI の抽出や精製を目標に装置の設計、検証を行ってきた。高純度で生産できる精製装置開発において、溶媒抽出プロセスを実現するためには溶解度の向上に加えて、分離、濃縮、溶媒回収までの工程を最小限のエネルギーで機能させる総合的な技術開発が求められる。抽出システムについては、再利用や分離精製のしやすさを考慮して多くの候補から最適溶媒の選定が行われた。エーテル系溶媒を用いた装置設計に加え、トチュウ果実を打撃、破碎し、果実の割れた隙間から不要な子葉を除去する脱穀手法を採用することで、年産 10 トン規模の EuTPI を高効率に抽出できる精製装置を開発している (図 1-5)。





図 1-5 ベンチプラント

このように日立造船ではこれまでに EuTPI 生産の事業化体制を整え、パイロットスケールでの生産・販売事業を開始できる状況である。ゴルフボール (図 1-6)、3D プリンターフィラメントの実用化を端緒として EuTPI の事業化に向けた取り組みを積極的に進めており、国内外にフィールドワークを行うための研究施設、試験場 (図 1-7) を所持している。パイロットスケールから開始し、現在ではトチュウエラストマーの生産拠点 (図 1-8) も国内外に有する。



図 1-6 EuTPI の製品例 (ゴルフボール)



図 1-7 トチュウ試験農園



図 1-8 トチュウエラストマー海外工場

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

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

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

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

#### 1-4 本事業全体の目的

トランスポリイソプレンは石油由来イソプレンの化学的重合による製品が実用化されているが、構造が不均一、分子量が高くないといった問題点から用途が限定されている。一方、EuTPIは天然ゴム、合成ゴムと異なる性質を有することから、我々はEuTPIの利用技術に焦点を当て、PE、PP、ポリ乳酸、PBSに添加（ブレンド）することでこれら樹脂の物性を改善することに成功している[1-10~12]。しかし、EuTPIの工業用途の開発に必要な樹脂とのブレンド成形技術（実用的なコンパウンド技術）は開発検討が不十分であり、EuTPIを用いた工業製品の開発は進んでいない。その理由としてEuTPIの大量生産・精製技術が開発途上であったため、石油由来汎用樹脂への添加といった大規模用途に対する製品開発も遅れていたことがあげられる。日立造船においてEuTPIの大量生産に目途がたったため、そこで本事業では樹脂とのブレンドに焦点を当てて、実用化に向けた応用研究・用途開発を実施する。具体的にはPLAあるいはPBSにEuTPIをブレンドし、実用レベルの耐衝撃性と靱性を有するオールバイオマスプラブレンド材料を開発する。



本事業の概要を図 1-9 に示す。上述の EuTPI の特性と EuTPI を利用した開発成果を活かし、耐衝撃性樹脂の置換えに焦点を当てたバイオマスプラとの実用的ブレンド（混練）技術、成形技術を開発し、工業化につなげることを目的とする。そのために大阪大学がラボレベルでのブレンド技術と成形技術の基盤を構築し、日立造船が具体的な用途を想定した技術開発に拡張する。本事業後には、日立造船が各社商品を上市するためのモデル製品を協働で試作に展開する。

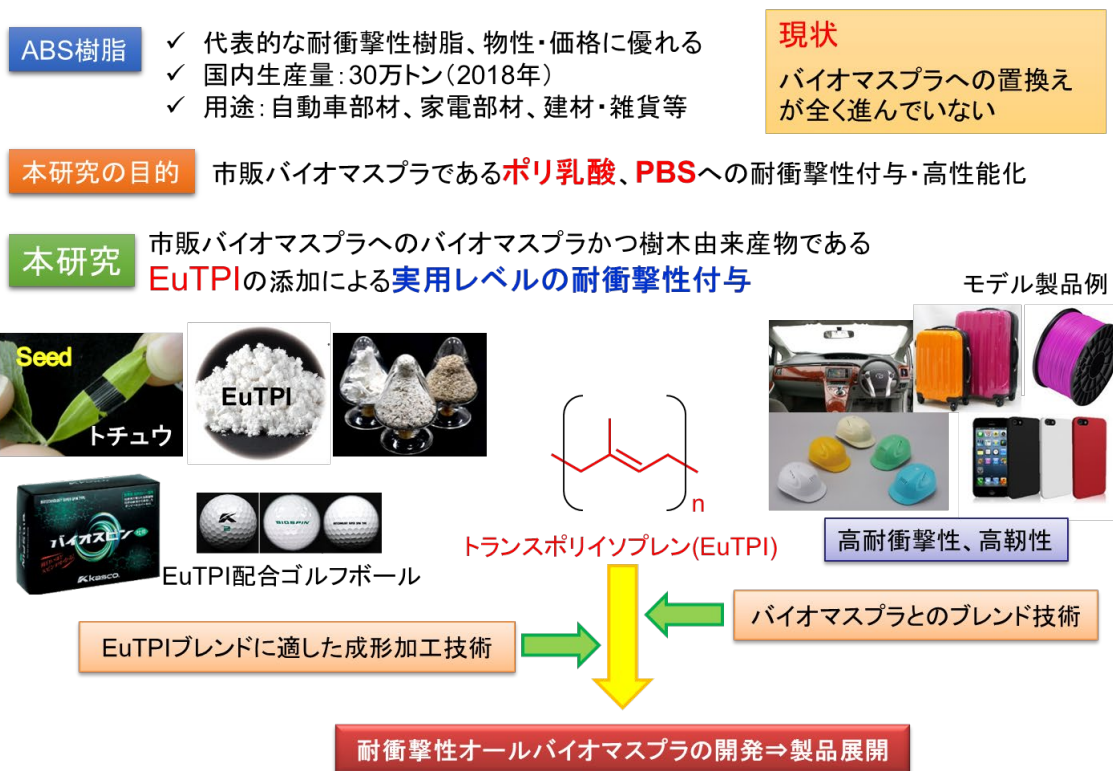


図 1-9 事業概要

PPをはじめとする汎用樹脂は一般に耐衝撃性が低いため、耐衝撃性用途には ABS が幅広く用いられている。国内の樹脂生産量の約 4%を占め、用途は OA 機器、自動車部品、建築部材、電気製品、日用品（雑貨）、家具、機械部品と幅広い。一方で耐候性、耐熱性等が劣り、国内での生産量は減少している。また、PLA を代表例とするバイオマスプラは植物バイオマスを原料として製造されるため、EuTPI と同じく地球温暖化抑制、化石資源枯渇対策の観点からその普及が急がれている。しかし、PLA を例にすると耐熱性、柔軟性、成形サイクル等に課題があり、プラスチック製品への適用範囲は限定される。本事業ではこのような樹脂の課題を EuTPI を用いて解決することで、EuTPI の工業用途の開拓を目指す。図 1-10 に EuTPI/PLA ブレンドで想定するモデル製品を示す。本事業ではモデル製品の開発を通して、実用化の可能性を探る。

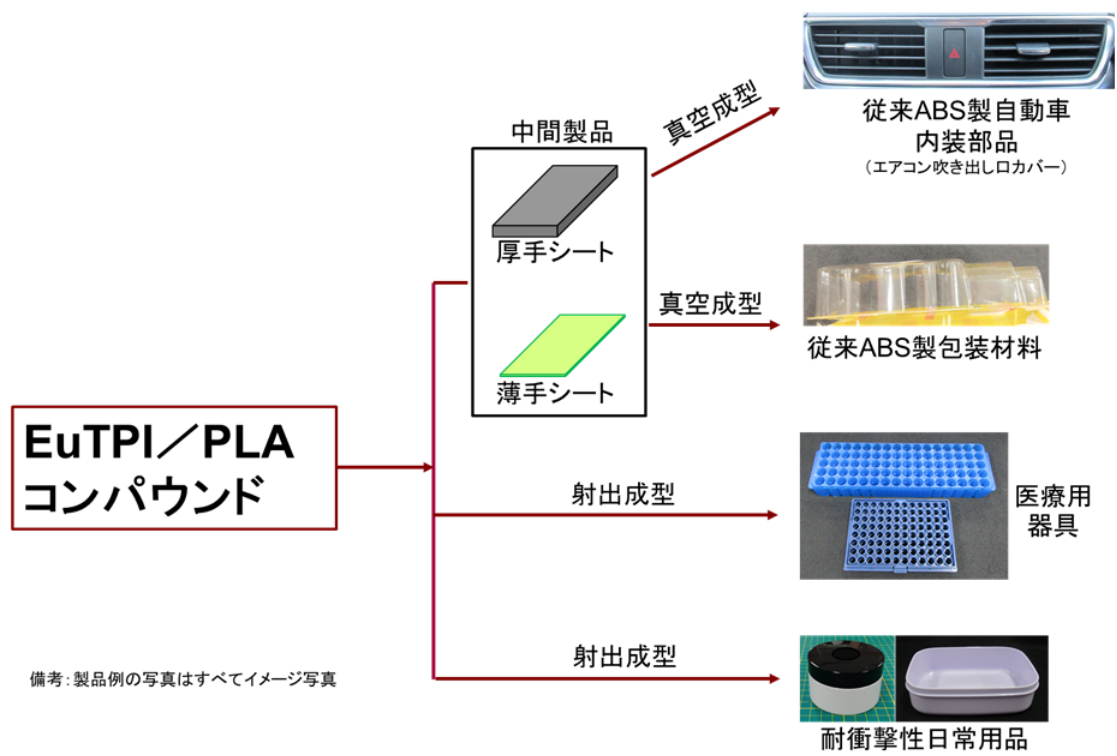


図 1-10 EuTPI/PLA ブレンドから試作するモデル製品例 (計画)

## 第2章 バイオマスプラへの EuTPI 添加による高性能化

### 2-1 EuTPI/PLA ブレンド動的架橋の基盤技術開発

本事業ではバイオポリエステルとして、PLA と PBS を用いて EuTPI との動的架橋を行い、物性を評価した。

#### 2-1-1 EuTPI/PLA ブレンド動的架橋条件の検討

本事業で使用した架橋開始剤等の化学構造式を図 2-1 に示す。混練装置は東洋精機製作所製ラボプラスミルを用いた (図 2-2)。

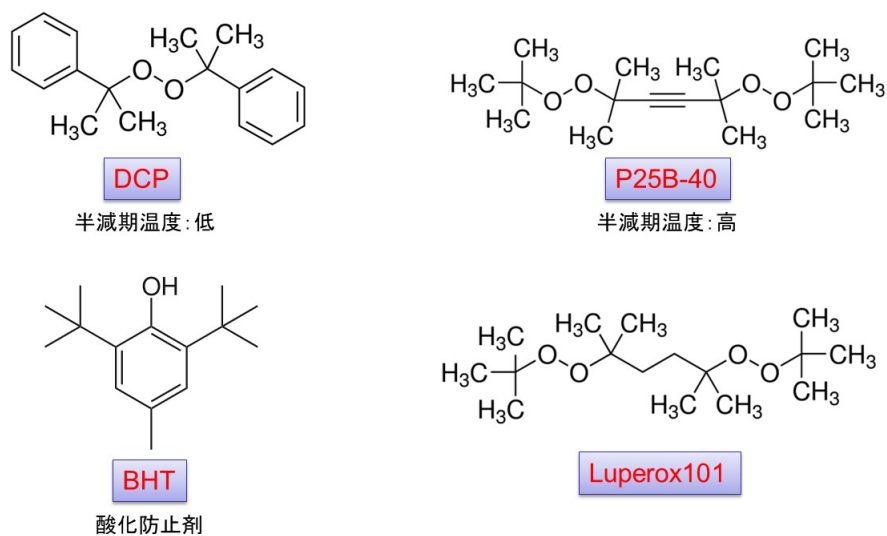


図 2-1 使用した架橋開始剤等の添加剤の化学構造式

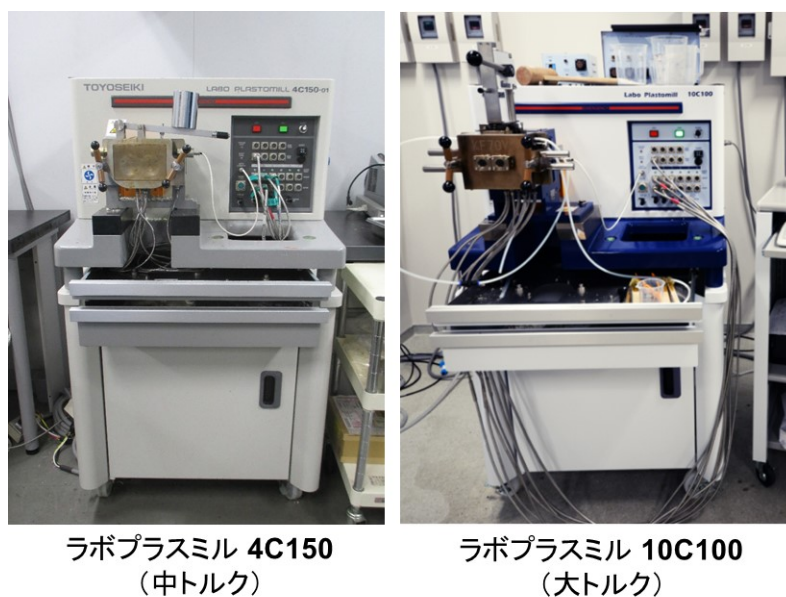


図 2-2 混練装置

図 2-3 にトルクの異なる混練装置を用いた場合の EuTPI/PLA 動的架橋の結果を示す。EuTPI の添加量 10%、架橋剤は Luperox101 を使い、添加量 12.5prh の条件で試験を行った。未架橋ではトルク（装置）の差は小さかったが、動的架橋では違いは顕著であり、大トルクの装置を用いた場合に高い耐衝撃性となった。大トルク装置で得られた耐衝撃性（アイゾッド衝撃強度）30kJ/m<sup>2</sup>は R1 年度事業の数値目標である。（表 2-1）。

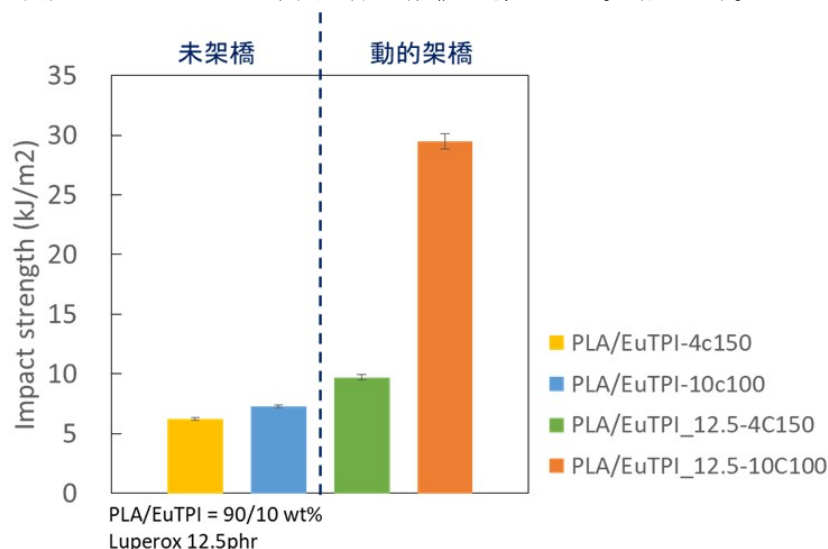


図 2-3 異なる混練装置を用いて作製した EuTPI/PLA 動的架橋ブレンドの耐衝撃性

二つの混練装置を用いて作製した EuTPI/PLA 動的架橋ブレンドの引張試験を行った (図 2-4)。未架橋ブレンドでは中トルク装置を用いた場合に最大強度が高く、破断ひずみは同程度であった。そのため、未架橋ブレンドに

表 2-1 EuTPI/PLA 動的架橋ブレンドの耐衝撃性に及ぼすトルクの異なる混練装置の影響

Sample	Izod impact strength (kJ/m <sup>2</sup> )
PLA/EuTPI-4c150	6.2±0.1
PLA/EuTPI-10c100	7.2±0.1
PLA/EuTPI_Lup12.5-4c150	9.7±0.2
PLA/EuTPI_Lup12.5-10c100	29.5±0.6

ついては、靱性は中トルク装置を用いたほうが高くなった (図 2-5)。一方、動的架橋では最大トルク、破断ひずみともに大トルク装置のほうが高く、そのため、靱性値の違いは顕著であった。これらの結果を踏まえ、EuTPI/PLA 動的架橋ブレンドには大トルク装置の利用が適していると考え、以降の実験では大トルク装置を用いた。

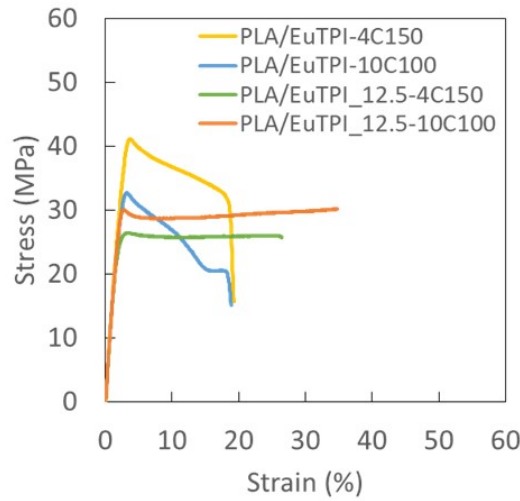


図 2-4 異なる混錬装置を用いて作製した EuTPI/PLA 動的架橋ブレンドの引張特性

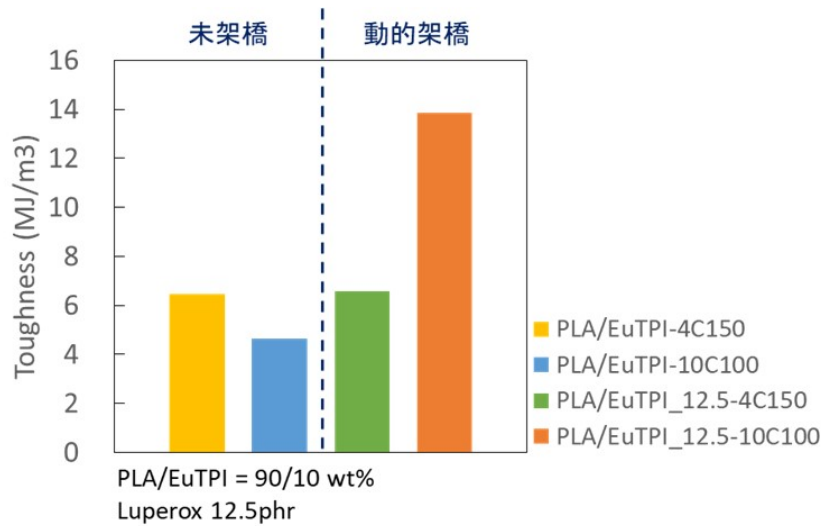


図 2-5 異なる混錬装置を用いて作製した EuTPI/PLA 動的架橋ブレンドの靱性

図 2-6 に EuTPI の添加量 10%における DCP、Luperox101 添加による PLA/EuTPI ポリマーブレンドの耐衝撃性を示す。架橋剤の構造による顕著な差はみられないが、Luperox101 を添加した場合に若干高い衝撃性を示した。また、PLA の種類の影響を Nature Works 社製 (PLA-2003D) とユニチカ製 (TE-2000N) を用いて検討したところ (架橋剤: Luperox101 を選択)、未架橋では耐衝撃性への影響は小さかったが、動的架橋ではユニチカ製で顕著な向上が見られた。



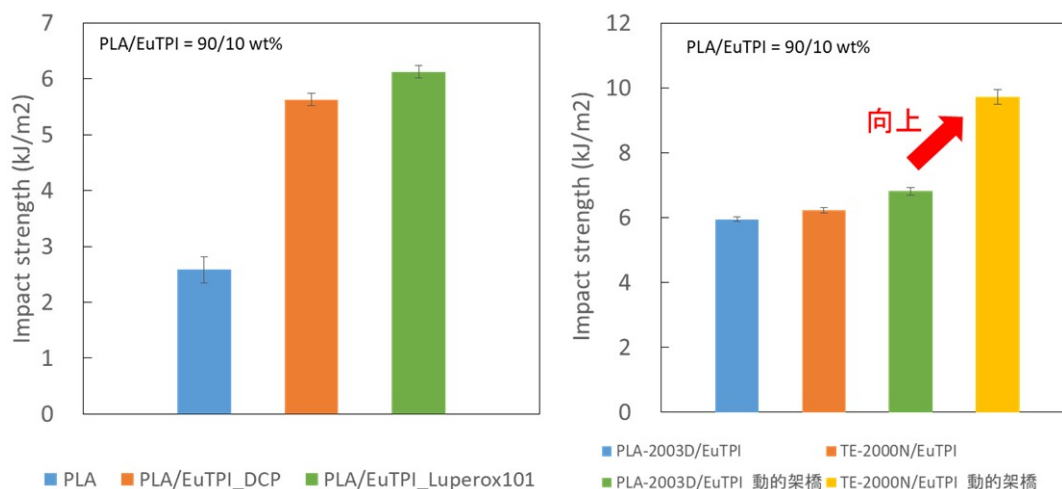


図 2-6 添加架橋剤の種類による EuTPI/PLA ポリマーブレンドの耐衝撃性への影響(左)、PLA の種類による EuTPI/PLA ポリマーブレンドの耐衝撃性への影響 (右)

次に動的架橋におけるラジカル発生剤の削減のため、Luperox101 を用いて架橋剤添加量の影響を調べた (表 2-2)。図 2-7 に引張試験におけるチャート、図 2-8 に添加量の靱性に及ぼす影響を示す。ヤング率は添加量の影響を受けにくい、破断ひずみは顕著な影響があり、12.5phr 添加で最大の伸びを示した。靱性も添加量 12.5phr で 11 倍となり、今年度の数値目標 (靱性 10 倍以上) を達成した (表 2-3)。

表 2-2 評価サンプル一覧

Sample	PLA (g)	EuTPI (g)	Luperox101(g)
PLA	100	-	-
PLA/EuTPI	90	10	-
PLA/EuTPI_7.5	90	10	0.75
PLA/EuTPI_10	90	10	1.00
PLA/EuTPI_12.5	90	10	1.25
PLA/EuTPI_15	90	10	1.50

表 2-3 動的架橋による EuTPI/PLA ブレンドの靱性値

Sample	Toughness (MJ/m³)
PLA	1.3±0.1
PLA/EuTPI	4.6±0.9
PLA/EuTPI_7.5	7.9±0.3
PLA/EuTPI_10	6.8±0.4
<b>PLA/EuTPI_12.5</b>	<b>13.8±0.3</b>
PLA/EuTPI_15	8.8±0.8

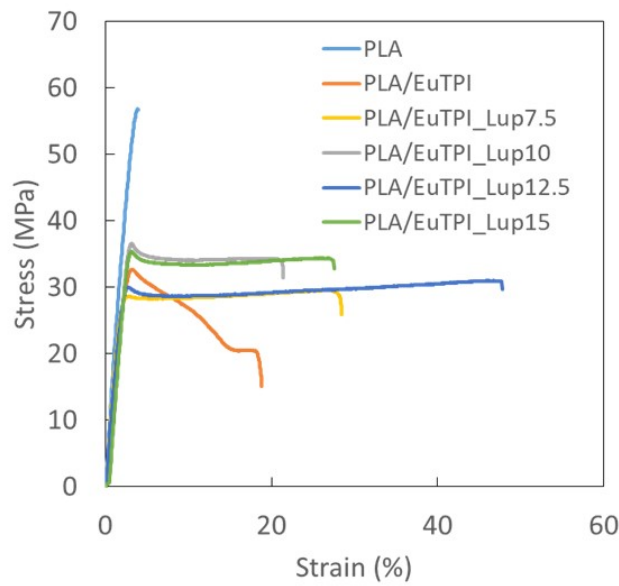


図 2-7 異なる架橋剤添加量における EuTPI/PLA ブレンドの引張特性

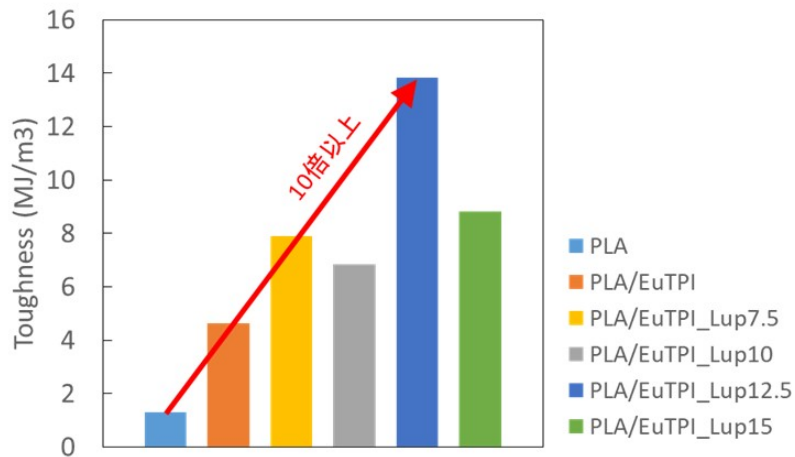


図 2-8 EuTPI/PLA ブレンドにおける架橋剤添加量の靱性に及ぼす影響

EuTPI/PLA ブレンドにおける架橋剤添加量の耐衝撃性に及ぼす影響を図 2-9 と表 2-4 に示す。靱性の結果と同様に、添加量が 12.5phr までは物性が向上し、15phr では低下した。12.5phr 添加における耐衝撃性は無添加に比して 13 倍以上であった。7.5phr ま

表 2-4 動的架橋による EuTPI/PLA ブレンドの衝撃強度

	Izod impact strength (kJ/m <sup>2</sup> )
PLA	2.2±0.1
PLA/EuTPI	7.3±0.1
PLA/EuTPI_7.5	20.1±0.4
PLA/EuTPI_10	25.7±0.6
<b>PLA/EuTPI_12.5</b>	<b>29.5±0.6</b>
PLA/EuTPI_15	25.5±0.6

で低減しても無添加の 9 倍向上を達成し、製品の要求物性に合わせて架橋剤を削減できる可能性を明らかにした。

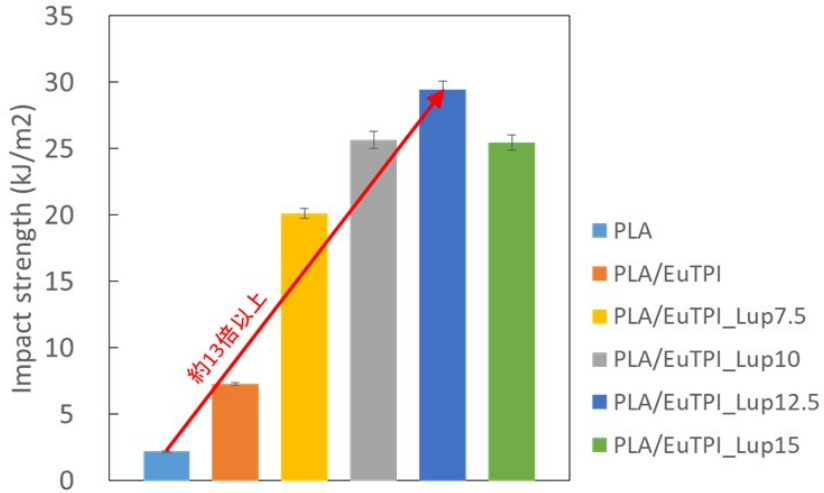


図 2-9 EuTPI/PLA ブレンドにおける架橋剤添加量の耐衝撃性に及ぼす影響

動的架橋における EuTPI/PLA ブレンドについて、SEM を用いてモルフォロジー観察を行った (図 2-10)。架橋剤の添加に伴い、EuTPI と PLA 間の界面の相溶性が向上したことがわかった。単純ブレンドでは PLA 相中に EuTPI の島が明確に見られるが、動的架橋により界面の境界が明確で無くなった。以上の結果から、架橋開始剤の増量による破断ひずみの向上と界面構造が密接に関連することが明らかになった。

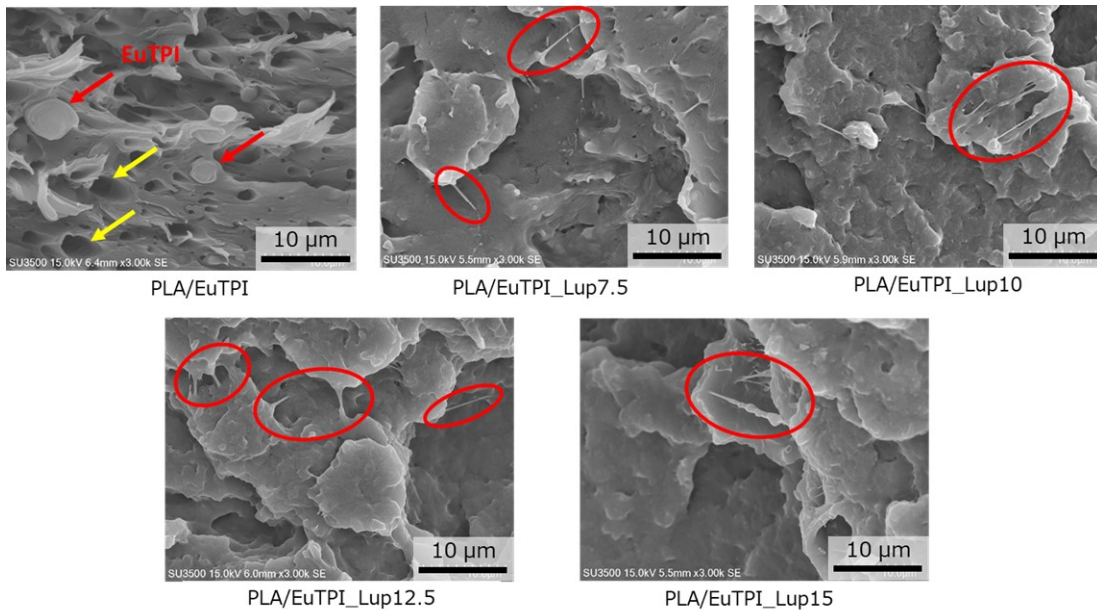


図 2-10 動的架橋により作製した EuTPI/PLA ブレンドの SEM 観察

### 2-1-2 EuTPI/PLA ブレンド動的架橋の成形条件の検討

EuTPI/PLA (10 : 90wt%) ブレンド動的架橋における混練条件を調べた。EuTPI の添加量を 10% とし、架橋剤には Luperox101 を用いた。架橋剤の添加量と混練トルクの間を調べたところ (図 2-11)、架橋剤の増加に伴い、混練トルクが増加した。この結果から架橋反応の進行を確認した。また、Luperox101 の添加量 12.5phr の条件で混練時間の影響を調べたところ、20 分の場合にトルクが安定し、動的架橋が十分に進行したことがわかった。

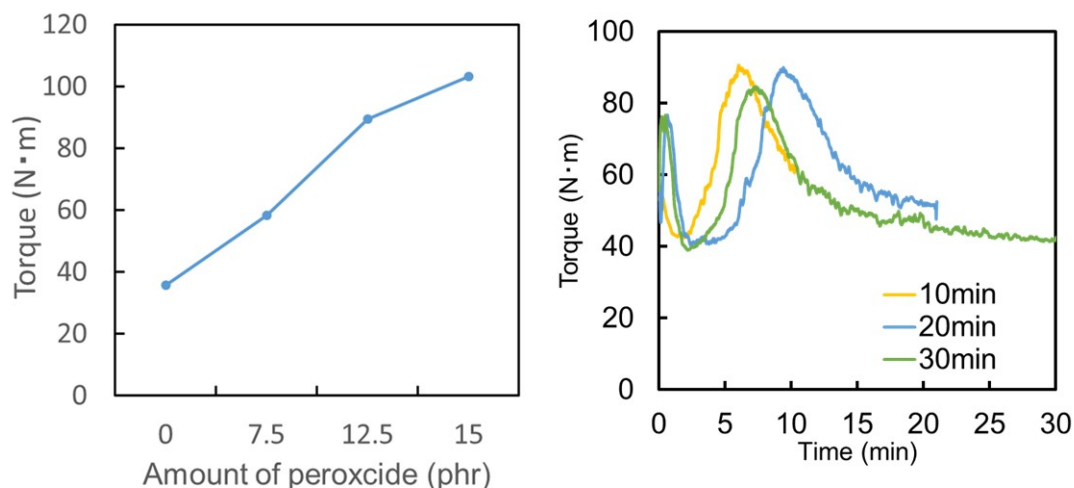


図 2-11 EuTPI/PLA ブレンドにおける架橋剤と混練トルクの関係 (左)、異なる混練時間におけるトルクの時間変化 (右)

EuTPI の添加量を 10%、架橋剤 Luperox101 の添加量を 12.5phr として、混練時間 10 分、20 分、30 分における靱性、引張特性、耐衝撃性を調べた。靱性は混練時間 20 分で最大となり、破断ひずみも 20 分で最大であったが (図 2-12、表 2-5)、混練時間のヤング率、最大応力に及ぼす影響は小さかった。

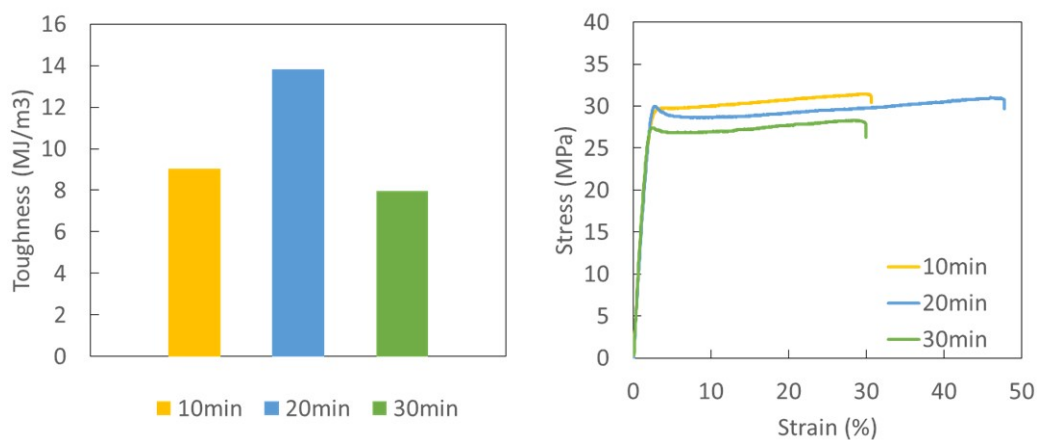


図 2-12 EuTPI/PLA ブレンドにおける混練時間と靱性の関係 (左)、異なる混練時間で作製したブレンドの引張特性 (右)

また、耐衝撃性に対する混練時間の影響は小さかったが、混練時間 20 分で衝撃強度が最大となった (図 2-13、表 2-6)。

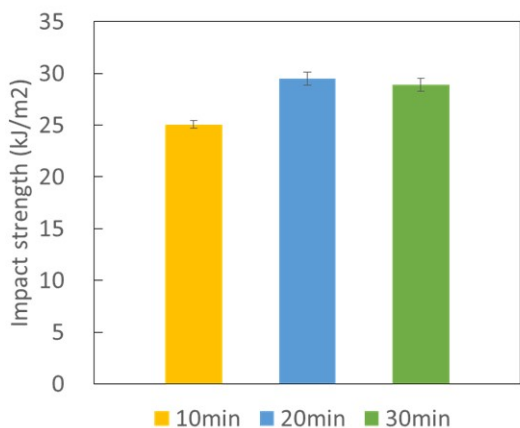


図 2-13 EuTPI/PLA ブレンドにおける混練時間と耐衝撃性の関係

表 2-5 異なる混練時間で作製した EuTPI/PLA ブレンドの靱性値

Time	Toughness (MJ/m <sup>3</sup> )
10min	9.9 ± 1.3
<b>20min</b>	<b>13.0 ± 0.3</b>
30min	9.1 ± 1.7

表 2-6 EuTPI/PLA ブレンドにおける混練時間と衝撃強度の関係

Time	Impact strength (kJ/m <sup>2</sup> )
10min	25.1 ± 0.4
<b>20min</b>	<b>29.5 ± 0.6</b>
30min	29.0 ± 0.7

図 2-2 で示したトルクの異なる混練装置を用いた場合における動的架橋の有無のトルクに及ぼす影響を調べた (図 2-14)。未架橋の場合、装置間の差はわずかであったが、動的架橋においては大トルク装置(10C100)でトルク値も大きく上昇し、大トルク装置の方が架橋反応の頻度が高く進行したことが推測された。

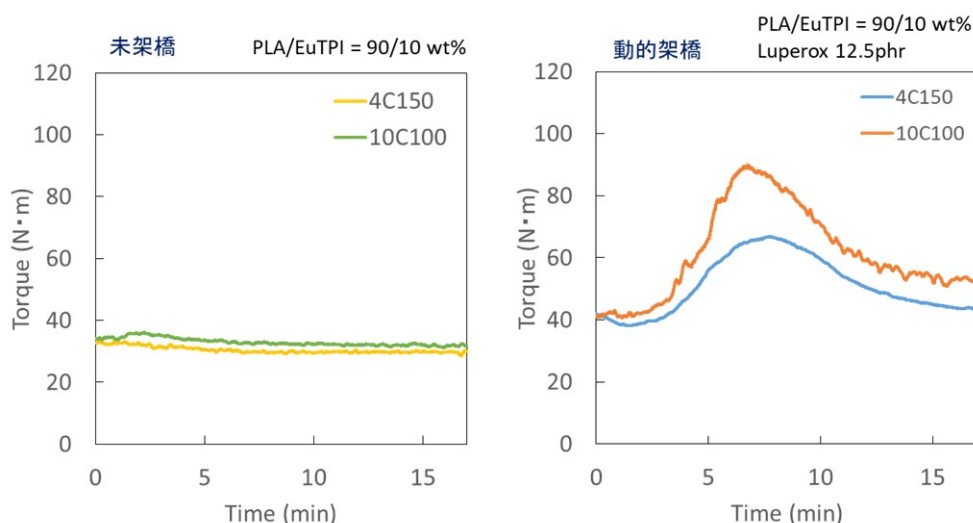


図 2-14 異なる混練装置を用いて作製した EuTPI/PLA ブレンド動的架橋におけるトルクの時間変化 (左：未架橋、右：動的架橋)

### 2-1-3 EuTPI/PLA ブレンドのキャラクタリゼーション

EuTPI/PLA 動的架橋における架橋構造を推定するためにクロロホルムへの溶出試験を行った (図 2-15)。EuTPI、PLA とともにクロロホルムに溶解する。そのため、単純ブレンド (架橋剤添加無し) はクロロホルムに溶解する。一方、動的架橋ブレンドはクロロホルムに一部不溶であり、溶液が白濁した (動的架橋ブレンドは Luperox101 を 12.5phr 添加して作製した)。沈殿物はみられなかったことから、動的架橋によりネットワーク構造が一部形成したが、その割合は必ずしも多くないことが推測された。

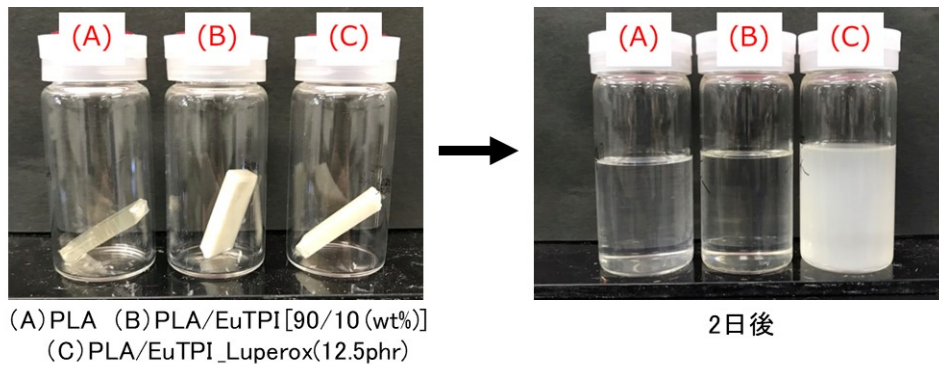
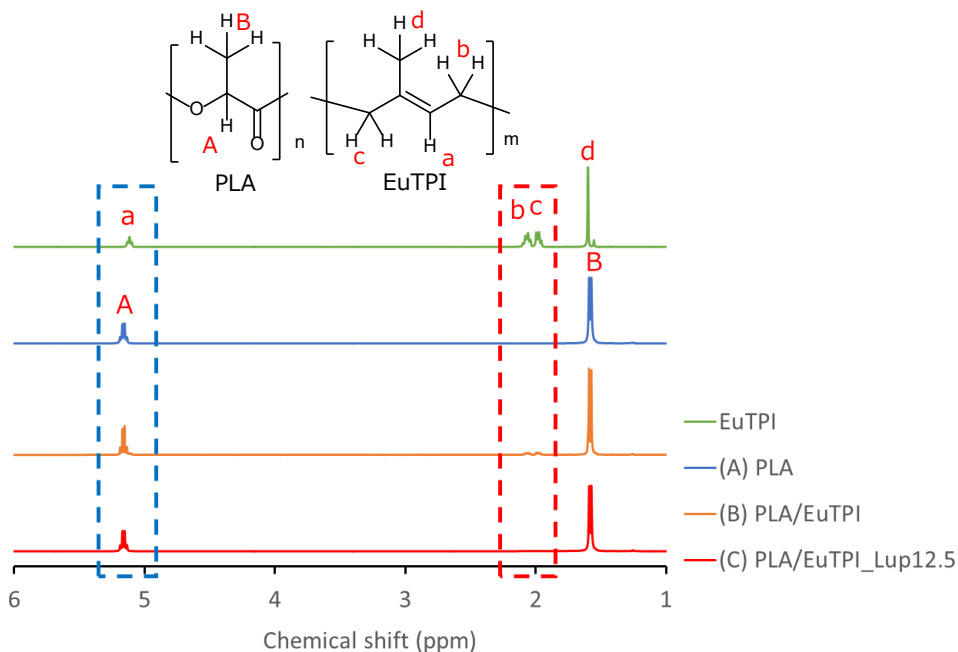


図 2-15 EuTPI/PLA ブレンドのクロロホルムへの溶出試験

動的架橋ブレンドのクロロホルム可溶部の  $^1\text{H}$  NMR 測定により、未架橋部分の構造を同定した (図 2-16)。動的架橋を行わないサンプル(B)と動的架橋ブレンド(C)を比較すると、2ppm 付近の EuTPI 由来のピークが動的架橋ブレンドにはほぼ見られず、EuTPI 架橋が主に起こったことが推測された。





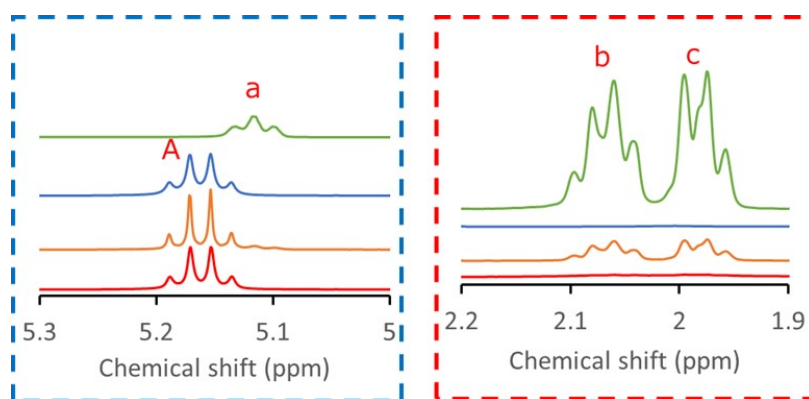


図 2-16 EuTPI/PLA ブレンドの  $^1\text{H}$  NMR 分析

EuTPI/PLA ブレンド (EuTPI 3%添加) の耐候性を行った。PLA を参照に用い、表 2-7 に示す条件で試験を実施し、光照射時間は 100 時間、200 時間、300 時間とした。図 2-17 に光照射による外観変化を示す。PLA については、照射時間により白濁部分が増加したが、EuTPI/PLA ブレンドではサンプル間のばらつきが大きく、白濁部分に顕著な差が見られなかった。

表 2-7 耐候性試験条件

放射照度	180 W/m <sup>2</sup>
湿潤	9 min/h
ブラックパネル温度	63 °C
湿度	50 %

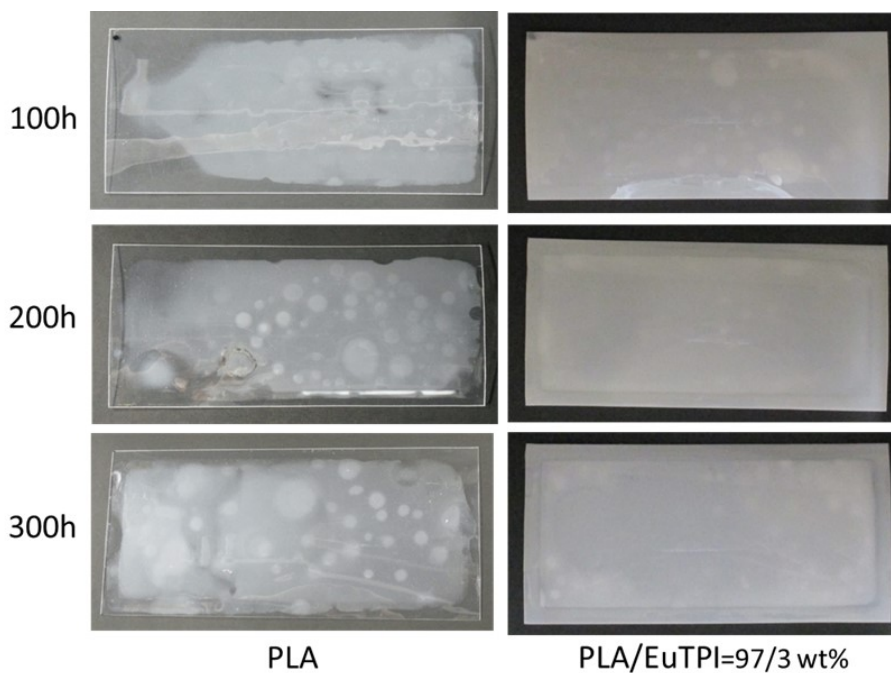


図 2-17 PLA と EuTPI/PLA ブレンドの光照射後の外観観察

PLA、EuTPI/PLA の光照射サンプルの白濁部分の SEM 観察を行った (図 2-18、2-19)。表面観察では大きな違いは見られなかったが、ブレンドの断面観察では照射面から深さ数十  $\mu\text{m}$  で変質層を確認した。その原因は明らかでなく、今後に更なる検討を実施する。

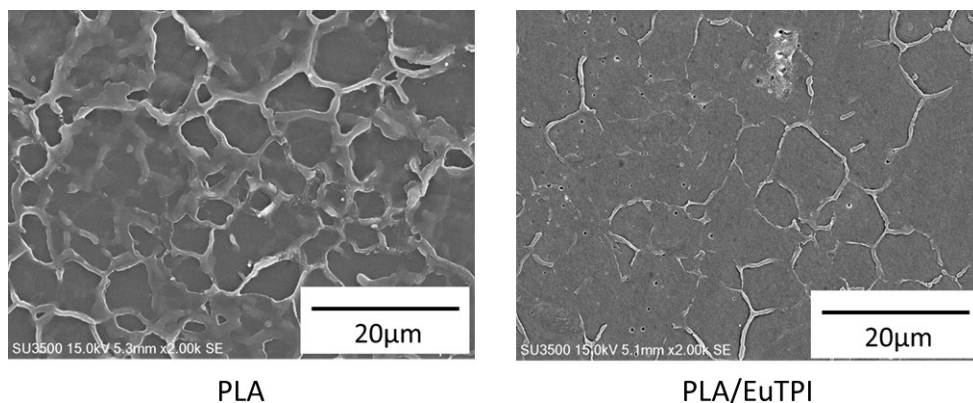


図 2-18 光照射後の PLA、EuTPI/PLA ブレンドの表面 SEM 写真

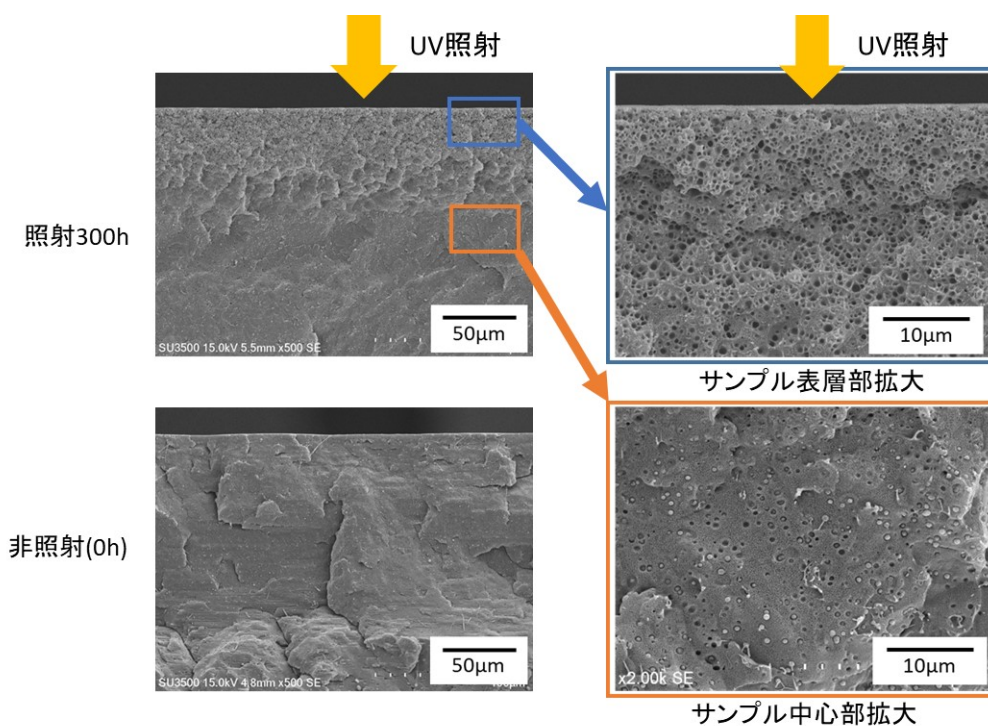


図 2-19 光照射後の PLA、EuTPI/PLA ブレンドの表面 SEM 写真

光照射サンプルの引張試験を行った (図 2-20)。PLA、EuTPI/PLA とともに光照射により破断ひずみが小さくなり、ブレンドによりその傾向が大きかった。一方でヤング率、最大応力の顕著な変化は見られなかった。



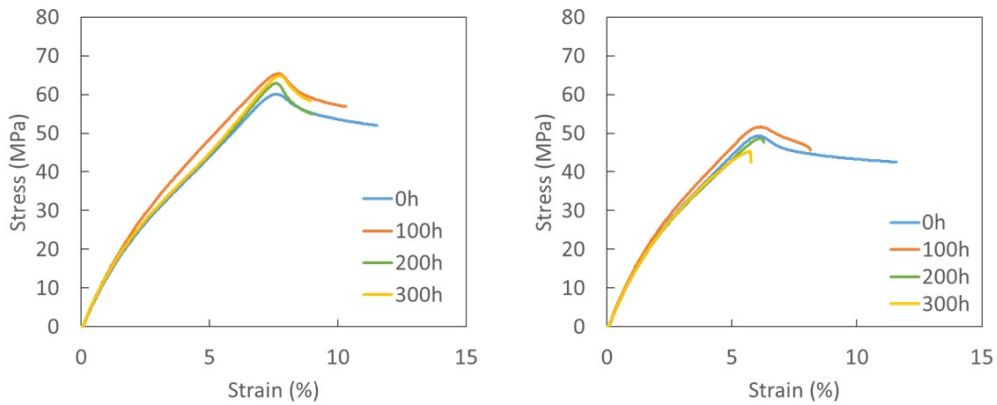


図 2-20 PLA と EuTPI/PLA ブレンドの光照射による破断ひずみへの影響

光照射前後の分子量変化について GPC を用いて評価した (図 2-21)。PLA、EuTPI/PLA ブレンドともに、照射時間が長くなるほど分子量のばらつきが大きくなり、平均分子量が小さくなった。このことから光照射によるポリマー分子鎖の切断が起こったことが示唆された (表 2-8)。尚、ブレンドについては、PLA の分子量変化を追跡した (EuTPI は添加量が少ないために、明確なピーク観察が困難であった)。以上の結果から、EuTPI/PLA は一定レベルの耐候性を有し、成形や耐候性テストにおける物性やモルフォロジー変化が小さいことからシネリシス低下の懸念は低いと考えている。

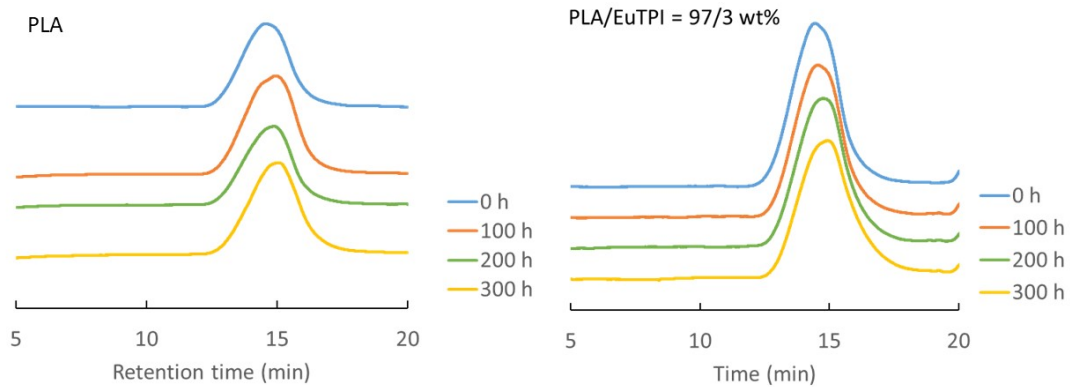


図 2-21 PLA と EuTPI/PLA ブレンドの光照射後の GPC チャート

表 2-8 PLA (左) と EuTPI/PLA ブレンド (右) の光照射による分子量変化

Time (h)	Mn	Mw	Mn/Mw	Time (h)	Mn	Mw	Mn/Mw
0	55717	112223	2.01	0	56992	119519	2.10
100	40713	102298	2.51	100	50934	105256	2.07
200	42818	103127	2.41	200	43473	96574	2.22
300	27451	86890	3.17	300	34957	86495	2.47

EuTPI/PLA 動的架橋の材料リサイクルの可能性を検証するため、DSC 分析を行った。EuTPI を 10% 添加し、Luperox101 を 7.5phr 添加したサンプルについて 2 回目の昇温時のチャートを図 2-22 に示す。PLA に見られる結晶化と融点のピークが動的架橋ブレンド (緑) で明確に見られた。この結果は動的架橋ブレンドの材料リサイクルの可能性を示唆する。Luperox101 の添加量の結晶化温度 (Tc) と融点 (Tm) に及ぼす影響を表 2-9 に示す。これより架橋剤の添加量の影響は見られないことがわかった。

表 2-9 EuTPI/PLA 動的架橋ブレンドの結晶化温度、融点

Amount of luperox (phr for EuTPI)	Tc (°C)	Tm (°C)
5.0	114	148
7.5	111	148
10.0	110	147
12.5	113	147

PLA/EuTPI=90/10(wt/wt)

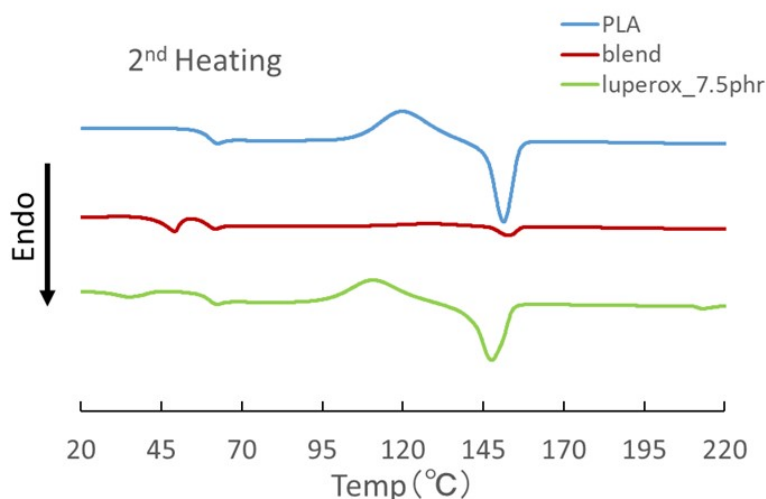


図 2-22 EuTPI/PLA 動的架橋ブレンドの DSC チャート (-100~250°C、10°C/min)

## 2-2 EuTPI/PBS 動的架橋の基盤技術開発

### 2-2-1 PLA/PBS 動的架橋ブレンドの開発

PLA に不足する靱性を EuTPI のブレンドで補う材料設計を実施した。PBS は軟質バイオマスプラスチックであり、PLA と PBS のブレンドによっても PLA の靱性を向上できることが報告されているため、EuTPI/PLA/PBS の動的架橋を検討した。架橋剤には

Luperox101 を 12.5phr 用いた (表 2-10)。

表 2-10 作製サンプル一覧

Sample	PLA (g)	PBS (g)	EuTPI (g)	Luperox101 (g)
PLA/EuTPI	90	-	10	-
PLA/PBS/EuTPI	80	10	10	-
PLA/PBS/EuTPI_Lup12.5	80	10	10	1.25

図 2-23 に EuTPI/PLA/PBS 動的架橋ブレンドの耐衝撃性を示す。未架橋については、EuTPI/PLA ブレンドへの PBS の添加効果は小さかったが、動的架橋により耐衝撃性が約 2 倍向上した (表 2-11)。

表 2-11 EuTPI/PLA/PBS 動的架橋ブレンドの衝撃強度

Sample	Impact strength (kJ/m <sup>2</sup> )
PLA/EuTPI	6.23±0.1
PLA/PBS/EuTPI	6.60±0.4
PLA/PBS/EuTPI_Lup12.5	12.0±0.3

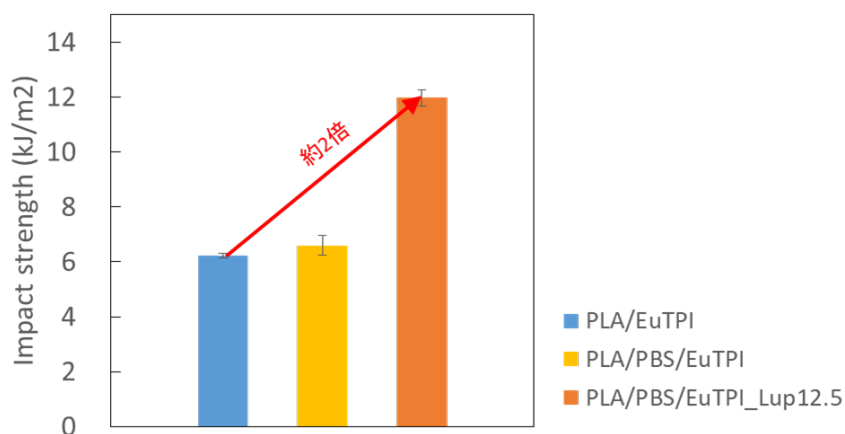


図 2-23 EuTPI/PLA ブレンドの耐衝撃性に対する PBS 添加・動的架橋の影響

靱性に対する影響を調べるために引張特性を評価した (図 2-24)。未架橋の場合、EuTPI/PLA ブレンドに PBS を添加すると最大応力は減少し、破断ひずみはわずかに向上した。その結果、靱性はわずかに低下した。一方、EuTPI/PLA/PBS に動的架橋を施すことによって破断ひずみが大幅に向上し、その結果として靱性も大幅に向上した。

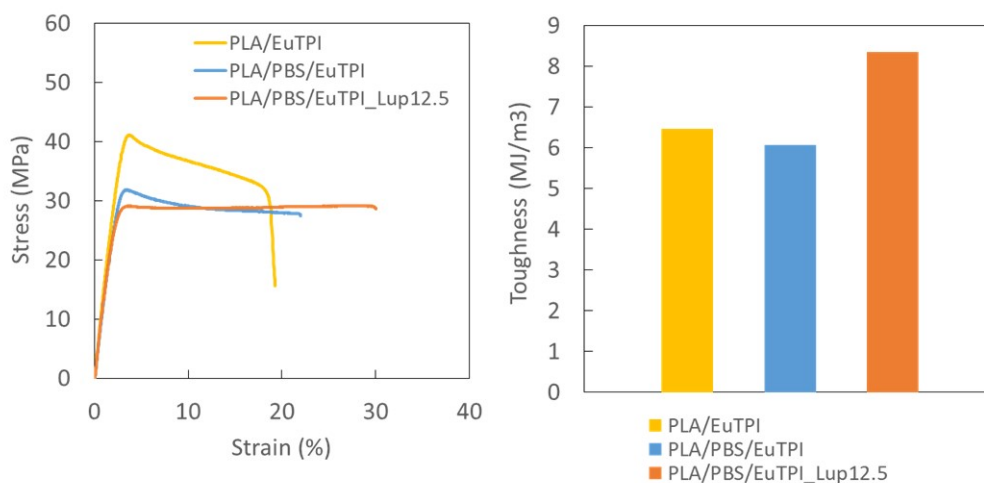


図 2-24 EuTPI/PLA/PBS 動的架橋ブレンドの引張特性と靱性

## 2-2-2 相溶化剤を用いる PBS/EuTPI ブレンドの開発

R1 年度に検討した相溶化剤（無水マレイン酸変性 EuTPI、MATPI）の PBS/EuTPI ブレンドへの添加効果を調べた（表 2-12）。EuTPI と MATPI の混合比を変えてサンプルを調整した。EuTPI と MATPI の混合比が 4:1 の際に破断ひずみが最も高くなった（図 2-

表 2-12 PBS/EuTPI/MATPI ブレンド

Sample	PBS (g)	EuTPI (g)	MATPI (g)
PBS_8EuTPI_2MATPI	90	8	2
PBS_6EuTPI_4MATPI	90	6	4
PBS_4EuTPI_6MATPI	90	4	6
PBS_2EuTPI_8MATPI	90	2	8

25)。一方、ヤング率、最大応力はいずれのサンプルも大きな差は見られなかった。その結果、EuTPI と MATPI の混合比が 4:1 のサンプルの靱性が最も多くなった。

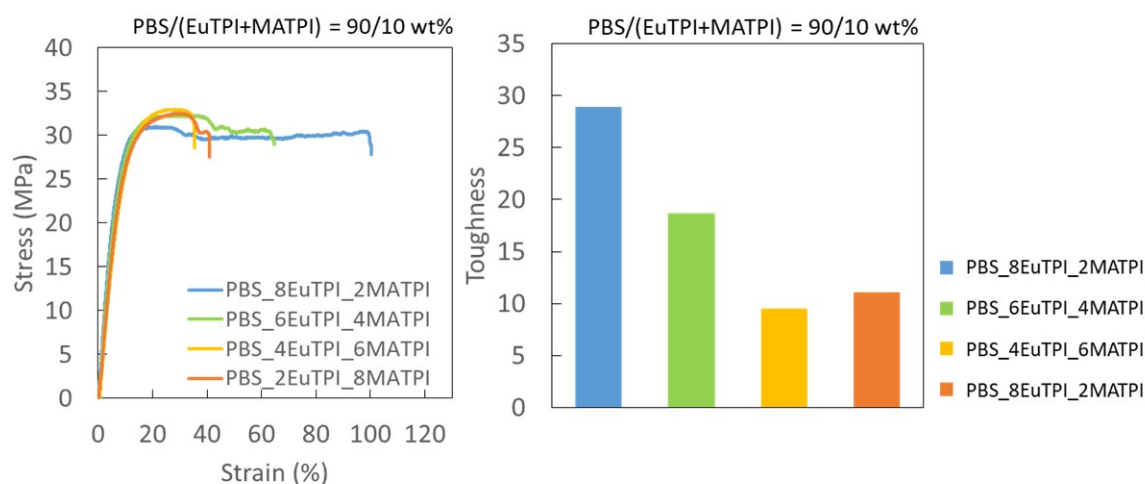


図 2-25 PBS/EuTPI/MATPI ブレンドの引張特性と靱性

## 2-3 実機向け連続混練プロセス開発

### 2-3-1 開発背景

EuTPI/PLA ブレンドにおいては、これまでラボプラストミルを用いバッチ方式混練が行われた。EuTPI と PLA は非相溶ではあるが、成分間の反応を伴わない単純ブレンドでも、EuTPI/PLA ブレンドはマイクロ相分離構造ができ、PLA 単体と比べて、力学的特性は向上した。また、混練過程に有機過酸化物を加えて、架橋反応を伴った熔融混練（動的架橋混練）では、PLA 単体から大幅に物性が向上した。これらの結果を実用化させるために、実機向けの連続プロセスの開発を行った。

令和 1 年度では、混練型二軸押出機を用いて、EuTPI/PLA=97/3(wt%)組成の連続混練を試みた。EuTPI 配合量が少なく、架橋反応を伴わない単純ブレンドの連続混練プロセスであったため、比較的大きな挫折もなく、実機向けの連続混練プロセスをほぼ確立した。さらに、混練した EuTPI/PLA コンパウンドペレットを原料として、押出機-T ダイ方式にてシ

ートの連続成形も試みた。その結果、EuTPI/PLA=97/3 (wt%) コンパウンドペレットの加工特性は PLA 単体から顕著な違いも見られず、良好であった。連続成形した長尺シートの靱性 (引張破断エネルギー) は PLA 単体から最大 13 倍に向上し、市販 ABS シートを上回る引張特性であった。

今年度では、これらの結果を踏まえ、基礎検討で高い物性を示した EuTPI/PLA 動的架橋品の連続混練プロセスを検討した。

## 2-3-2 実験

### 2-3-2-1 バッチ混練実験

連続混練プロセスの開発において、個別データの採集や、混練条件の事前検証などのため、バッチ方式混練も並行して行った。バッチ方式混練は、ラボプラストミル 10C100 (図 2-2) とセグメントミキサー (図 2-26) を用いた。セグメントミキサーの混練ユニットは二本のミニスクリーから構成され、混練型二軸押出機のニーディングユニットと類似した構造を有していて、回転速度の調整により強力なせん断条件も提供できる。

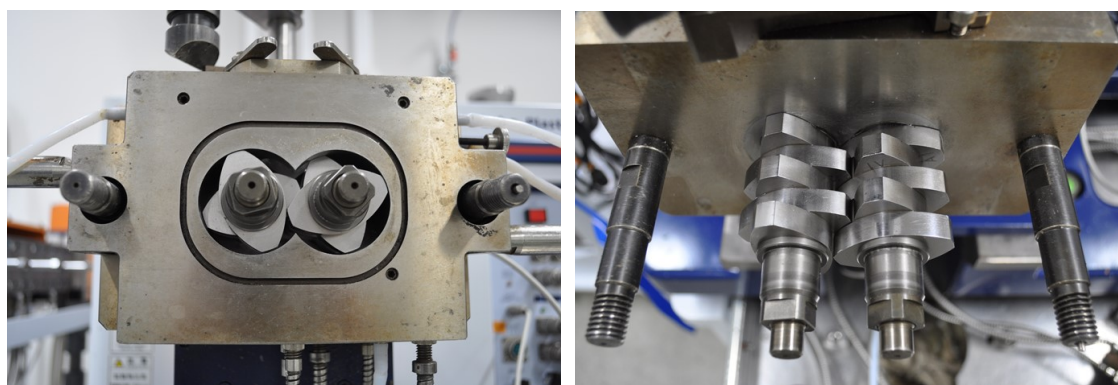
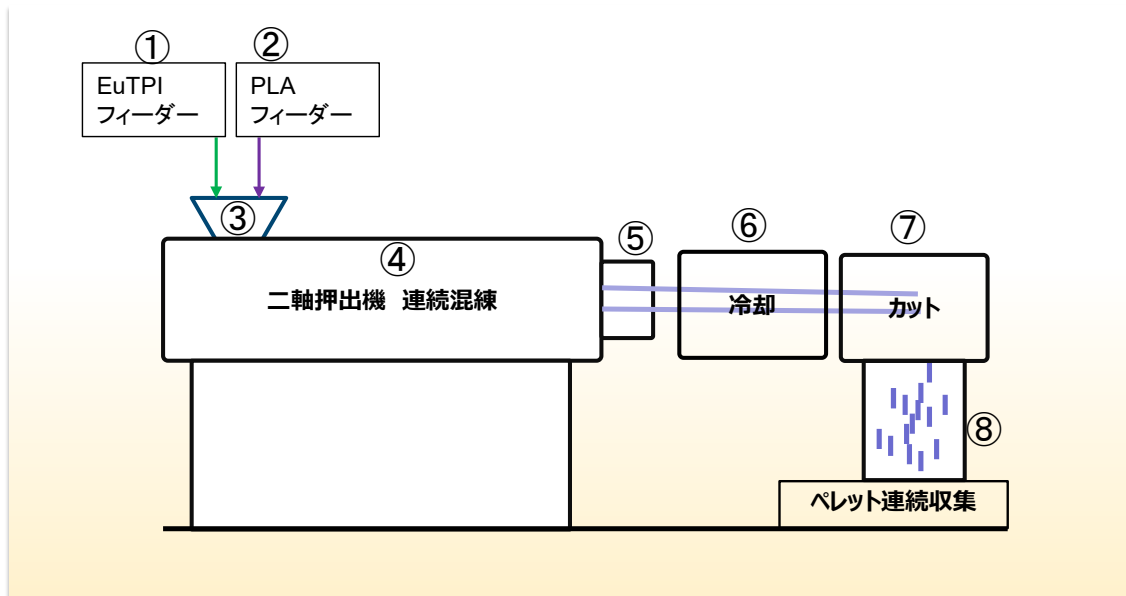


図 2-26 セグメントミキサー (左)、セグメントミキサーの混練ユニット

バッチ式熔融混練では、PLA 樹脂は Nature Works 社製 Ingeo Biopolymer 2003D とユニチカ製 Teramac TE-2000 の二種類を使用した。熔融混練の標準設定温度は各ステップによって 160~180°C である。過酸化剤開始剤はジクミルパーオキシド (DCP) と 2,5-Bis(*tert*-ブチルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサノール (LUPEROX 101)、および 2,5-dimethyl-2,5-di(*t*-butylperoxy)hexyne-3 (P25B-40) の三種類を検討した (図 2-1)。

### 2-3-2-2 連続混練プロセス

連続混練プロセスに関する実験は図 2-27 に示された通り実施した。混練型二軸押出機をメイン機器として、まず EuTPI と PLA を所定の比率で混練を行い、ストランドを押し出してから、冷却とカットを経て EuTPI/PLA の未架橋コンパウンドペレットを作製する。各ユニットは図 2-28~図 2-32 に示した。



- ① EuTPI フィーダー：重量式スクリューフィーダー
- ② PLA フィーダー：重量式スクリューフィーダー
- ③ 二軸押し出し機の原料入口
- ④ 二軸押出機本体：φ25m 同方向回転二軸混練押出機
- ⑤ ダイ
- ⑥ 冷却
- ⑦ ペレタイザー
- ⑧ ペレット収集

図 2-27 未架橋 EuTPI/PLA コンパウンドペレットの連続混練プロセス



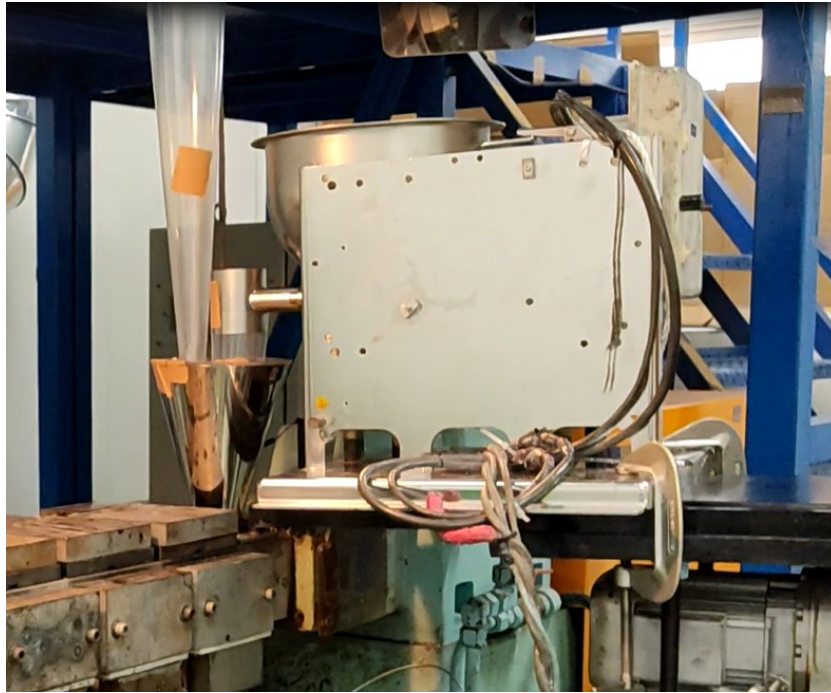


図 2-28 ①EuTPI フィーダーと③二軸押し出し機の原料入口



図 2-29 ④二軸押出機本体

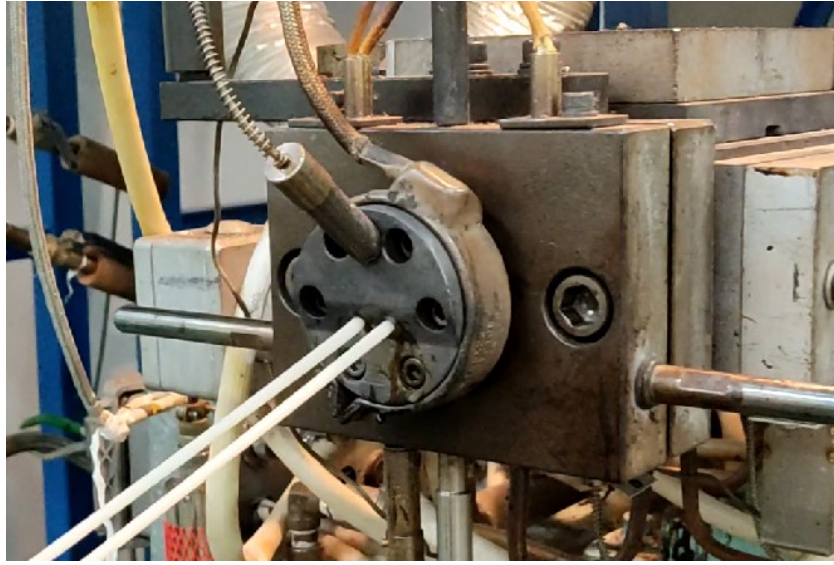


図 2-30 ⑤ダイス



図 2-31 ⑥冷却



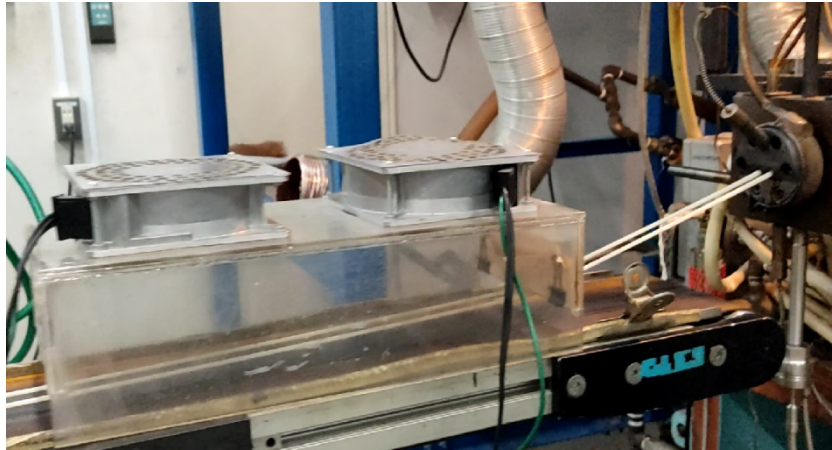
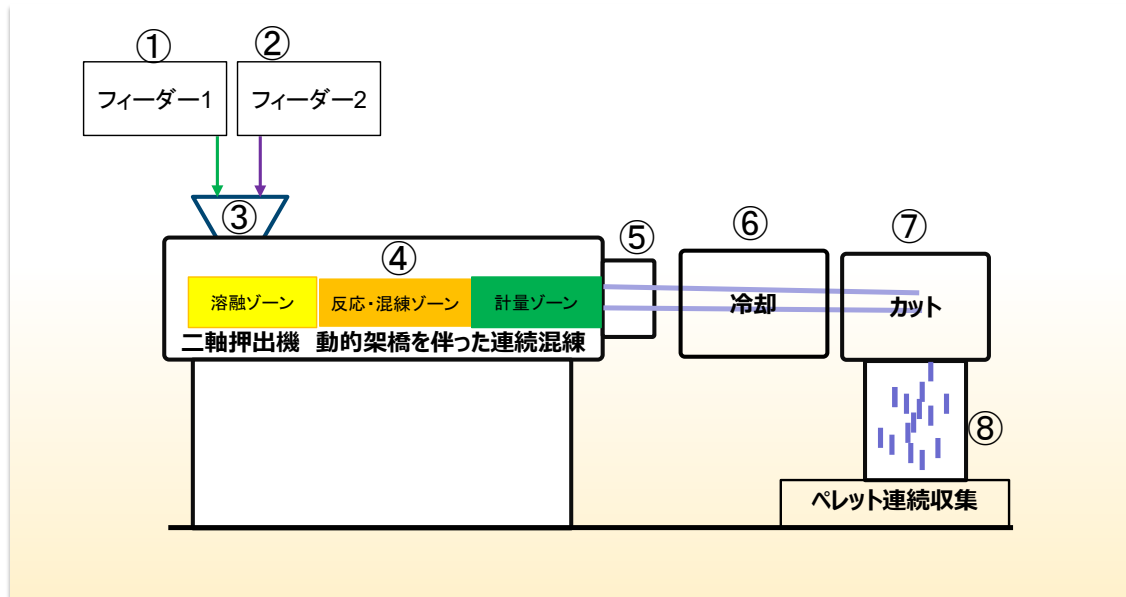


図 2-32 ⑦～⑧ ホットカットペレタイザーとペレット収集

前述で得られた EuTPI/PLA の未架橋コンパウンドペレットを用いて、図 2-33 に示されたプロセスの通り、所定量の有機過酸化剤と連続的に二軸押出機にフィードし、所定の条件にて架橋反応を伴った混練を行った。



- ① EuTPI/PLA 未架橋ペレットフィーダー
- ② 有機過酸化剤フィーダー
- ③ 二軸押し出し機の原料入口
- ④ 二軸押出機本体
- ⑤ ダイス
- ⑥ 冷却
- ⑦ ペレタイザー
- ⑧ ペレット収集

図 2-33 動的架橋の連続混練プロセス

動的架橋の連続混練プロセスは EuTPI/PLA の連続混練と類似していて、フィーダーなど各ユニット設備も共通である。各成分はフィードされてから、二軸押出機内の熔融ゾーン、混練ゾーンと計量ゾーンなど三つのゾーンを通過しながら混合し架橋される。その後、出口（ダイス）からストランドとして出てくる。ストランドは空冷もしくは水冷により冷却後、ペレタイザーにてカットされ EuTPI/PLA コンパウンドペレットとして収集される。これらのプロセスは連続的であり、原料は連続的にフィードされ、二軸押出機内の熔融と混合と混練も連続的に行われる。最後に、コンパウンドペレットも連続的に収集される。

### 2-3-2-3 評価用サンプル制作

前述混練で得られた各種 EuTPI/PLA コンパウンドペレットは、いずれも熱可塑性であり、射出成形により試験片の成形は可能である。試験片の成形には、試験片専用小型射出成形機（サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製 HAAKE Minijet Pro）（図 2-34）を使用した。金型は引張試験用ダンベル型金型と衝撃試験用短冊状金型の 2 種類であった。



図 2-34 小型射出成形機と金型 2 種（ダンベル型、短冊状金型（右））

また、各種混練ペレットの光学顕微鏡観察は、ペレットから作成したフィルムを用いて観察した。フィルムの成形は、以下の図 2-35 に示すホットプレス装置を用いて作成した。フィルム作製条件の詳細は以下の通りである。

プレス温度：180℃

プレス用板（上下各一枚）：クロムメッキ SUS

予熱：180℃×2min

加圧：3分間をかけて常圧から 30MPa まで加圧

保持：30MPa×1.5分

冷却：加熱電源を切ってから、加圧した状態で水道水を流して 30℃以下になるまで冷却



図 2-35 ホットプレス装置

#### 2-3-2-4 測定と評価

フィルムの光学顕微鏡観察は、アズワン製 PL-8510 光学顕微鏡を使用した。電子顕微鏡観察は日立ハイテック社製 S-3400 型電子顕微鏡を使用した、観察時加速電圧は 15kV であった。試料（ペレット）は液体窒素凍結後の破断面に金蒸着を行った。

引張試験は島津製作所製（AG-X Plus 50kN）の材料試験機を使用して、所定の引張速度にて行った（図 2-36）。衝撃試験は INSTRON 社の CEAST9050 型衝撃試験装置であり、ノッチ加工は同社のノッチング装置を使用した（図 2-37）。

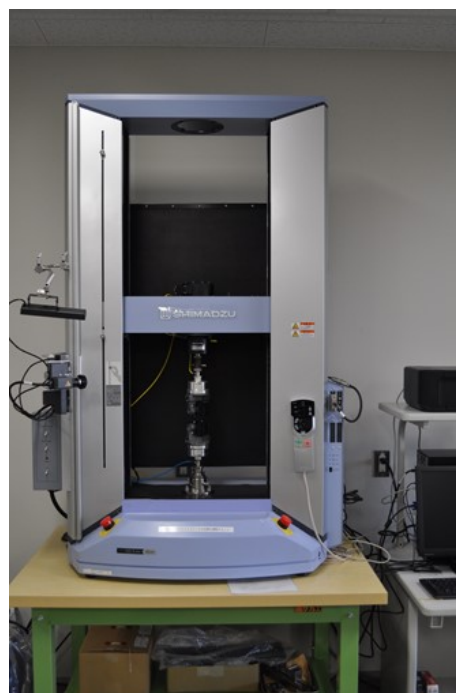


図 2-36 引張試験装置

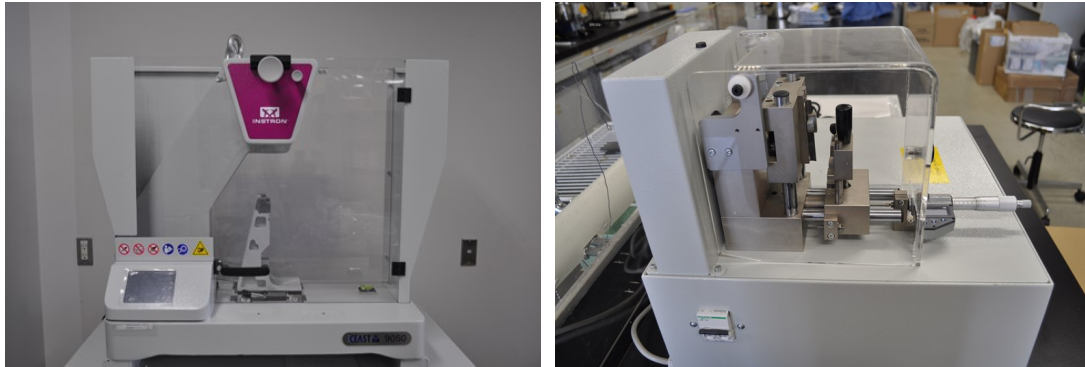


図 2-37 衝撃試験装置（左）とノッチング装置（右）

### 2-3-3 EuTPI/PLA 動的架橋の連続混練プロセス

基礎検討の結果では、EuTPI/PLA=10/90(wt%)組成の動的架橋品が最も高い力学特性を示した。この結果に基づき、今期の実機向けの連続プロセス開発には、EuTPI/PLA=10/90 (wt%) を基本組成とした。

基礎検討の結果に基づき、動的架橋を行う前に、まず EuTPI を一定レベルまで PLA に分散しておく必要がある。連続プロセスの概要を図 2-38 に示す。

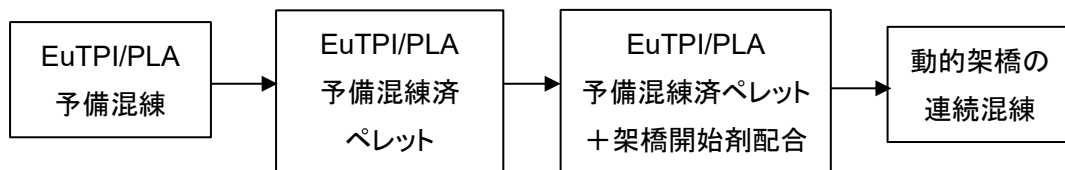


図 2-38 連続プロセス概要

#### 2-3-3-1 EuTPI/PLA 架橋前の予備混練

EuTPI と PLA は非相溶であり、熔融ブレンドの結果では二相分離構造となる。混練条件の最適化でマイクロ相分離が得られるが、逆に不適切な混練条件ではマイクロ相分離サイズが大きくなったり、マクロ相分離になったりする場合がある。予備混練の基本条件は以下の通りである。

- ・ 組成：EuTPI/PLA=10/90 (wt%)  
(PLA：Ingeo biopolymer 2003D あるいは Teramac TE-2000)
- ・ 押出機：同方向回転二軸混練押出機
- ・ 計量装置：重量式シングルスクリュウフィーダー、重量式二軸スクリュウフィーダー
- ・ スクリュー：φ25 mm L/D=41
- ・ スクリュー回転数：200rpm～400rpm
- ・ PLA 樹脂使用前乾燥条件：100℃×10h 以上(熱風乾燥)
- ・ スtrand冷却：水冷／空冷

令和 1 年度の研究結果では、EuTPI/PLA=3/97 (wt%) 組成の連続混練において、特に大きな問題もなく、比較的順調に連続混練ができた。今年度の EuTPI/PLA=10/90 (wt%) 組成では、EuTPI の配合比増加に伴い、連続混練が困難となる可能性がある。図 2-38 は異なる混練条件で得られた EuTPI/PLA (TE-2000) 予備混練品の断面 SEM 写真である。

A : スクリュー回転数 200rpm 一度練

B : スクリュー回転数 200rpm 二度練

C : スクリュー回転数 200rpm 一度練+400rpm 再練

D : スクリュー回転数 200rpm 一度練+400rpm 再練+400rpm 再々練

図 2-39 に示された写真のように、L/D=41 の混練型二軸押出機を用いて 200rpm にて一度混練して得られた A は、分散相の EuTPI は 10 $\mu$ m 以上の粒になっていて、典型的なマクロ相分離構造になっている。同じ条件で二度練を行ったところ、得られた B の分散相はほぼ 10 $\mu$ m 以下になり改善が見られたが、粒径 20 $\mu$ m 以上の粒の残留も観察された。その結果、スクリュー回転数 200rpm の混練では、二度練してもマイクロ相分離サイズが得られないことが分かった。

そこで二度目の混練 (A→C) のスクリュー回転数を 400rpm に上げて試みた。その結果、C の写真において、分散相サイズはほぼ 5 $\mu$ m 以下になった。また、B と C はスクリュー回転数の異なる二度練であり、両者の SEM 写真を比べてみると、分散相サイズの差は一目瞭然である。混練条件と分散相サイズについて多く研究されていて[2-1~3]、Taylor の理論式 [2-1]では、分散相サイズはせん断速度と関係するが、分散相成分と連続相成分の粘度比 ( $\eta_m / \eta_d$ ) の関数でもある。 $(\eta_m / \eta_d)$  は小さすぎると、せん断速度が効かなくなる場合もある。図 2-39 の結果から、EuTPI と PLA (TE-2000) の粘度差は許容範囲内と推定できる。

Taylor の理論式 :

$$R=[C\sigma/(\eta_m\dot{\gamma})]f(\eta_m/\eta_d)$$

R:分散相サイズ

C:定数

$\sigma$ :界面張力

$\eta_m$ :連続相の粘度

$\eta_d$ :分散相の粘度

$\dot{\gamma}$ :せん断速度

f:関数記号



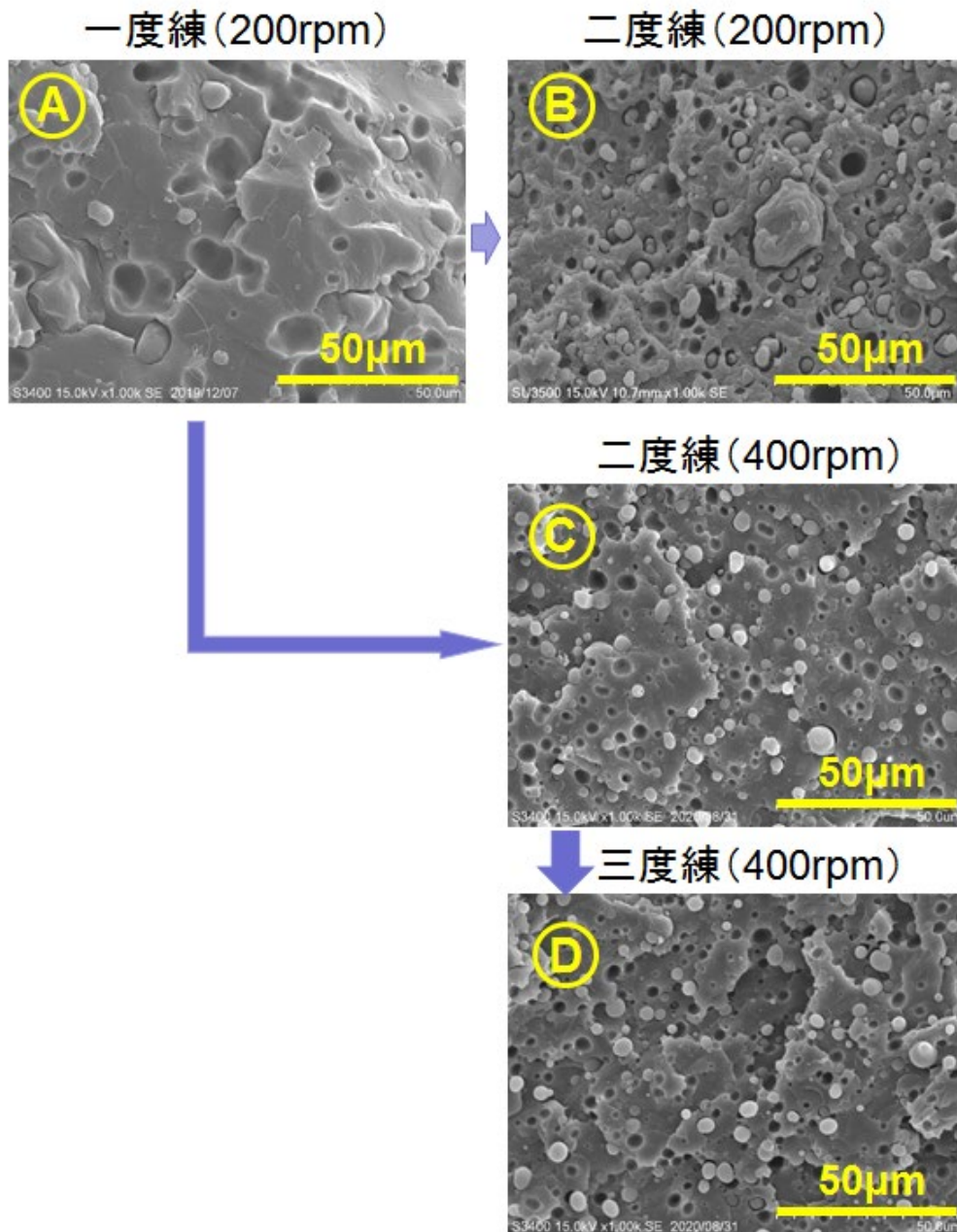


図 2-39 各混練条件で得られた EuTPI/PLA (TE-2000) 予備練品の断面 SEM 写真

C から再度 400rpm の回転数で混練を行った結果を D に示す。C から顕著な違いは見られなかったが、より広範囲の観察においては、やはり D の方が比較的均一で綺麗なマイクロ相分離構造であることがわかる。D の条件で得られたペレットの 1000 倍以外の各倍率の SEM 写真を図 2-40 に示す。丸い断面はペレット断面の全体像であり、広範囲の観察でも、大粒の分散相粒子は観察されていない。これらの結果から、EuTPI/PLA (TE-2000) =10/90(wt%)の組成においても、二軸押出機を用いた実機向けの連続予備練は実現可能であると結論づけられる。



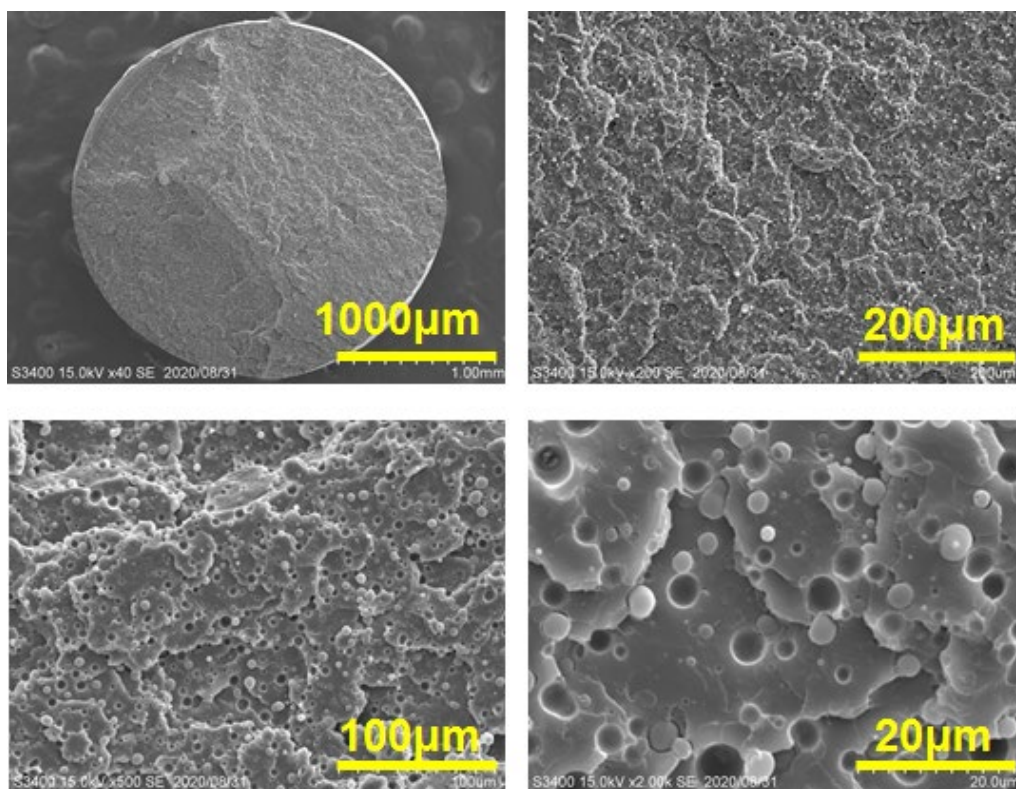


図 2-40 EuTPI/PLA (TE-2000) =10/90(wt %)各倍率の SEM 写真

一方、熔融粘度の高い Ingeo biopolymer 2003D（以下 2003D と略する）を用いて、EuTPI/PLA=10/90 (wt%) 組成の予備練では、TE-2000 の同組成と比べて、若干異なった挙動を示した（図 2-41）。一度練の E では明らかな混練不良が観察されたが、200rpm の二度練の F では、分散相の EuTPI 粒子は数  $\mu\text{m}$  以下のサイズになり、きれいなマイクロ相分離構造が観察された。それらの結果より、高粘度 PLA の 2003D からなる EuTPI/PLA=10/90(wt%)組成の予備練も、実機向けの二軸押出機連続混練は実現可能と分かった。

しかしながら、F からさらに 200rpm で混練を行うと、さらなる分散相の微細化は観察されていない。その結果、分散相サイズは  $3\mu\text{m}$  以下の範囲では、おそらくせん断速度の作用は小さくなり、PLA と EuTPI との相溶性と関連する二相間界面張力が支配的になるのではないかと推定した。

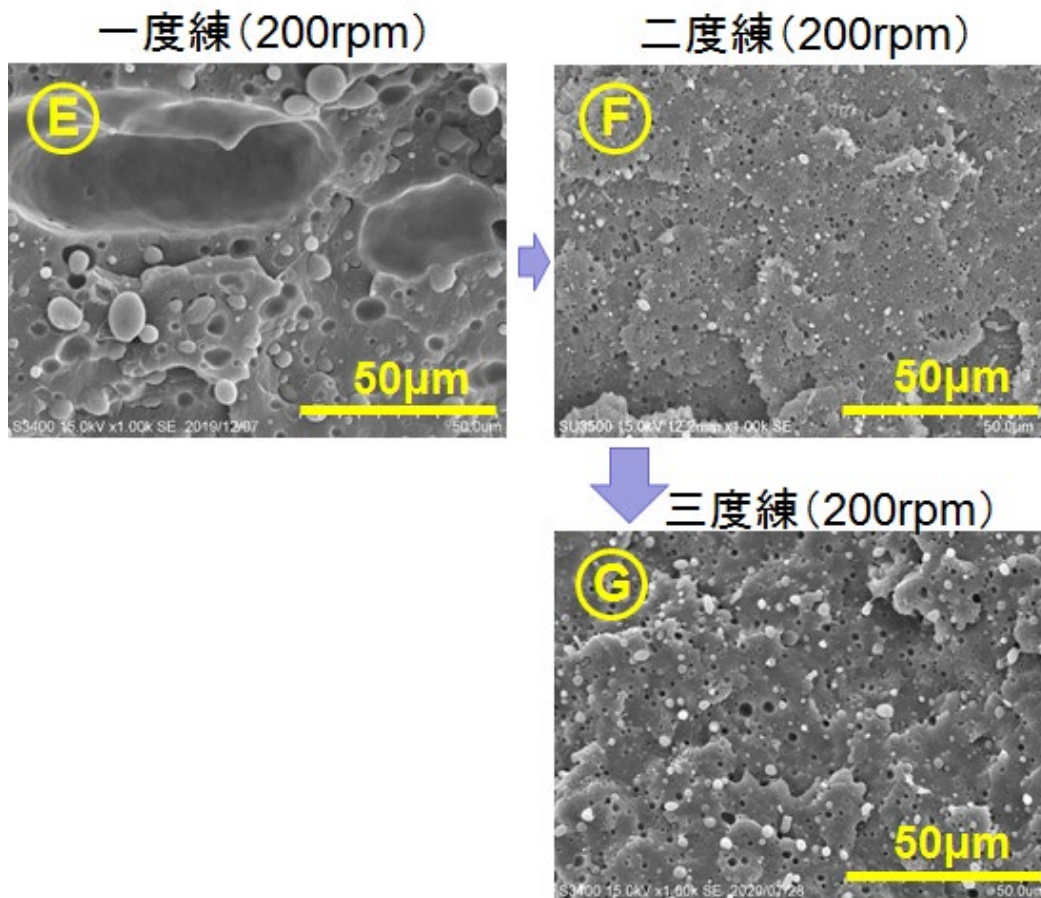


図 2-41 各混練条件で得られた EuTPI/PLA (2003D) 予備練品の断面 SEM 写真

G の条件で得られたペレットの 1000 倍以外の各倍率の SEM 写真を図 2-42 に示す。100 倍という広範囲の観察でも、大粒の分散相粒子は観察されていない。これらの結果から、EuTPI/PLA (2003D) =10/90(wt%)の組成においても、二軸押出機を用いた実機向けの連続予備練は実現可能と結論づけられる。

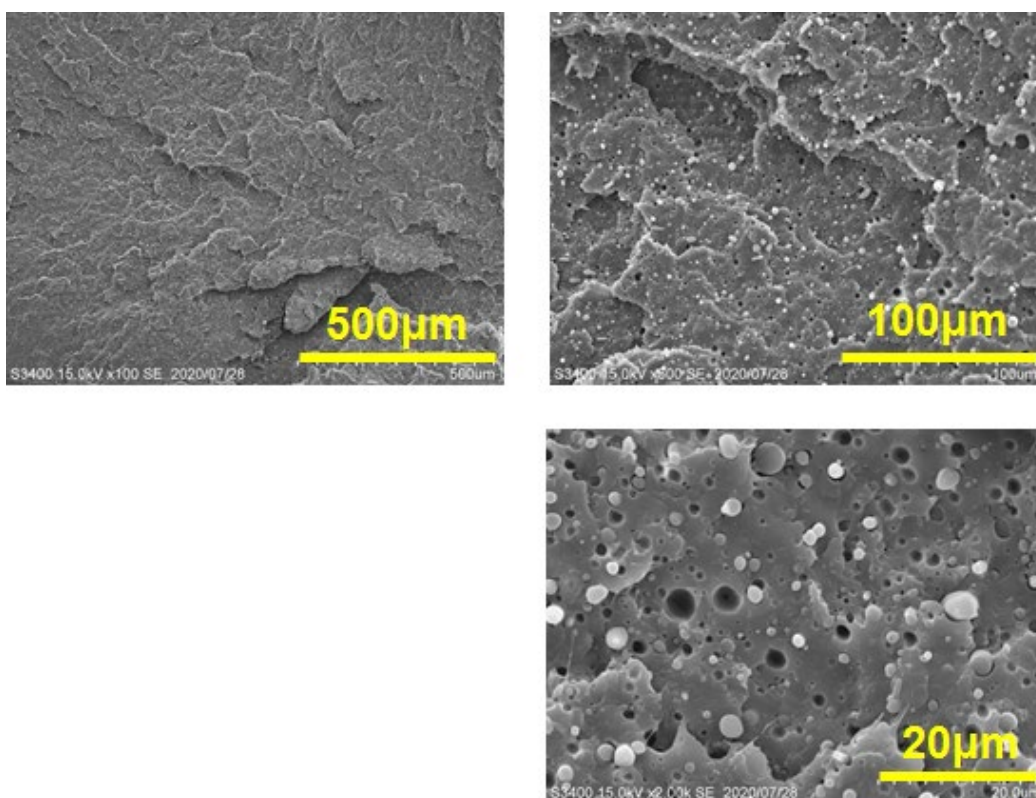


図 2-42 EuTPI/PLA (2003D) =10/90(wt%)各倍率の SEM 写真

ここまで熔融粘度の異なる二種類の PLA を用いて、EuTPI/PLA=10/90(wt%)予備練の連続操作を検討した。二度練をすればいずれもきれいなマイクロ相分離構造が得られたが、それぞれの挙動は異なる。例えば、同じく 200rpm での二度練の結果に、低粘度 PLA の B と比べて、高粘度 PLA (2003D) 組成 F の分散相サイズは小さく、予備練において圧倒的な混練優位性を示した (図 2-43)。これらの結果をまとめると、マイクロ相分離までの予備練を得るために、TE-2000 の場合、最低限 400rpm の二度練が必要であり、400rpm の三度練によりさらに均一な分散相構造が得られる。これに対して、熔融粘度の高い 2003D を用いた場合、200rpm の二度練でマイクロ相分離までの予備練ができる。

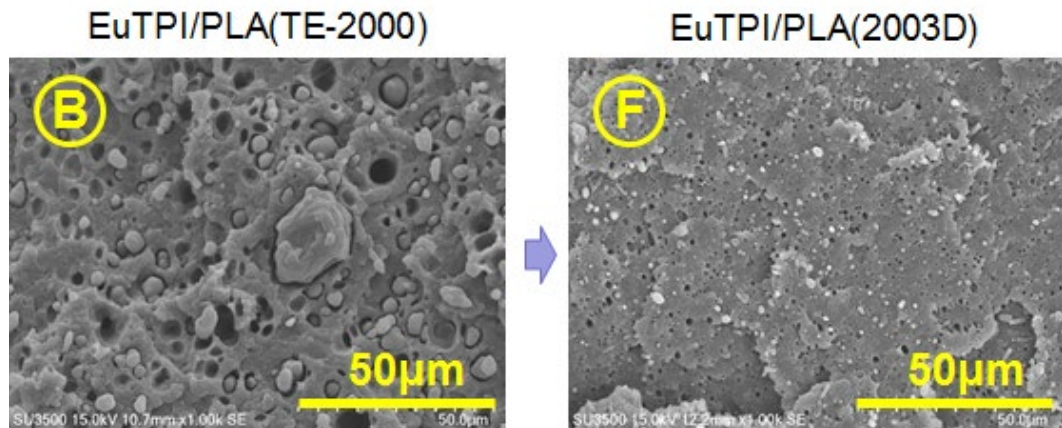


図 2-43 異なる PLA からなる EuTPI/PLA 組成の連続予備練結果比較(200rpm 二度練)

上記は EuTPI/PLA=10/90(wt%)の予備混練に対する検討結果であった。続いて、EuTPI をさらに添加配合した EuTPI/PLA=30/70(wt%)の組成に対して、二軸押出機を用いて連続混練を試みた。詳細条件は以下の通りである (表 2-13、表 2-14 を含める)。

・原料

PLA (Ingeo Biopolymer 2003D)

EuTPI (粉末状)

酸化防止剤 (BHT)

・使用装置

押出機：同方向回転二軸混練押出機

スクリー：φ25 mm L/D=61

計量装置：重量式シングルスクリーフィーダー

重量式振動フィーダー

重量式二軸スクリーフィーダー

・その他作製条件

PLA 樹脂乾燥：100 °C×5 h 以上(熱風乾燥)

ストランド冷却：空冷

スクリー回転数：200rpm

押出機各ゾーン温度設定：(①は原料入り口 ⑪がダイス出口)

表 2-13 シリンダー温度設定値

設定 No.	⑪	⑩	⑨	⑧	⑦	⑥	⑤	④	③	②	①
	(°C)										
1	180	170	160	160	160	160	160	160	160	180	水冷

表 2-14 EuTPI/PLA=30/70 予備混練の配合詳細と諸条件

水準名		30/70 一度練	30/70 二度練	30/70 三度練
PLA	wt%	70	30/70 一度練 ペレット	30/70 二度練ペレット
EuTPI	wt%	30 (②小粒状)		
酸化防止剤	phr	0.3		
回転数	rpm	200	200	200
温度設定 No.		1	1	1
ノズル	穴	1	1→2	2
ストランド冷却	-	空冷	空冷	空冷
供給量	kg/h	3.009	←	←
トルク	N・m	114~121	106~111	100~104
樹脂圧力 (参考値)	MPa	1.7~2.1	1.2~1.6	1.1~1.5
状態観察	ストランド 表面状態	ザラザラ 吐出安定	①より改善 吐出安定	③-1 より改善 吐出安定
	全体	○	○	○
サンプル量	kg	6	3.3	2.6

◎良好 ○ほぼ良好 △多少不良 ×不良

一度練の後、ストランド表面はざらざらしており混練不良は目視で判断できる程であった。一度練のペレットを同条件で再度混練を行った結果、ストランド表面の触感は改善されたが、凹凸が感じられる範囲であった。さらに三度練しても、触感は二度練から大きく改善されなかった。各混練回数で得られたペレットの断面 SEM 写真を図 2-44 に示した。一度練の写真では粒径 50 $\mu$ m 以上の大きな分散相が観察された。二度練の写真は一度練より若干改善されたが、粒径 10 $\mu$ m 以上の分散相は多くあった。また、三度練においても、SEM 写真では二度練から大きな変化は見られず、ミクロ相分離に至るまでの混練効果は得られなかった。これらの結果から、EuTPI/PLA=30/70(wt%)組成の連続混練は難易度が非常に高いと考えられる。また、コストの観点から、EuTPI の配合量を極力減らす方針であることもあり、本研究の動的架橋連続プロセスに使用する組成については、EuTPI/PLA=30/70(wt%)を除外することにした。予備練の条件と結果を表 2-15 にまとめた。水色欄の EuTPI/PLA 予備混練品はマクロ相分離構造のものであり、黄色欄の予備混練品はミクロ相分離構造まで混練されているものである。



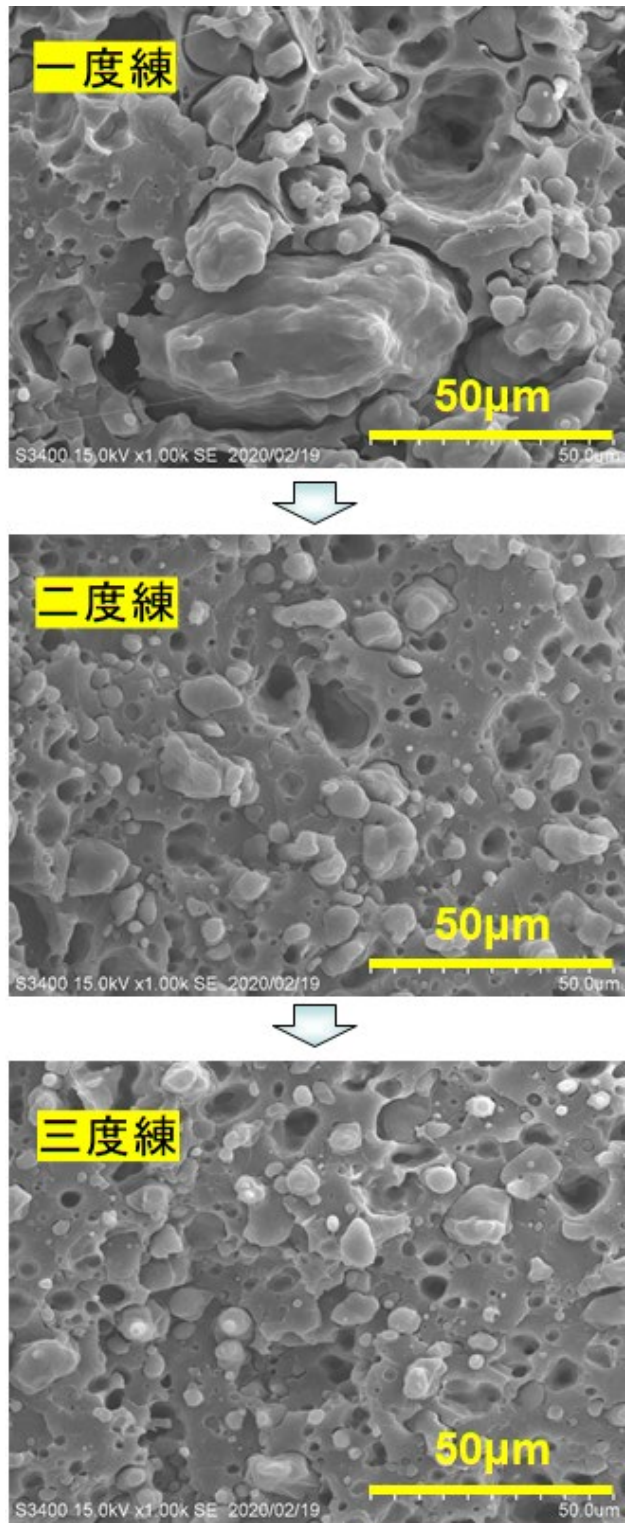


図 2-44 EuTPI/PLA=30/70(wt%)組成の連続混練結果



表 2-15 予備混練の条件と結果一覧表

EuTPI/PLA 配合比	10/90				
混練回数	一度練	二度練		三度練	
スクリー回転 数	200	200	400	200	400
EuTPI/TE-2000 分散相形態・電 頭写真番号	マクロ相分 離 図 2-39(A)	マクロ相分 離 図 2-39(B)	マイクロ相分 離 図 2-39 (C)	---	マイクロ相分 離 図 2-39 (D)
EuTPI/2003D 分 散相形態・電頭 写真番号	マクロ相分 離 図 2-41 (E)	マイクロ相分 離 図 2-41 (F)	---	マイクロ相分 離 図 2-41 (G)	---
EuTPI/PLA 配合比	30/70				
混練回数	一度練	二度練		三度練	
スクリー回転 数	200	200	400	200	400
EuTPI/TE-2000 分散相形態・電 頭写真番号	---	---	---	---	---
EuTPI/2003D 分 散相形態・電頭 写真番号	マクロ相分 離 図 2-44 一度 練	マクロ相分 離 図 2-44 二度 練	---	マクロ相分 離 図 2-44 三 度練	---
説明：水色欄はマクロ相分離構造のものであり、黄色欄はマイクロ相分離構造のものである。					

### 2-3-3-2 EuTPI/PLA 動的架橋連続混練プロセスの予備検討

ラボプラスチックミルを用いたバッチ混練試験では、EuTPI/PLA を一定レベルまで混練させてから架橋開始剤を投入するという作業工程であった。ラボバッチ混練の結果に基づき、動

的架橋の連続混練は図 2-38 に示されたプロセスにて試験を実施した。まず、EuTPI と PLA の予備練はマイクロ相分離構造まで混練せず、図 2-41 における E の条件で制作されたペレットを用いた。各条件は以下の通りであった。

樹脂組成：EuTPI/PLA=10/90

PLA 樹脂：Ingeo Biopolymer 2003D

使用装置：

押出機：同方向回転二軸混練押出機

スクリー：φ25 mm

計量装置：重量式シングルスクリーフィーダー、二軸スクリーフィーダー

予備混練条件：

スクリー回転数：200prpm

混練回数：一回（一度練）

架橋開始剤：DCP（ジクミルペルオキシド）

架橋開始剤配合量：10.5／（100EuTPI）

架橋開始剤フィード方式：PLA 粉末とドライブレンドしてから、二軸スクリーフィーダーより自動計量され連続投入した。

表 2-16 EuTPI/PLA 連続混練プロセスの予備実験

Run	EuTPI	PLA		予備練	架橋開始剤/100EuTPI			備考
		TE-2000	2003D		DCP	P25B-40	Luperox10	
1	10	---	90	E	10.5	---	---	二軸押出機 連続混練
2	10	---	90	---	10.5	---	---	

Run 1 と Run 2 にて作製した結果、いずれも吐出安定で連続運転は可能であるが、Run 1 のストランドの触感はザラザラで、明らかに混練不良であった。Run 2 は Run 1 で得られたペレットを同条件で再度二軸押出機を通したもので、ストランドの触感には顕著な改善はなかった。予備練のペレットと Run 2 で得られたペレットの断面 SEM 写真を図 2-45 に示す。マクロ相分離構造の E からスタートした動的架橋の連続混練では、粒径 10μm 以上の分散相が観察され、架橋反応しながら混練が進行し、分散相サイズが小さくなっていくことがなかった。そこで予備練条件を変更した。つまり、EuTPI/PLA をマイクロ相分離の状態から動的架橋の連続混練を開始することにした。

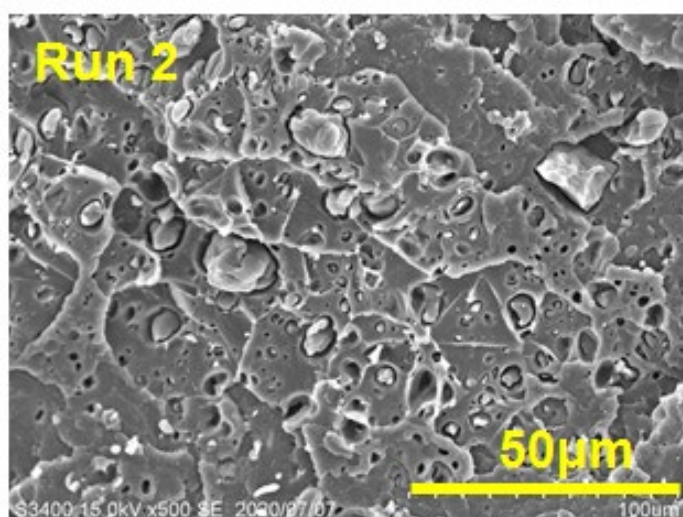
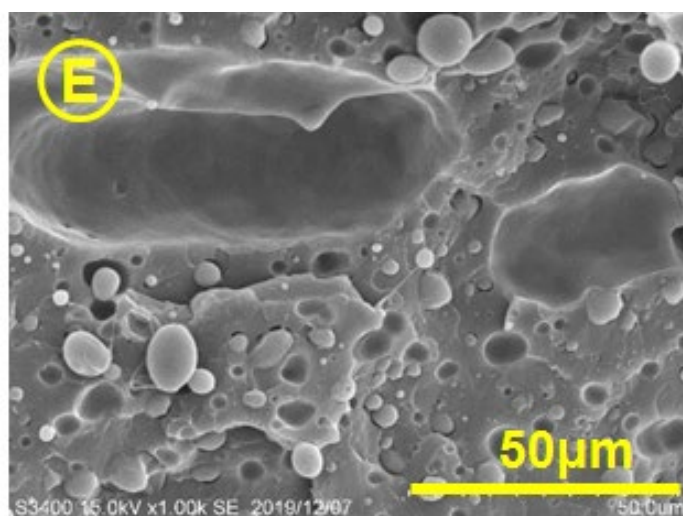


図 2-45 Run 2 で得られたペレットの断面 SEM 写真

### 2-3-3-3 DCP を架橋開始剤とした動的架橋の連続混練結果

前述のように、マクロ相分離構造の予備練では良い結果は得られなかったため、マイクロ相分離構造になった予備練 EuTPI/PLA から動的架橋の連続混練を開始した。DCP を架橋開始剤として、各操作条件は以下、及び表 2-17、表 2-18 の通りであった。

PLA 樹脂 : Ingeo Biopolymer 2003D

使用装置 : 押出機 : 同方向回転二軸混練押出機

スクリュー :  $\phi 25$  mm

計量装置 : 重量式シングルスクリューフィーダー、二軸スクリューフィーダー

予備混練条件 :

スクリュー回転数 : 200rpm

混練回数 : 一回 (一度練)

架橋開始剤：DCP（ジクミルペルオキシド）

架橋開始剤配合量：4.5、7.5、10.5／（100EuTPI）

架橋開始剤フィード方式：PLA 粉末とドライブレンドしてから、二軸スクリーフイーダーより自動計量され連続投入した。

表 2-17 DCP を架橋開始剤とした動的架橋の連続混練試験の配合比

Run	EuTPI	PLA		予備練	架橋開始剤/100EuTPI			備考
		TE-2000	2003D		DCP	P25B-40	Luperox101	
3	10	---	90	C	4.5	---	---	BHT 0phr
4	10	---	90	C	7.5	---	---	
5	10	---	90	C	10.5	---	---	
6	10	---	90	C	4.5	---	---	BHT 0.3phr
7	10	---	90	C	7.5	---	---	
8	10	---	90	C	10.5	---	---	

### 2-3-3-3-1 DCP 投入前後のトルク変化

二軸押出機による連続運転の過程における、架橋開始剤 DCP 投入前後のスクリーフトルクの変化状況を図 2-46 と図 2-47 に示す。図 2-46 は酸化防止剤 BHT 配合なしであり、運転時間 40min 過ぎてから 4.5 wt/EuTPI 100 wt%になるように、DCP の連続投入が始まった。DCP の投入に伴い、急激なトルク上昇が記録された（図 2-46、Run 3）。運転時間 60 分過ぎた時点から DCP 投入量を 7.5 wt/EuTPI 100 wt%になるように、フィーダーの速度を調整し、DCP 投入量を増加した。図 2-46 に示されたように、トルクはさらに上昇した（図 2-46 Run 4）。その後、運転時間約 80 分過ぎてから、DCP 投入量を 10.5 wt/EuTPI 100 wt%になるように、フィーダーの速度を調整し DCP 投入量をさらに増加した結果、同様にトルクの上昇が観察された（図 2-46 Run 5）。EuTPI/PLA の熔融混練に DCP を加えると急激な粘度上昇、そして DCP の投入量に従い粘度上昇幅が大きくなるなど一連のトル

ク変化から、DCPにより、二軸押出機内において EuTPI/PLA の動的架橋反応が起きていたと容易に判断できる。

表 2-18 フィードなどの詳細条件

Run		0	3	4	5	6	7	8
PLA(2003D)	wt%	100	-	-	-	-	-	-
EuTPI/PLA=10/90 予備練済ペレット (BHT0)	wt%	-	96.5	94.3	92.2	-	-	-
EuTPI/PLA=10/90 予備練済ペレット (BHT0.3)	wt%	-	-	-	-	96.5	94.3	92.2
DCP+PLA-2 粉末	wt%	-	3.5	5.7	7.8	3.5	5.7	7.8
回転数	rpm	200	200	←	←	←	←	←
温度設定 No.		1	1	←	←	←	←	←
ノズル	穴	2	2	←	←	←	←	←
ストランド冷却	-	-	空冷	←	←	空冷	←	←
供給量	kg/h	3.0	2.5+ 0.09	2.5+ 0.151	2.5+ 0.212	2.5+ 0.09	2.5+ 0.151	2.5+ 0.212
トルク	N・m	-	104 ~ 109	113 ~ 119	119~ 125	113~ 120	120~ 127	122~ 129
樹脂圧力(参考値)	MPa	-	1.0~ 1.2	1.2~ 1.4	1.2~ 1.4	1.3~ 1.5	1.4~ 1.6	1.4~ 1.6
状態観察	スト ラン ド表 面	-	ほぼ 平滑 吐出 安定	← ←	← ←	ほぼ平 滑吐出 安定	← ←	← ←
樹脂圧力(参考値)	全体	-	○~ ◎	←	←	○~◎	←	←

◎良好 ○ほぼ良好 △多少不良 ×不良

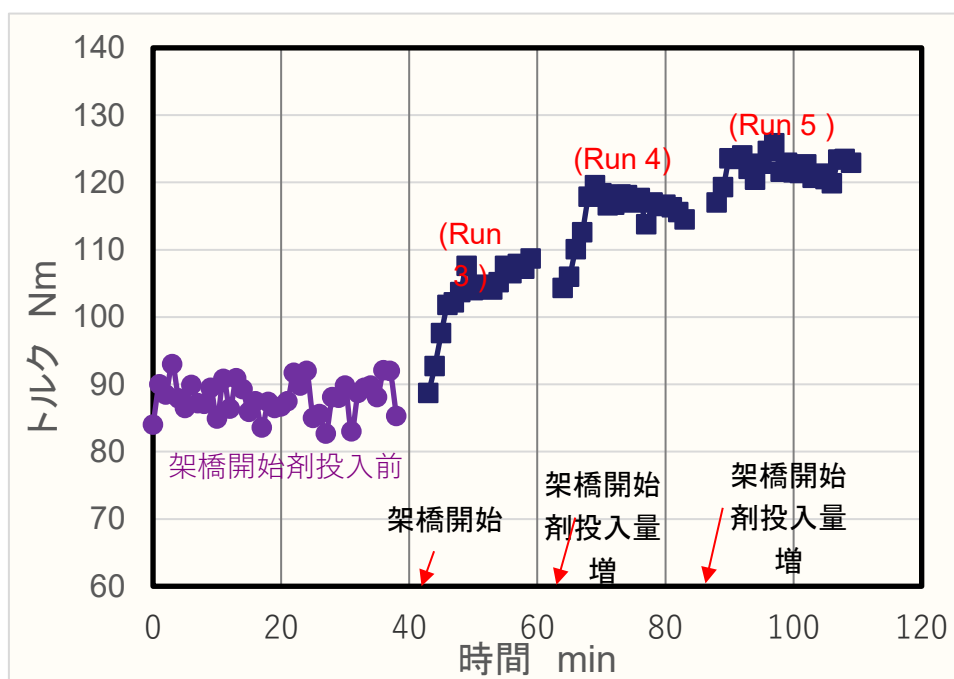


図 2-46 DCP を架橋開始剤とした連続混練プロセスにおけるトルク変化(1)

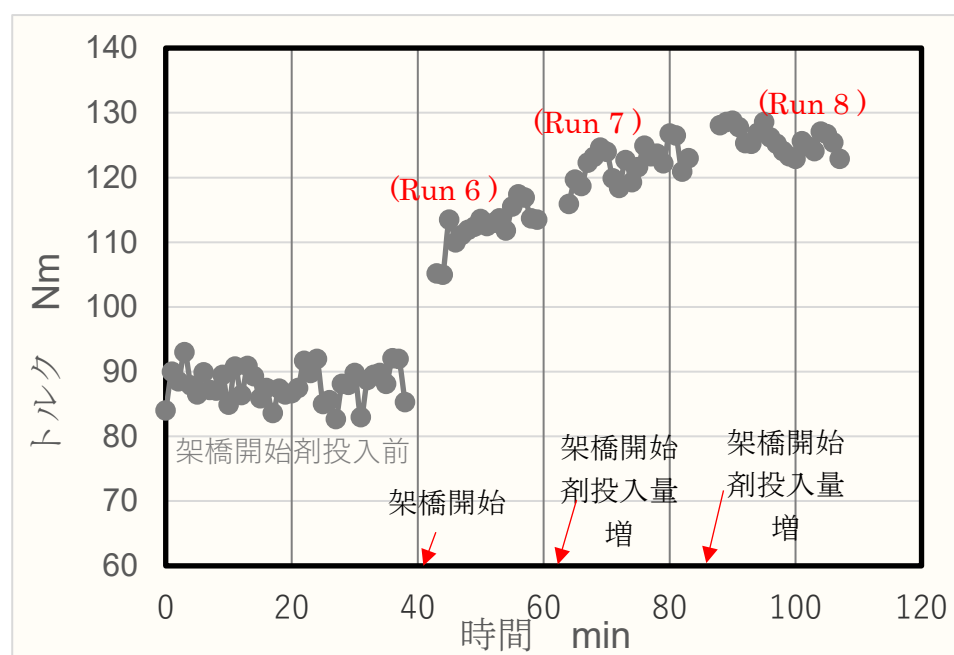


図 2-47 DCP を架橋開始剤とした連続混練プロセスにおけるトルク変化(2)

図 2-47 は酸化防止剤 BHT を配合した連続混練過程であり、Run 6、Run 7、Run 8 はそれぞれ DCP/EuTPI 100 wt%=4.5、7.5、10.5 であった。トルクの変化挙動は、図 2-46 の Run 3~Run 5 とほぼ同様の傾向で、DCP の導入に従いトルクの急激上昇が観察された。また、DCP 投入量の増加に伴ってトルクの上昇幅も大きくなった。トルク値を比較して見た結果、Run 3 のトルク値は 89 N・m から立ち上がり、109 N・m しか上がらないのに対し



て、Run 6 は 105 N・m から立ち上がり、最大 116 N・m まで上がった。Run 3 と比べて、Run 6 の立ち上がり時点と到達トルク値はそれぞれ 16 N・m と 7 N・m 高かったことが分かった。

二軸押出連続混練の後、ダイスからストランドが出て、空冷を経てペレタイザーによりカットされてから、ペレットとして収集された。ダイスからの吐出は Run 3～Run 8 はいずれも安定で、ほぼ均一なストランドが得られた。DCP を架橋開始剤とした動的架橋の連続混練は、ストランドが切れたり、異常に膨らんだりすることがなく、目視レベルでは、安定したストランドとペレットを作製できた。また、ストランドの触感について、Run 3～Run 8 のいずれも最高平滑度の◎まではいかないものの、少しのザラツキがあるだけでほぼ平滑なストランドであった。

#### 2-3-3-3-2 相分離構造の配合組成依存性

Run 3～Run 8 で得られたペレットを液体窒素により凍結後破断して、金を蒸着した新鮮な破断面を SEM 観察により EuTPI/PLA の二相分離形態観察を行った。各ペレットの SEM 写真を図 4-28 に示す。予備練済み（架橋前）のペレット断面写真では、分散相サイズは約 3 $\mu$ m 以下でほぼ均一なマイクロ相分離構造を示した。また、凍結破断面には、分散相 (EuTPI) 粒子はマトリックスの PLA から剥離したものが多く観察され、EuTPI と PLA の両成分は単に機械的に分散されていて、両成分の界面結合力は弱い状態であると推定できる。

二軸押出機を用いて、DCP と同時にフィードし連続混練を行うと、DCP 配合量に従い、相分離形態は大きく変わった。まず DCP 4.5 wt/EuTPI 100 wt% の Run 3 では、マイクロ相分離は保持されており、分散相 (EuTPI) 粒子はマトリックス (PLA) の界面からの剥離が見られず、DCP 架橋により、EuTPI/PLA の二相界面結合状況が改善されたと推定できる。しかし、DCP の投入量の増加に伴って、Run 4 と Run 5 の SEM 写真には、架橋前には確認されなかった 10 $\mu$ m 以上の分散相が観察された。さらに、マトリックスから剥離している分散相も観察された。

二軸押出機を用いた熔融混練では、樹脂は融点以上の熔融状態にあり、機内温度を 170 $^{\circ}$ C の融点前後に設定しているが、樹脂混練由来の摩擦熱で樹脂温度を上昇させる場合もある。DCP の半減時間 1 分の温度は約 175 $^{\circ}$ C であるため、DCP の分解速度と仕込み量によって、架橋反応速度が加速されるということは容易に想像できる。この場合、スクリーンの混合能力が架橋反応に追いつくかどうかは重要になる。通常、反応窯を用いた重合反応系では、熔融重合系はもとより、反応速度と攪拌速度のバランスは多く研究されていて、スケールアップや連続プロセスなどの開発において、当然ながら重視されている。一方、二軸押出機を用いた動的架橋を伴う連続熔融混練プロセスの開発においては、架橋反応速度とブレンド速度のバランスについて、現状それほど研究されていないようであった。本研究で得られた結果では、上記二つの速度のバランスについて、定量的に議論できるレベルまでにはまだ至っていないが、定性的には、DCP の仕込み量は 4.5 wt/EuTPI 100 wt% を超えると、200rpm

のスクリー回転数では明らかに EuTPI/PLA のマイクロ相分離構造が崩れた (Run 4 と Run 5 の SEM 写真)。スクリー回転数を上げるとブレンド速度も上がるが、これと同時に樹脂の摩擦熱も上昇し樹脂温度を上昇させる可能性が大きい。今後は、さらに架橋開始剤の分解特性と仕込み量、及びスクリー回転数の最適化が必要になる。

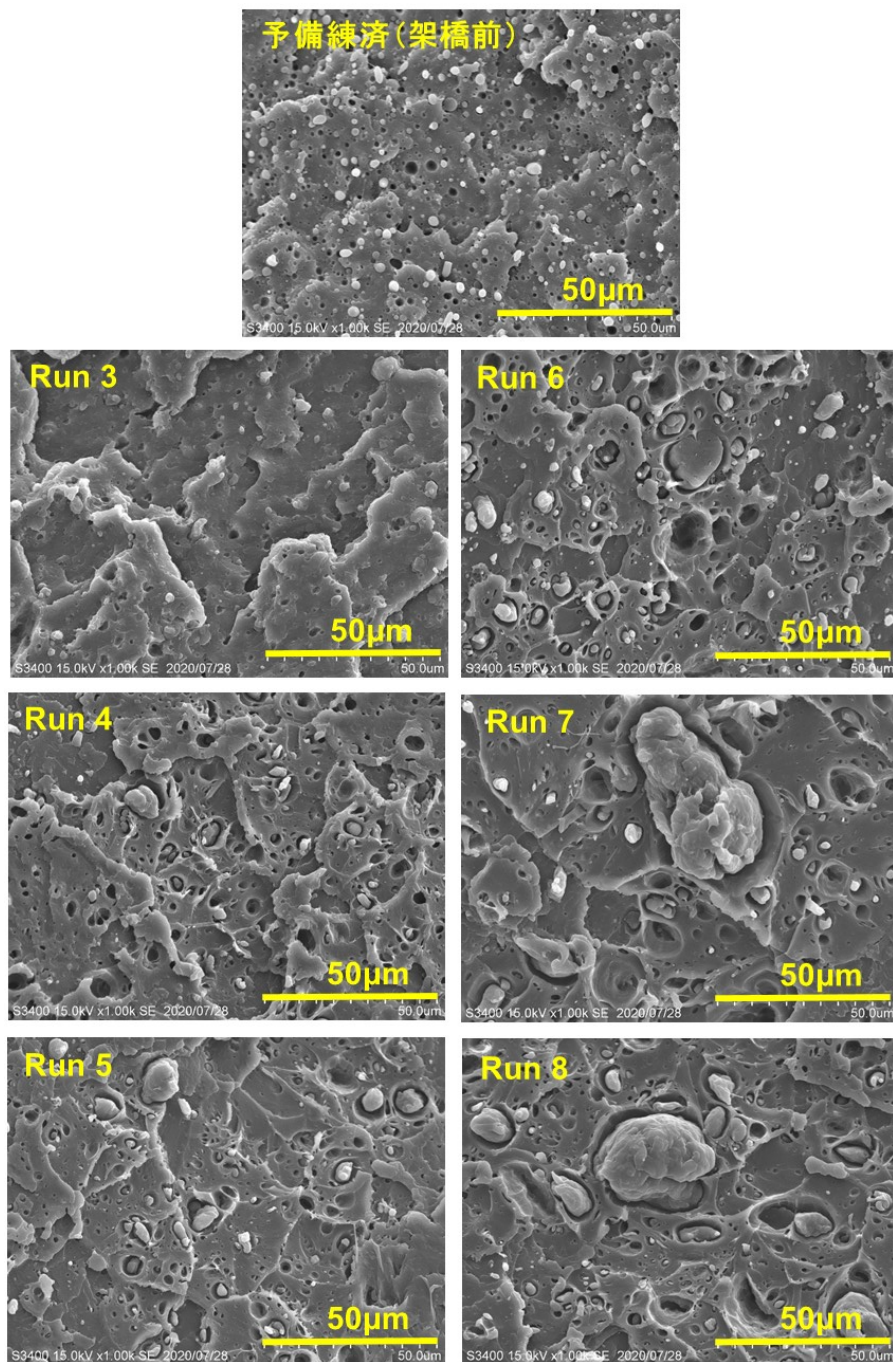


図 2-48 Run 3～Run 8 の断面 SEM 写真

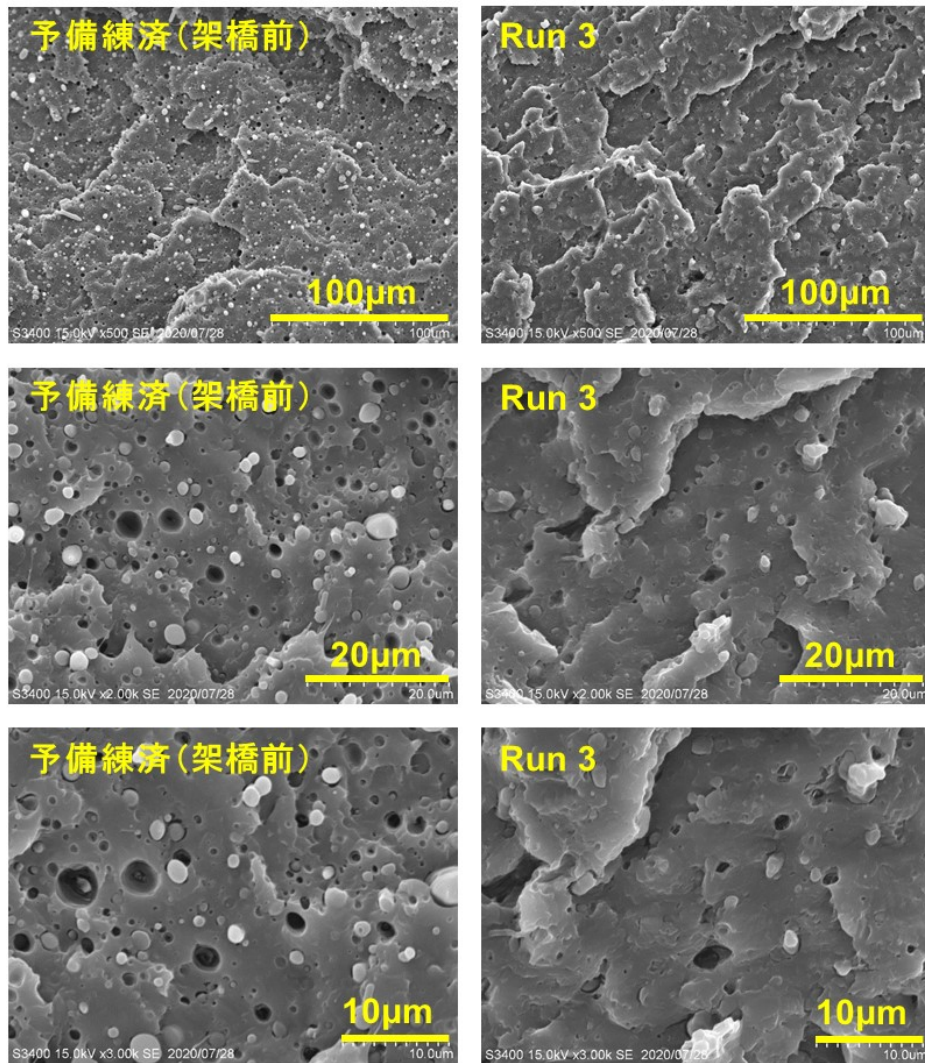


図 2-49 Run 3 架橋前後のペレット断面 SEM 写真



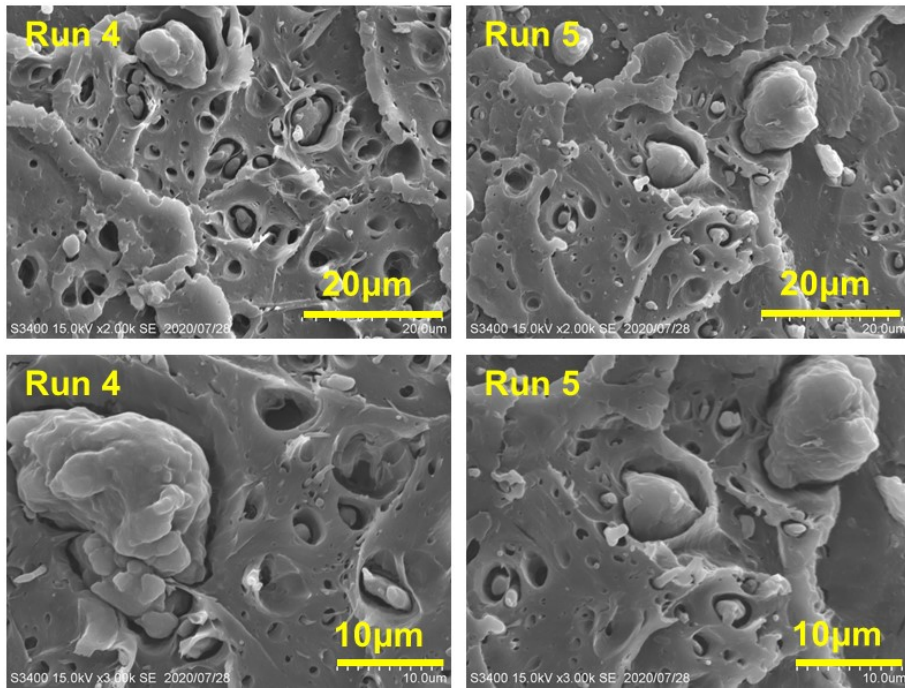


図 2-50 Run 4 と Run 5 の高倍率 SEM 写真

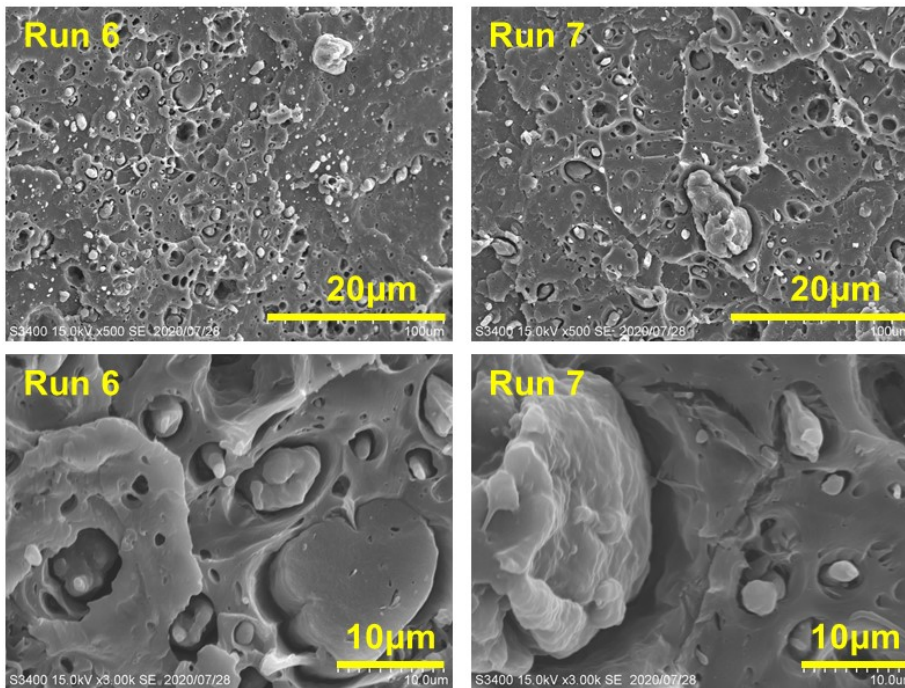


図 2-51 Run 6 と Run 7 各倍率の SEM 写真

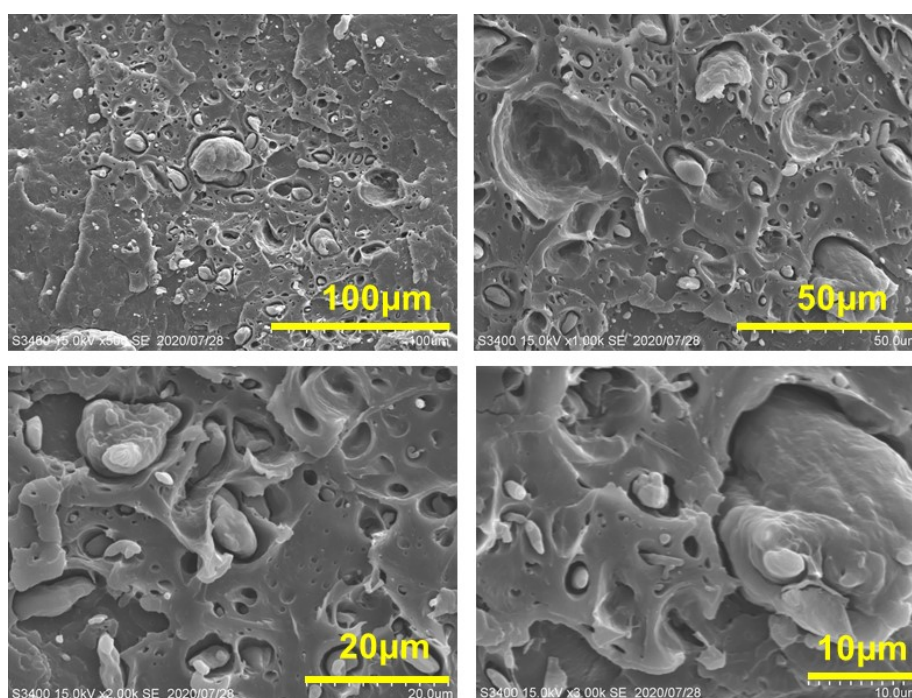


図 2-52 Run 8 各倍率の SEM 写真

Run 6～Run 8 の結果から、酸化防止剤が架橋反応にどのような影響を与えるか考察した。図 2-48 に示された Run 6、Run 7、Run 8 の DCP 仕込み量は、それぞれ Run 3、Run 4、Run 5 と同様で、4.5、7.5、10.5 wt/EuTPI 100 wt%であった。ただし、Run 6～Run 8 の EuTPI/PLA の予備練ペレットに、酸化防止剤の BHT は 0.5phr 配合された。図 2-48 に示された SEM 写真のように、Run 3 では架橋後もマイクロ相分離構造を保っているのに対して、Run 6 ではマイクロ相分離構造が崩れており、分散相粒子の剥離も観察された。DCP の添加量を Run 6 から増加させた Run 7 と Run 8 では、さらに大きな塊も観察された。これにより、BHT 配合の有無によって、BHT 配合品の方が、相分離構造が崩れていることが分かった。

そこで、次のように推察した。酸素はラジカル反応に阻害作用があることが知られている。通常のラジカル反応系では、ラジカル開始剤を投入して反応が顕著になるまで、酸素や水分などのラジカル反応を阻害するものの存在によってまず反応誘導期が観察される。一部のラジカル開始剤が犠牲になって、反応系の酸素と水分などを消滅させてから、本格的にラジカル反応が始まる。つまり、EuTPI/PLA の溶融混練において、DCP を開始剤とするラジカル反応でも同様に、酸素などの阻害作用由来の誘導期が存在すると考えられる。この誘導期は、二軸押出機の中に架橋反応が本格的に起きるまでに、スクリーンのブレンド機能によって、DCP を均一に樹脂溶融体にブレンドするのに有益な役割を働くと考えられる。逆に、誘導期がなければ、DCP が均一に樹脂溶融体に分散されるより前に急速な分解が起きてしまい、局所的に大量なラジカルが発生する可能性が考えられる。ラジカルの局所的な発生は望ましくないものであり、BHT 配合系の Run 6～Run 8 に観察された塊はラジカルが局所

的に発生したことにより、不均一な架橋によりできたものであると推定した。予備練済み（架橋前）のペレット及び Run 3～Run 8 の各倍率の SEM 写真を図 2-49～図 2-52 に示す。架橋後の EuTPI/PLA は Run 3 以外すべてマイクロ相分離構造が崩れたことがわかった。

### 2-3-3-3 力学特性評価

図 2-35 の引張試験装置を用いて Run 3～Run 8 の引張強度を測定した。Run3～Run5 及び ABS 射出成形試験片の応力-ひずみ曲線を図 2-53 に示す。

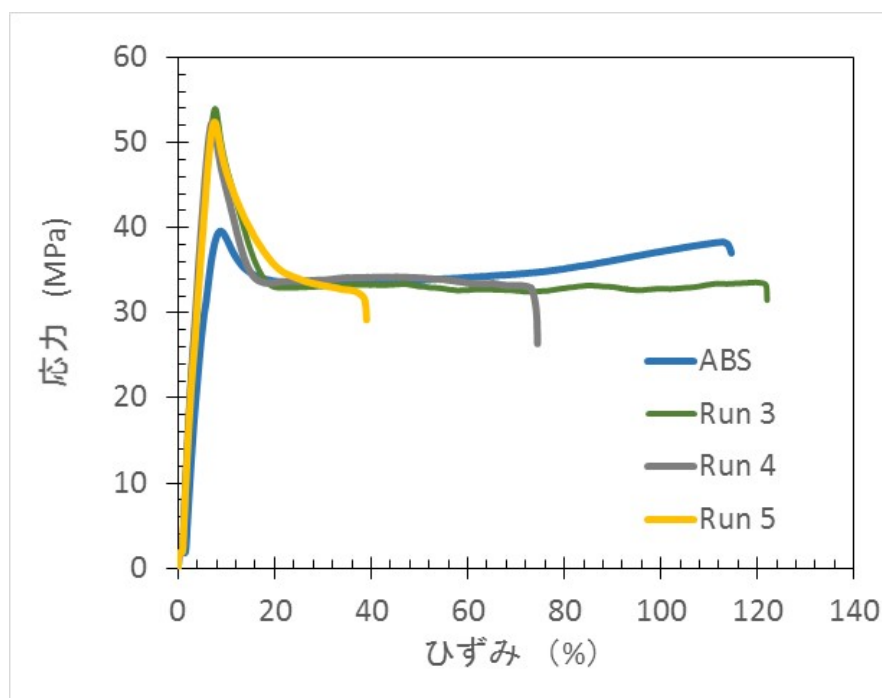


図 2-53 Run 3～Run 5 及び ABS の応力ひずみ曲線

図 2-53 のグラフから、Run 3、Run 4、Run 5 の引張強度はほぼ同等であったが、引張破断伸び率はそれぞれ 120%、76%、40%であって、DCP の添加量の増加に従い破断ひずみ率は小さくなったことが分かった。Run 3～Run 5 のペレットの断面 SEM 写真によると、Run 3 では架橋前のマイクロ相分離構造は保持されていて、EuTPI と PLA 二相界面結合状況の改善が観察された。これにより高い引張破断伸びにつながったと考えられる。Run 4 と Run 5 の断面 SEM 写真から、架橋後には塊が観察され、架橋前のマイクロ相分離構造が壊れてしまった。そのため、引張破断伸び率はそれほど向上しなかったと考えられる。Run 3～Run 5 の結果を ABS 樹脂と比べてみると、市販 ABS 樹脂の引張強度は 39.6MPa、破断ひずみ率は 115%であった。これに対して、Run 3 の引張強度は 53.4MPa、破断ひずみ率は 120%であって、引張強度と破断伸び率ともに ABS を上回った。



ひずみ-応力グラフから式-1 に従いグラフを用いて、(式-1) に従い算出した各サンプルの引張破断エネルギー（靱性、toughness）を算出した。各サンプルの靱性を図 2-54 に示した。その結果、DCP 配合量の増加に従い靱性が下がることが分かった。これは、ペレットの断面 SEM 観察の結果と一致している。

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

T: toughness (MJ/m<sup>3</sup>)  
 x: ひずみ  
 y: 応力 (MPa)  
 n: 破断点

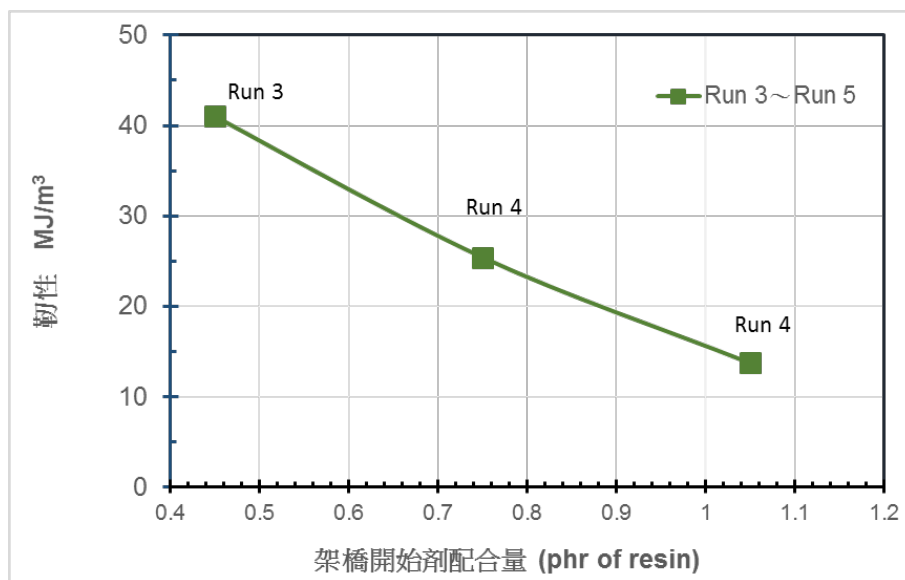


図 2-54 Run 3、Run 4、Run 5 の靱性

Run 6~Run 8 は同じく DCP を架橋開始剤とした動的架橋の連続混練試験であったが、予備練の段階に、酸化防止剤として BHT を配合した。各条件で得られたペレットの断面 SEM 写真は 2-3-3-3-2 に記載したが、いずれも架橋前のマイクロ相分離構造を保っていなかった。Run6~Run 8 の応力-ひずみ曲線を図 2-54 に示す。引張強度は Run 3~Run 5 とほぼ同等であるが、引張破断ひずみ率は 40%前後にとどまり、Run 3 から大きく減少した。

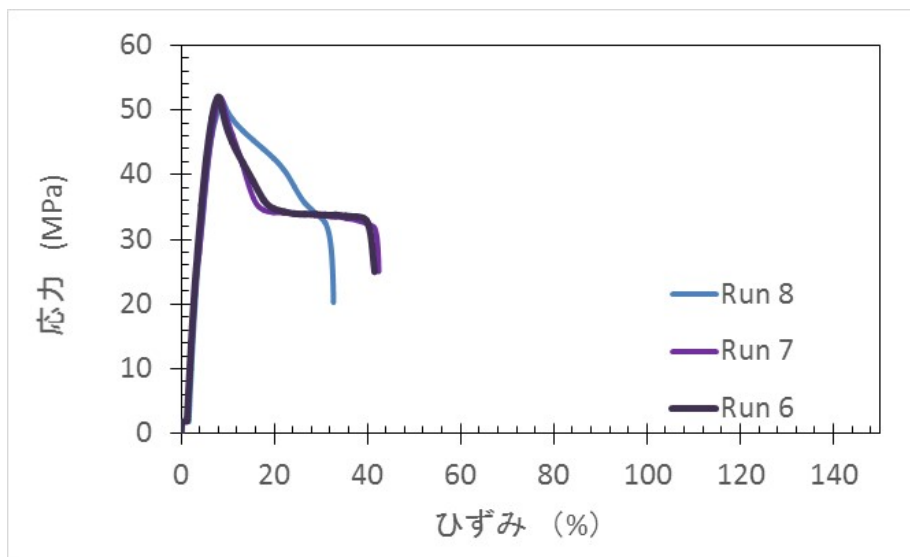


図 2-55 Run 6、Run 7、Run 8 の応力-ひずみ曲線

図 2-55 の応力ひずみ曲線から計算された靱性値を図 2-56 に示した。いずれも  $15\text{MJ/m}^3$  前後にとどまっている。この結果より、現在のスクリュウ条件と回転数条件では、EuTPI/PLA/BHT 予備混練の組成に対して、DCP はふさわしくないことが分かった。

また、EuTPI/PLA=10/90(wt%)の樹脂比率において、DCP を架橋開始剤とした Run 3～Run 8 の靱性のチャンピオンデータと ABS との比較を図 2-57 に示した。Run 3 の靱性は PLA 単体から 10 倍以上向上し、市販 ABS の靱性を上回った。

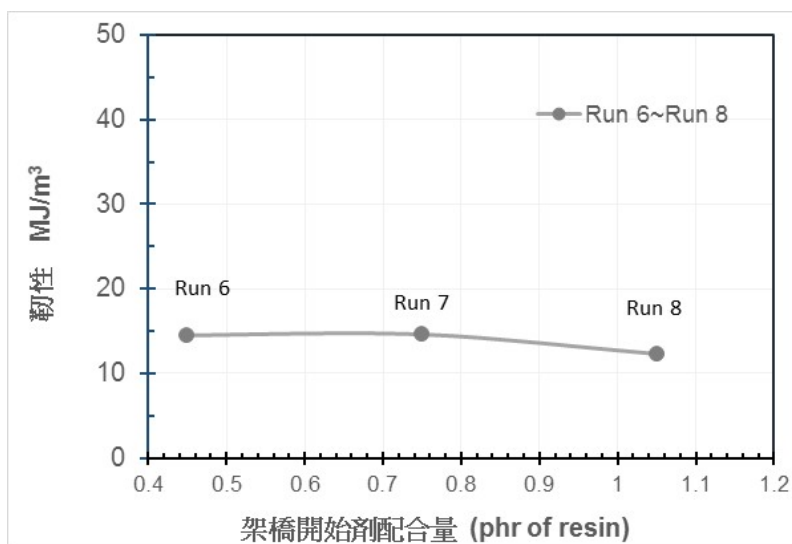


図 2-56 Run 6～Run 8 の靱性

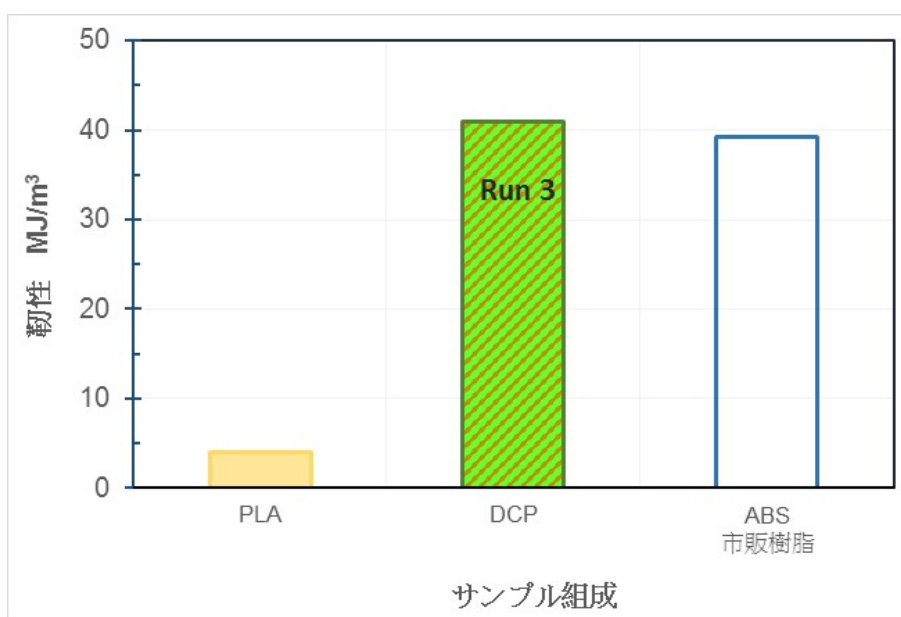


図 2-57 DCP を架橋開始剤とした連続動的架橋のチャンピオンデータ

#### 2-3-3-4 P25B-40 を架橋開始剤とした動的架橋の連続混練結果

2-3-3-3 では EuTPI/PLA=10/90(wt%)の樹脂組成において、DCP を架橋開始剤として動的架橋の連続混練を行った結果、Run 3 の配合比率と操作条件にて、ABS を上回る靱性が得られた。DCP の半減時間 1 分間の分解温度は 175°C であり、混練操作温度はかなり制限されている。より広範囲な操作条件を探るために、P25B-40 の半減時間 1 分の分解温度が 194°C であるため、P25B-40 を開始剤として、動的架橋の連続混練試験を行った。詳細条件は、以下及び表 2-19、表 2-20 の通りであった。

使用装置：

押出機：同方向回転二軸混練押出機

スクリュー：φ25 mm

計量装置：重量式シングルスクリューフィーダー、二軸スクリューフィーダー

予備混練条件：

スクリュー回転数：200prpm

混練回数：一回

架橋開始剤：P25B-40 (2,5-dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexyne-3 の 40%品)

架橋開始剤配合量：4.5、7.5、10.5 / (EuTPI 100)

架橋開始剤フィード方式：PLA 粉末とドライブレンドしてから、二軸スクリューフィーダーより自動計量され連続投入した。

ノズル：φ3 mm×2 穴

ストランド冷却：空冷

表 2-19 P25B-40 を架橋開始剤とする配合組成

Run	EuTPI	PLA		予備練	架橋開始剤/100EuTPI			備考
		TE-2000	2003D		DCP	P25B-40	Luperox 101	
9	10	---	90	(G)	---	4.5	---	BHT0
10	10	---	90	(G)	---	7.5	---	
11	10	---	90	(G)	---	10.5	---	

表 2-20 Run 9～Run 11 連続混練試験の諸条件

Run		0	9	10	11
PLA-2(2003D)	wt%	100	-	-	-
トチュウエラストマー	wt%	-	-	-	-
予備練済みペレット	wt%	-	96.5	94.3	92.2
P25B-40+PLA-2 粉末	wt%	-	3.5	5.7	7.8
回転数	rpm	200	200	←	←
温度設定 No.		1	1	←	←
ノズル	穴	2	2	←	←
ストランド冷却	-	-	空冷	←	←
トルク	N・m	-	91～93	92～97	96～100
樹脂圧力(参考値)	MPa	-	0.6～0.7	0.7～0.8	0.7～0.8
状態観察 (ストランド表面)		-	ほぼ平滑 吐出安定	ザラツキ ←	← ←
	全体	-	○～◎	←	←

◎良好    ○ほぼ良好    △多少不良    ×不良

Run 9～Run 11 では 2,5-dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexyne-3 (P25B) の 40%希釈品を架橋開始剤として、EuTPI/PLA=90/10(wt%)の樹脂組成にて動的架橋の連続混練を行った。架橋開始剤投入前後のスクリュウのトルク変化を図 2-58 に示す。DCP を開始剤とした Run 3～Run 8 とほぼ同様で、P25B-40 を投入すると、DCP ほど顕著ではなかったが、トルクの上昇が観察された。また、P25B-40 の投入量増加に従いトルクの上昇幅が大きくなる。これらの結果から、P25B-40 についても DCP と同様に EuTPI/PLA の動的架橋反応が進行していると考えられる。

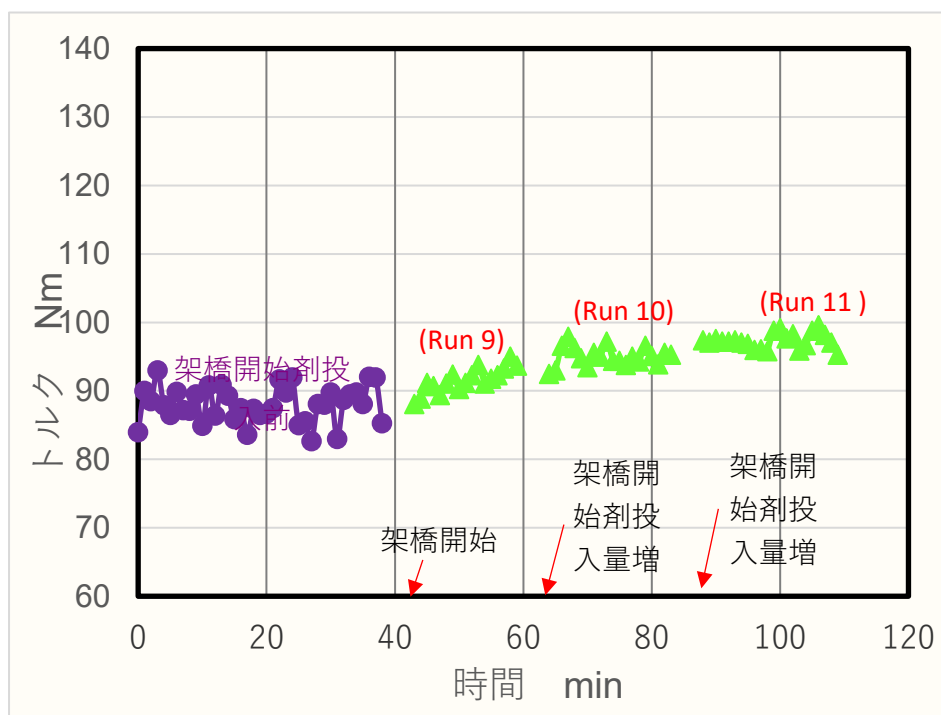


図 2-58 P25B を架橋開始剤とした動的架橋の連続混練におけるトルク変化

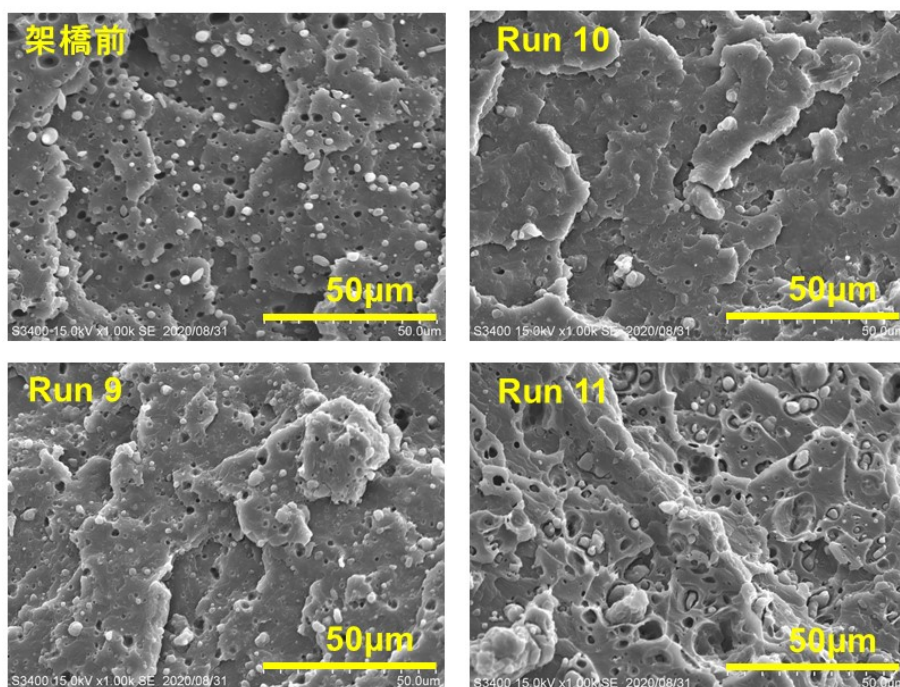


図 2-59 Run 9～Run 11 で得られたペレットの断面 SEM 写真

Run 9～Run 11 のペレットの断面 SEM 写真を図 2-59、図 2-60 に示した。架橋前については分散相サイズ  $5\mu\text{m}$  以下で、マトリックスからの剥離が多数観察された。動的架橋の連続混練後については、P25B-40 添加量  $4.5\text{ wt}/\text{EuTPI } 100\text{ wt}\%$  の Run 9 ではマイクロ相分離



構造を保っており、分散相の剥離は若干改善された。さらに、P25B-40 添加量 7.5 wt/EuTPI 100 wt%の Run 10 では、分散相のマトリックスからの剥離は観察されず、動的架橋により EuTPI/PLA 二相界面の結合状態が大きく改善された。しかしながら、P25B-40 添加量 10.5 wt/EuTPI 100 wt%の Run 11 では、動的架橋混練後のマイクロ相分離構造が崩れて、マトリックスからの分散相剥離が再び観察された。これらの結果より、架橋開始剤の添加量が多すぎると、マイクロ相分離構造が破壊されることがわかった。マイクロ相分離構造が破

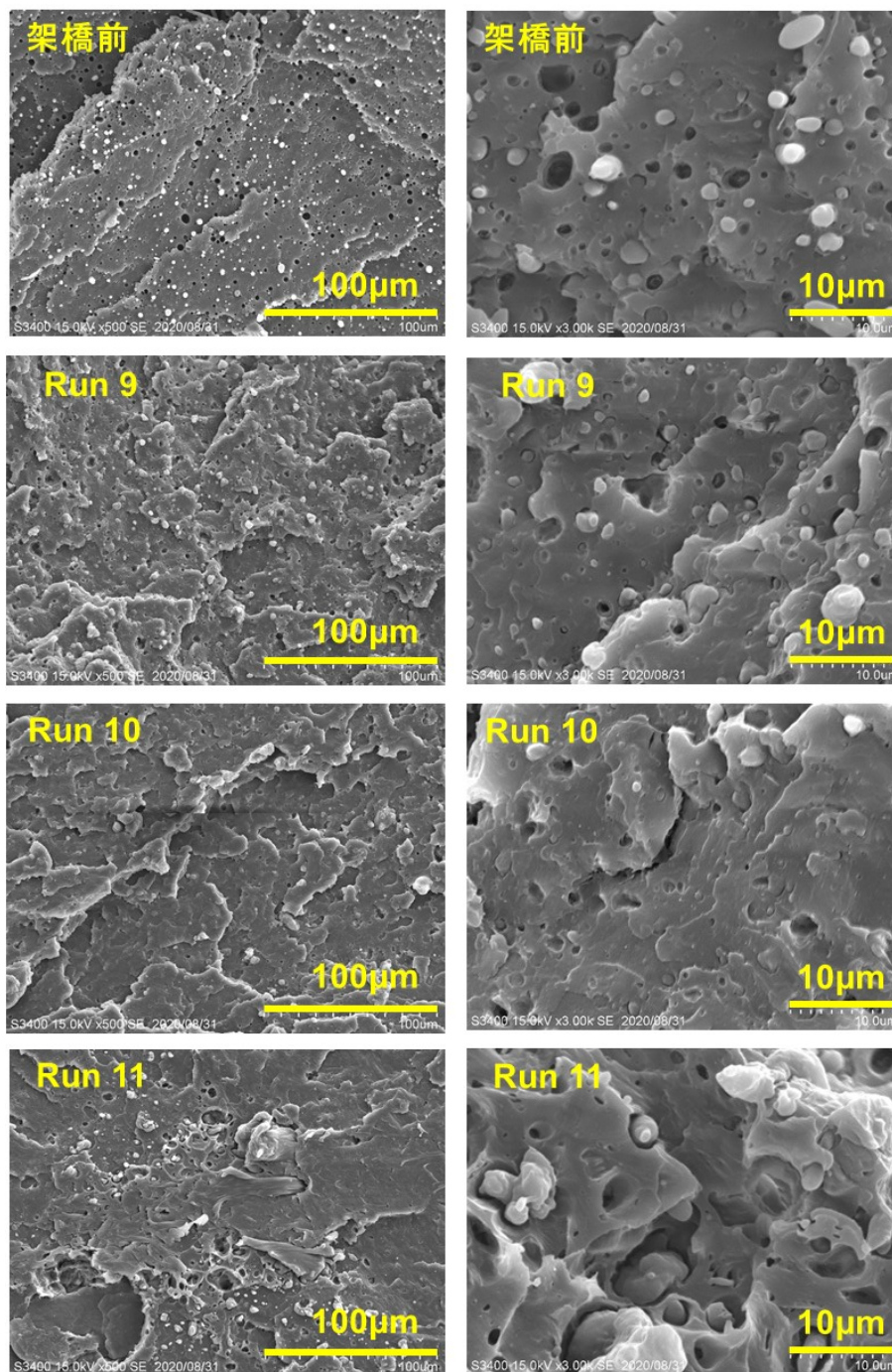


図 2-60 Run 9~Run 11 の SEM 写真 (左 : 500 倍、右 : 3000 倍)



壊される原因はまだ解明していないが、架橋反応速度とブレンド速度のバランスが取れず、架橋反応が局所的に起きた結果ではないかと推定した。

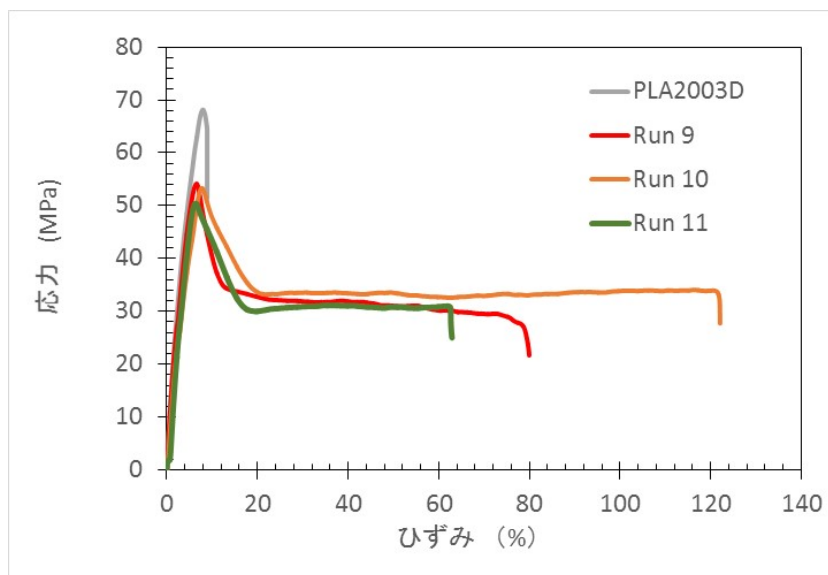


図 2-61 Run 9～Run 11 の応力-ひずみ曲線

P25B-40 を架橋開始剤とした Run 9～Run 11 の引張試験結果を図 2-61 に示した。PLA(2003D)単体の破断ひずみ率は約 6%であった。これに対して、P25B-40 を架橋開始剤とした Run 9、Run 10、Run 11 の引張破断伸び率はそれぞれ 80%、120%、60%であって、引張破断伸び率の顕著な向上が得られた。また、式-1 に従い計算したそれぞれの靱性を図 2-62 に示した。EuTPI/PLA (2003D) =10/90(wt%)の樹脂組成において、P25B0-40 の最適配合量は 7.5 wt/EuTPI 100 wt%であった。DCP を架橋開始剤とした 2-3-3-3 の結果を含めて、ここまでの靱性のチャンピオンデータを図 2-63 に示した。DCP 系も P25B 系も PLA 単体から 10 倍以上向上し、市販 ABS 樹脂の靱性を上回った。

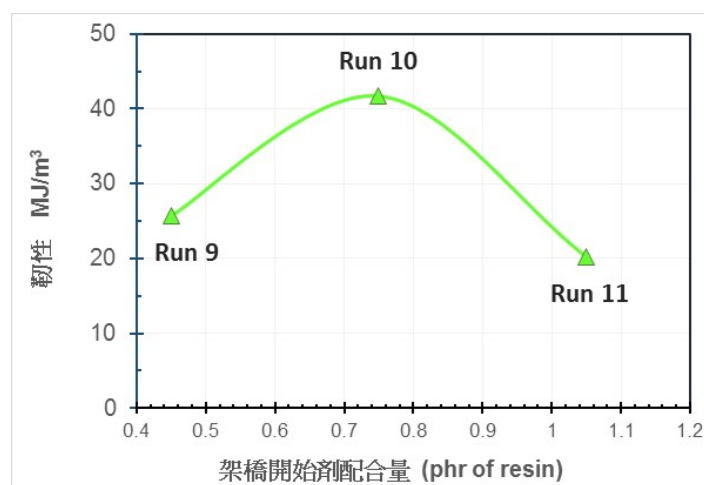


図 2-62 Run 9～Run 11 の靱性

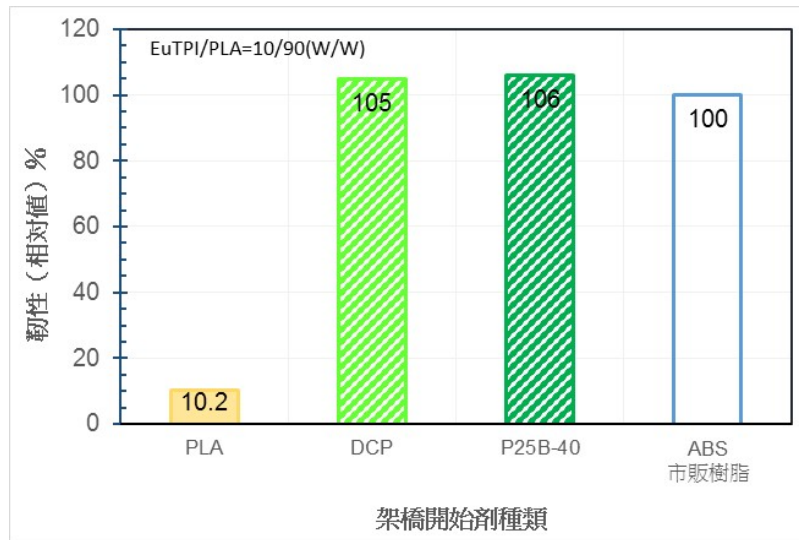


図 2-63 DCP もしくは P25B-40 を架橋開始剤とした連続混練のチャンピオンデータ

### 2-3-3-5 不均一架橋の課題と対策

#### 2-3-3-5-1 不均一架橋の現状

前述のように、2種類の架橋開始剤と混練型二軸押出機を用いて、樹脂組成 EuTPI/PLA = 10/90(wt%)における動的架橋の連続混練プロセスを検討した結果、市販 ABS 樹脂を上回る靱性を実現した。さらなる強度の向上のため、上記の動的架橋品の架橋均一性を調べた(図 2-64)。

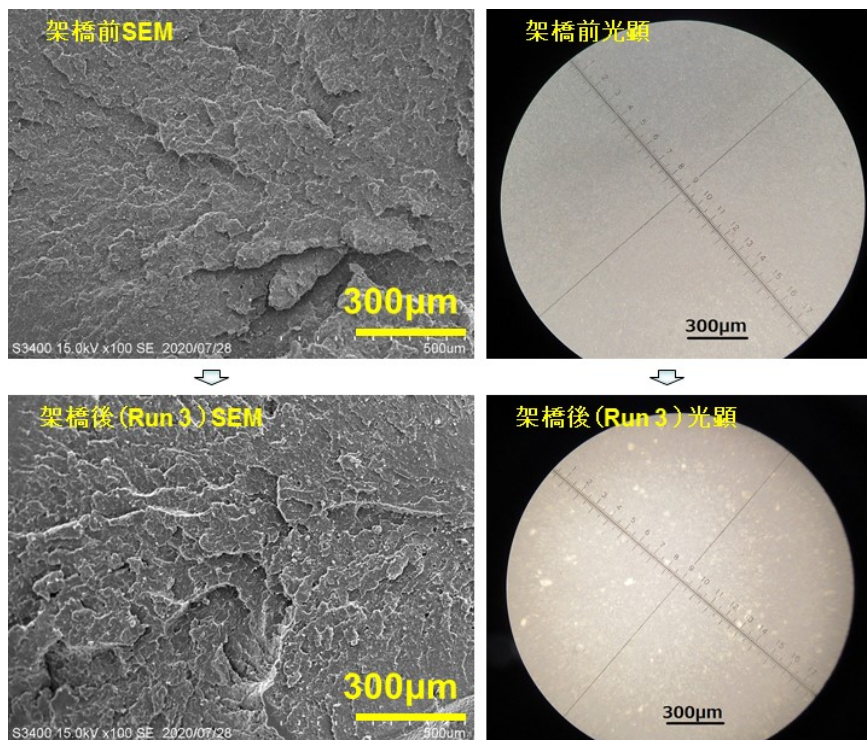


図 2-64 DCP を架橋開始剤とした連続混練における架橋前後の低倍率写真

図 2-64 は DCP を架橋開始剤とした (Run 3) 動的架橋試験の架橋前後の低倍率写真である。左側は SEM 写真で、右側は光顕写真である。SEM 写真から、架橋前後を比べても顕著な違いは見られないが、光顕写真では、架橋後に大きな白い斑点が観察された。

二軸押出機を用いた動的架橋の連続混練プロセスでは、図 2-65 に示したように、予備混練済みの EuTPI/PLA ペレットと架橋開始剤が図の左上の原料入口からフィードされ、二軸押出機の内部に入る。二軸押出機は大きく「供給・溶融ゾーン」、「混練ゾーン」、「計量ゾーン」など三つのゾーンに分けられていて、原料がフィードされたら、まず「供給・溶融ゾーン」に入る。「供給・溶融ゾーン」では、ペレット粒子が加熱圧縮され、二軸押出機内を前進しながら溶融状態となる。この状態で原料の各成分は二軸押出機内の混練ゾーンの手前まで前進する。溶融状態に入ってから、原料の諸成分は初めて樹脂成分の EuTPI/PLA と架橋開始剤成分のブレンドが可能になる。ここからスクリーンの構造がニーティングユニットに変わり、樹脂成分と低分子の架橋開始剤成分の本格ブレンドが開始される。混練ゾーンにおいて、架橋反応に伴って各成分がブレンド（混合＋混練）されながら前進する。混練ゾーンから出ると次の計量ゾーンに入る。混練ゾーンで激しいせん断力を受けた溶融体は計量ゾーンで流動状態が安定化され、連続的かつ安定的にダイスから押出される。

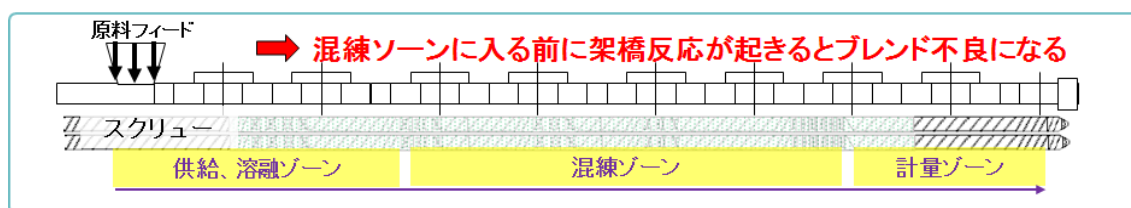


図 2-65 二軸押出機を用いた動的架橋の連続混練プロセスイメージ図

前述のように、原料が混練ゾーンの手前で溶融状態になり、混練ゾーンにてスクリーンのせん断力により各成分がブレンドされる。低分子の架橋開始剤は樹脂成分の EuTPI/PLA に均一に溶解するか、もしくは分散されてから架橋反応が起きるのが理想的である。仮に、架橋開始剤がまだ樹脂成分に均一にブレンドされていない「供給・溶融ゾーン」にて分解し、架橋反応を引き起こすと、原料は部分的に溶融な状態であり、このゾーンのスクリーン構造もブレンド機能が弱いため、樹脂成分 (EuTPI/PLA) で局所的に架橋反応が集中して起きてしまう可能性がある。局所的に高密度に架橋された樹脂成分は塊になり、混練ゾーンに入って強いせん断力を受けても塊のまま再び分散しないか、もしくは少し小さい塊になると考えられる。そこで、DCP の半減時間 1 分間分解温度は 175°C であることから、「供給・溶融ゾーン」にて分解反応が始まる可能性も考えられる。これにより、図 2-64 の光顕写真で観察された白い斑点は DCP の早期分解によってもたらされた不均一架橋由来の塊であると推定した。

### 2-3-3-5-2 P25B-40 を架橋開始剤とした場合の操作方法改良

不均一架橋の課題を解決するために、次の二つの方法を考案した。

- 1) : 樹脂のせん断摩擦熱の軽減
- 2) : 架橋開始剤の予備分散

これまでの実験では、PLA は Nature Works 社の 2003D を使用した。同グレードのメルトフローレート (MFR) は 6g/10 min (210°C, 2.16kg 負荷) であり、押出グレードで熔融粘度が高いグレードである。混練過程の樹脂摩擦熱を下げるために、2003D の代わりに、MFR = 10~15g/10min (190°C、21.2N 負荷) のユニチカ社製射出グレードの TE-2000 を使用することにした。

また、2)の予備分散では、EuTPI/PLA 予備練済みペレットに、極少量の Diamyl Phthalate と P25B-40 粉末とをドライブレンドして、P25B-40 粉末を EuTPI/PLA 予備練済みペレットの表面に均一に付着させてから二軸押出機へフィードすることにした。不均一架橋の課題解決を目指した新たな実験は以下及び表 2-21、2-22 に記載した内容で行った。

#### 使用装置

押出機 : 同方向回転二軸混練押出機

スクリー : φ25 mm L/D=41

計量装置 : 重量式二軸スクリーフィーダー

乾燥条件 : PLA 樹脂は 100 °C×10 h 以上(熱風乾燥)

予備練済み EuTPI/PLA 樹脂ペレット : 75 °C×10 h 以上(真空乾燥)

予備混合:ポリカップに計量済みの Diamyl phthalate を入れ、粉体ラジカル発生剤を加え、プラスチック製スパチュラでかき混ぜ、さらに予備混練済み EuTPI/PLA 樹脂ペレットを入れ、ドライブレンドし、樹脂ペレットにラジカル発生剤を均一に付着させた。

ノズル : φ3 mm×2 穴

表 2-21 配合組成

Run		EuTPI	PLA		予備練	架橋開始剤/100EuTPI			備考
			TE-2000	2003D		DCP	P25B-40	Luperox 101	
12		10	90	---	(G)	---	4.5	---	BHT 0
13		10	90	---	(G)	---	4.5	---	
14		10	90	---	(G)	---	4.5	---	BHT
15		10	90	---	(G)	---	4.5	---	0.5

表 2-22 混練パラメータ記録

Run		12	13	14	15
回転数	rpm	100	200	100	200
ストランド冷却	-	空冷	空冷	空冷	空冷
供給量	kg/h	2.5	2.5	2.5	2.5
樹脂圧力(参考値)	MPa	0.6~0.7	0.6~0.7	0.6~0.7	0.7~0.9
ストランド表面状態 吐出状況		平滑 吐出安定	平滑 吐出安定	平滑 吐出安定	平滑 吐出安定
供給量	kg/h	2.5	2.5	2.5	2.5

低粘度 PLA TE-2000 を使用した Run 13 の混練過程における樹脂温度と、高粘度樹脂の 2003D を使用した Run 9 の樹脂温度との比較を図 2-66 に示した。低粘度 PLA 樹脂の使用によって、二軸押出機内の樹脂温度を 6~8℃下げることができた。

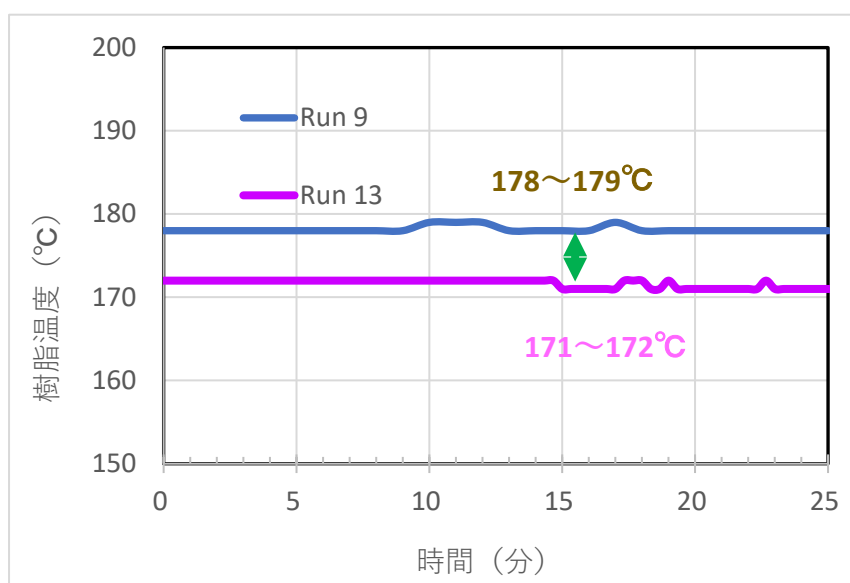


図 2-66 二軸押出機連続混練過程の樹脂温度



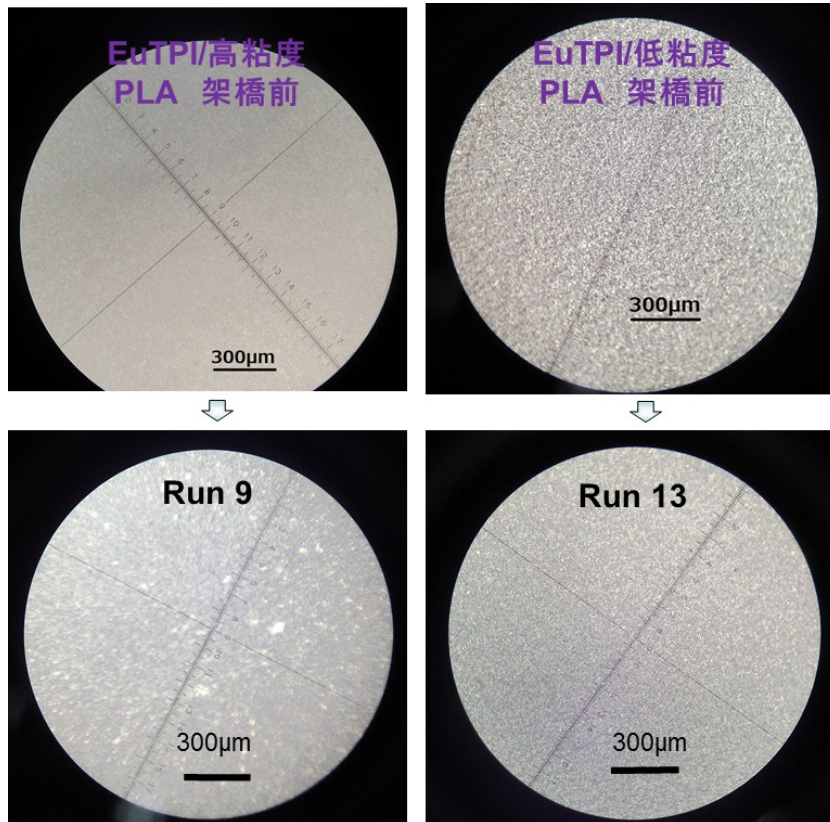


図 2-67 高粘度 PLA 系と低粘度 PLA 系の光学顕微鏡写真

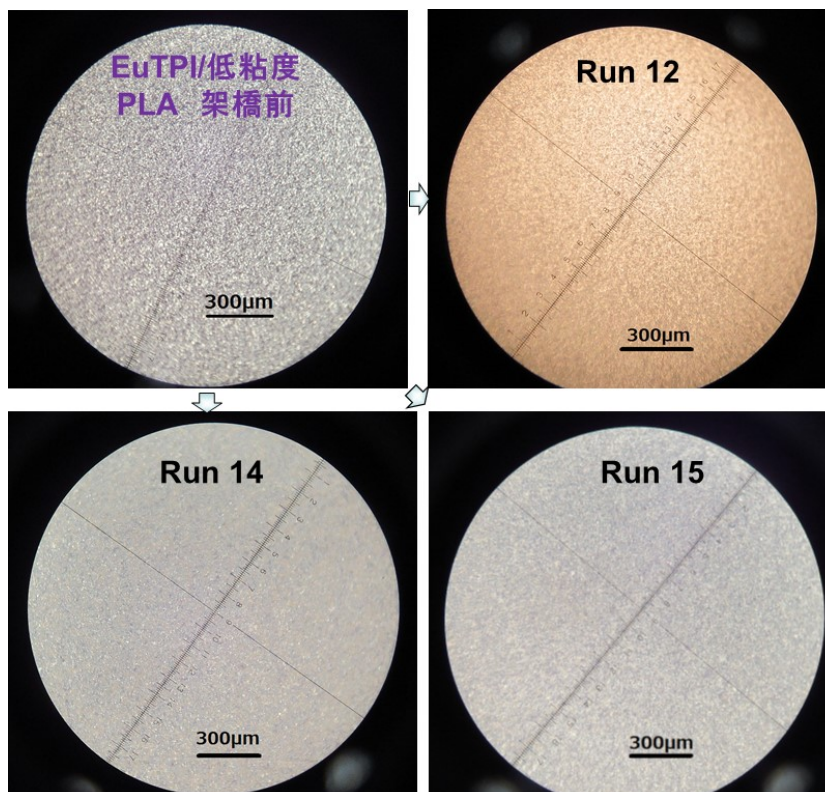


図 2-68 Run 12, Run 14, Run 15 の光学顕微鏡写真

Run 12～Run 15 から得られた動的架橋樹脂ペレットを用いて、180℃のホットプレスにて厚さ約 100 $\mu$ m のフィルムに成形してから光学顕微鏡を用いて、100 倍にて透過観察を行った。結果は図 2-67 に示す。高粘度 PLA (2003D) を使った Run 9 では白い斑点が観察されたが、低粘度 PLA (TE-2000) を使用し、架橋開始剤の予備分散を行った Run 13 では白い斑点が消失した。また、図 2-68 に示した Run 12、Run 14、Run 15 の光学顕微鏡写真にも白い斑点が観察されていない。これらの結果から、1)と 2)の措置によって、不均一架橋はある程度解消されたと推定できる。

### 2-3-3-5-3 Luperox101 を架橋開始剤とした動的架橋の連続混練結果

不均一架橋の課題に対して、液状架橋開始剤の Luperox101 を試みた。配合組成は表 2-23 に示す。架橋開始剤を 10.5、7.5、4.5 wt/EuTPI 100 wt%などの 3 水準にし、各スクリュウ回転数を 200、400、600rpm に設定した。架橋開始剤とスクリュウ回転数の組み合わせとその他の条件変化で、合計 12 条件 (Run 16～Run 27) の連続混練試験を行った (表 2-23)。

表 2-23 Luperox101 を架橋開始剤とした連続混練試験の配合組成

Run	EuTPI	PLA		予備 練	架橋開始剤/100EuTPI			回転数 rpm	備考
		TE- 2000	2003D		DCP	P25B- 40	Luperox 101		
16	10	90	---	D	---	---	10.5	100	BHT 0.5
17	10	90	---	D	---	---	10.5	200	
18	10	90	---	D	---	---	10.5	100	BHT 0
19	10	90	---	D	---	---	10.5	200	
20	10	90	---	D	---	---	10.5	400	
21	10	90	---	D	---	---	10.5	600	
22	10	90	---	D	---	---	7.5	200	
23	10	90	---	D	---	---	7.5	400	
24	10	90	---	D	---	---	7.5	600	
25	10	90	---	D	---	---	4.5	200	
26	10	90	---	D	---	---	4.5	400	
27	10	90	---	D	---	---	4.5	600	

連続混練の装置操作条件は以下の通りであった。

押出機：同方向回転二軸混練押出機

スクリー：φ25 mm L/D=41

計量装置：重量式二軸スクリーフィーダー

乾燥条件：PLA 樹脂は 100 °C×10 h 以上(熱風乾燥)

予備練済み EuTPI/PLA 樹脂ペレット：75 °C×10 h 以上(真空乾燥)

予備混合：ポリカップに所定量の予備混練済み EuTPI/PLA 樹脂ペレットと Luperox101 (液体)を入れてドライブレンドし、樹脂ペレットに Luperox101 を均一に付着させた。

ノズル：φ3 mm×2 穴

連続混練過程における押出機内の樹脂温度を調査した。一例として、Run 19 の混練過程における樹脂温度を図 2-69 に示した。Run 12~Run 15 と同じく、低粘度 PLA 樹脂の使用によって、混練摩擦熱が軽減された結果、樹脂温度は 172°C 留まっていた。従来の高粘度 PLA 使用した混練と比べて、樹脂温度を 6~7°C 下げることができた。

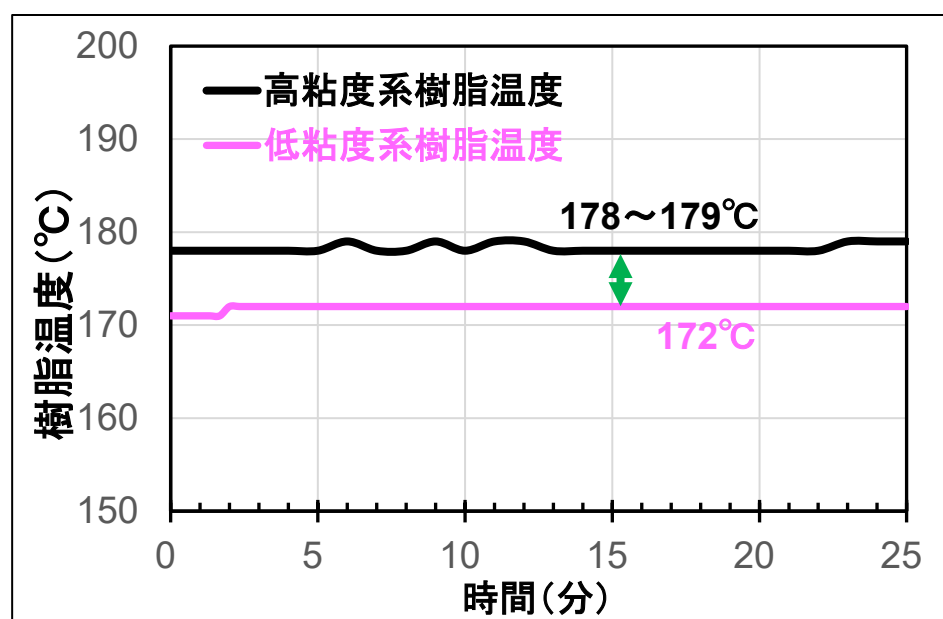


図 2-69 Run 19 の連続混練過程における樹脂温度

有機過酸化剤は数多くあるが、PLA 樹脂の加工温度範囲 (180°C~200°C) で適切な分解温度を有するものはそれほど多くない。摩擦熱を軽減するために低粘度 PLA 樹脂を使うと同時に、架橋開始剤の予備混合操作と 170~180°C の分解挙動を考慮して、Luperox101 を選んだ。Luperox101 の各温度での半減時間をメーカーのテクニカル資料から計算し表 2-24 にまとめた。押出機内樹脂温度を 179°C から 172°C に下げることによって、Luperox101 の分解半減時間を 84 秒間伸ばすことができることが分かる。原料が二軸押出

機にフィードされてから、最初のゾーンである「供給・溶融ゾーン」を通過する時間は約 90 秒が必要で、半減時間の 84 秒間の延長は「供給・溶融ゾーン」において Luperox の過剰な分解を抑制するには有効であると考えられる。

表 2-24 関連温度での半減時間、混練プロセスとの関連性

樹脂温度	架橋開始剤の半減時間※
179℃	60 秒
172℃	144 秒
↓	
供給・溶融ゾーン通過の推定時間	半減時間の延長数
約 90 秒	84 秒

※：架橋開始剤メーカー資料からの計算値

基礎検討の段階では、EuTPI/PLA=10/90(wt%)の樹脂組成において、Luperox101/EuTPI=10.5/100 (wt%) の配合比では最も高い強度が得られた。基礎検討の結果を踏まえて、Luperox101 を開始剤とする連続混練実験にも、EuTPI=10.5/100 (wt%) の配合比から優先的に実施する。Run 18 と Run 19 の光顕写真を図 2-70 に示した。スクリー回転数 100rpm の Run 18 では塊とみられるものが数か所あったが、スクリー回転数を 200rpm まで上げると、光顕写真に塊とみられるものは観察されていない。当初、架橋開始剤の配合比率が 10.5/EuTPI100(wt%)という高配合比率での連続混練であるため、不均一架橋をなくすのは難しいと予想していたが、低粘度 PLA の使用、及び架橋開始剤の事前予備分散などの措置で、これらの措置が不均一架橋の抑制に十分な効果があるとわかった。

Run 19 の連続混練試験で得られたペレットの断面 SEM 写真を図 2-71 に示す。架橋前の SEM 写真では、分散相 (EuTPI) 粒子のマトリックスからの剥離が多数観察されたが、架橋後の分散相粒子はマトリックスの PLA 成分にしっかり包まれていて、剥離は全く観察されず、EuTPI/PLA 二相界面の結合状況は大きく改善されたと考えられる。一方、Run 19 の SEM 写真の左下には粒子の再融合とみられるエリアが観察されていて、量産技術の開発にあたって、連続混練におけるせん断速度の最適化も引き続き検討する必要はあると認識している。



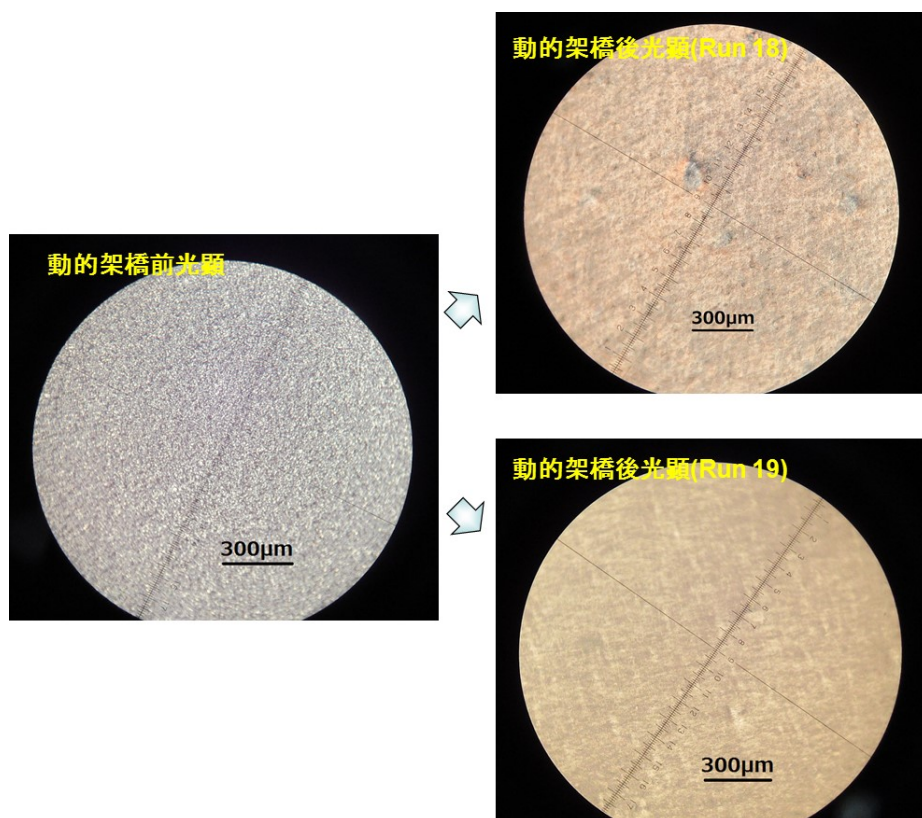


図 2-70 Luperox101 を架橋開始剤とした連続混練品の光顕写真

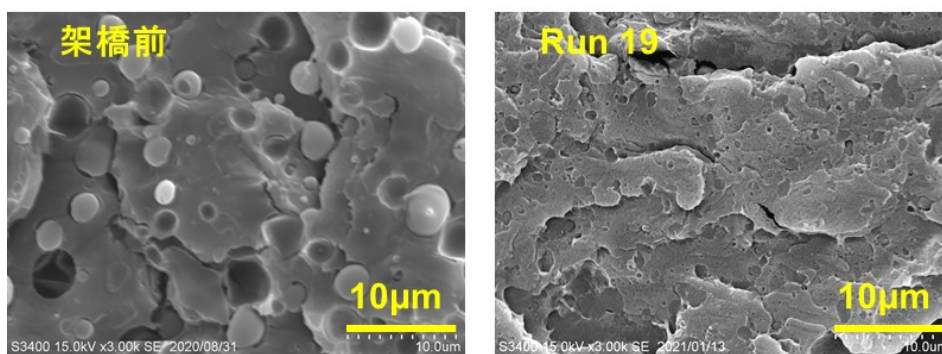


図 2-71 Run 19 架橋前後のペレットの断面 SEM 写真

#### 2-3-4 実機向け連続混練プロセス開発のまとめ

基礎検討の結果に基づき、樹脂組成を EuTPI/PLA=10/90(wt%)に絞って、実機向けの連続混練プロセス開発を行った。連続混練プロセスは架橋前の予備混練と動的架橋混練の二段階からなる。予備混練の段階では、架橋反応を伴わない EuTPI と PLA のブレンドで、スクリー回転数にもよるが、高粘度 PLA と低粘度 PLA のいずれの PLA 樹脂においても、分散相サイズ 5µm 以下のマイクロ相分離構造を有する EuTPI/PLA 混練ペレットが得られた。さらに、第二段階の動的架橋では、これら予備混練済ペレットを用いて、架橋開始剤と同時に二軸押出機にフィードし、「供給・熔融ゾーン」、「混練ゾーン」と「計量ゾーン」



を通過して、架橋反応を伴って連続的に混練される。二種類の PLA 樹脂と 3 種類の架橋開始剤を用いて検討した結果、連続混練プロセスでも二相界面結合状況が顕著に改善された EuTPI/PLA コンパウンドペレットを作製することができた。この EuTPI/PLA コンパウンドペレットの靱性は PLA 単体から 10 倍以上も向上し、市販 ABS を上回った。連続混練プロセスにおいて、不均一架橋などの課題は残っているが、混練摩擦熱の抑制及びスクリー回転数の最適化により解決されつつある。また、使用した混練型二軸押出機は市販の汎用タイプであり、 $L/D=41$  で特別な仕様でもなく、今後の量産技術の本格開発にあたって、実機向け連続プロセス試験として有益な結果を得ることができた。

#### 2-4 まとめ

今年度は EuTPI/PLA ブレンド動的架橋に関する基盤技術、連続混練プロセスの開発において、靱性に関する数値目標の突破のみならず、事業化に向けたプロセス開発に関する重要な知見を得た。昨年度に達成した耐衝撃性物性に加え、靱性を ABS と同等以上に高める技術開発において、ラジカル開始剤を添加する動的架橋の有用性を明らかにした。混練におけるトルクの影響を元にした物性改善、連続混練プロセスにおける架橋進行制御など、動的架橋した EuTPI/PLA ブレンドの高性能化に必要な多くの知見を得た。また、動的架橋した EuTPI/PLA ブレンドをマテリアルリサイクルするための基礎データや EuTPI/PLA ブレンドの耐候性テストデータを取得し、EuTPI/PLA ブレンドの実用化に向けた課題解決につなげた。PBS 添加系の EuTPI バイオマスブレンドの作製と物性評価も実施し、PBS の特性を活かした材料開発の基盤を構築した。

最終年度は EuTPI/PLA ブレンド動的架橋の技術を深化させることでブレンドの更なる高性能化を目指すとともに、具体的なモデル製品を複数、設計・試作し、その評価を踏まえて実用化に向けた課題を明らかにする。

## 第3章 CO<sub>2</sub>削減量の評価

### 3-1 目的

本報告書は、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、「オールバイオマスプラからなる耐衝撃性樹脂の開発と用途展開」のなかで「CO<sub>2</sub>削減量の評価」を実施したものである。

具体的には、「代表的なバイオマスプラであるポリ乳酸等にトチュウエラストマー（EuTPI）を添加したオールバイオマスプラブレンド製品製造」におけるCO<sub>2</sub>削減効果をライフサイクルアセスメント（LCA）手法を用いて、検討することを目的とする。この検討結果は、開発品が利用される自動車、家電製品、雑貨製品などの温室効果ガス削減量の具体的な目標を示すので、重要な検討となる。

本報告書では、事業で用いる下記のオールバイオマスプラブレンド製品の温室効果ガス（GHG: Green House Gas）排出量と、ベースラインとして現在供用されているABS樹脂（アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体）のそれとを比較検討する。

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

2019年度には、対象システムのGHG排出量に影響を及ぼす要因として、以下を取り上げた。[3-1]

- ・ PLAのGHG排出量の分析
- ・ ベースラインのサーマルリサイクル

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

\* PLA等のバイオプラスチックへのEuTPIのブレンド比率は5～10%が想定されている。

### 3-2 本調査の範囲

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

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

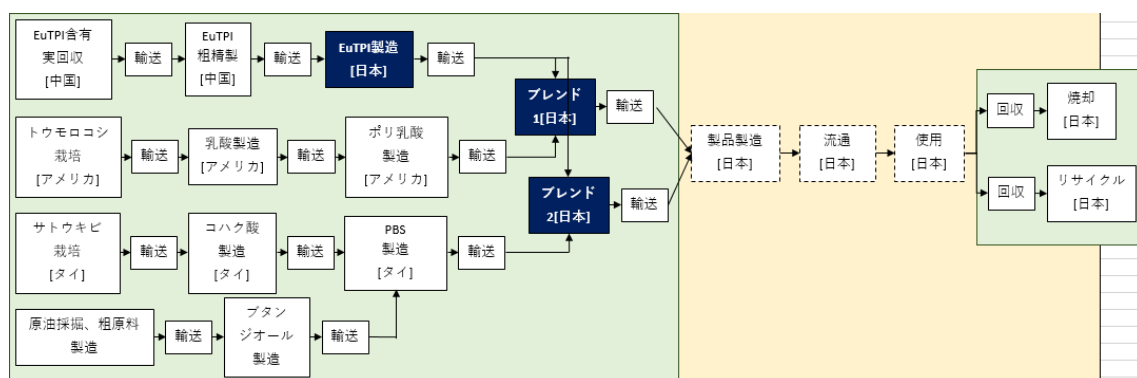


図 3-1 オールバイオマスプラブレンド製品製造のフローとシステム境界

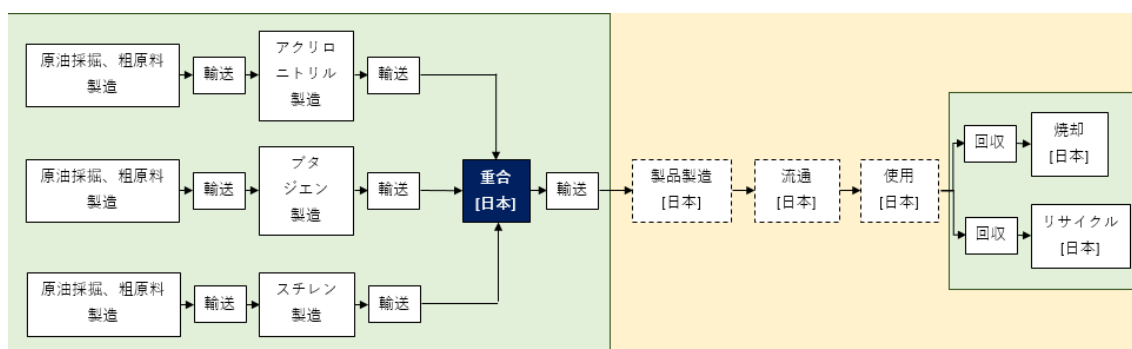


図 3-2 ベースライン (ABS 樹脂) のフローとシステム境界

### 3-3 ベースライン製品の利用状況と機能単位

機能単位を設定するためには、ベースラインとしての ABS 樹脂の現状を把握する必要がある。そのため、ベースラインとしての ABS 樹脂の需要と供給を明確にすると共に、一部企業で実施されている ABS 樹脂リサイクルの事例をまとめる。ベースラインの現状を明確にし、ベースラインの機能単位を設定することで、開発品と公正に比較できる。これらの検討は、実態に即したベースラインのマテリアルリサイクルモデル設定の基礎となる。

#### 3-3-1 ABS 樹脂生産と需要[3-2]

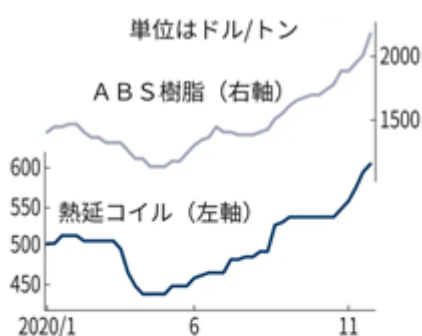
ABS 樹脂は「光沢・外観・耐衝撃性に優れ、成形収縮性が小さいメッキ性が高い」樹脂として OA 機器、自動車部品（内外装品）、ゲーム機、建築部材（室内用）、電気製品など多くの製品に利用されている。2020 年の日本経済新聞の記事に基づいてまとめると、ABS 樹脂の単価は約 2000\$/t（約 200 円/kg）と汎用樹脂とほぼ同等の価格で取引されており、ABS 樹脂の需要は世界の工場と言われる中国が過半を占めている。

2020.12 月現在（日本経済新聞 2020.12.10 付け）

低密度 PE（粒状、フィルム用）200-230 円/kg

高密度 PE（粒状、フィルム用）190-210 円/kg

PP（粒状、雑貨向け）200-240 円/kg



日本国内での ABS 樹脂出荷量は、約 2 万トン/月（24 万トン/年相当）であるのに対し、輸出货量は 0.7～1 万トン/月（12 万トン/年相当）と高い比率を示している。

### <国内出荷量と用途>

我が国の ABS 樹脂出荷状況は、日本 ABS 樹脂工業会が統計データ[3-2]として公開している。

図 3-3 に示すように、2000 年には出荷量全体は約 60 万トン、そのうち輸出は約 20 万トンの規模であったが、2019 年には出荷量全体は約 35 万トン、そのうち輸出は約 10 万トンの規模で国内向けの ABS 樹脂の出荷量は年々減少している。

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

国内向けの出荷先は、図 3-4 のように、車両用の ABS 樹脂の出荷量は増加し ABS 樹脂の国内需要の約 1/2 は車両に支えられているのに対し、家電メーカーの生産拠点の海外移転などにより電機器具用の出荷量は減少している。

国内で生産される四輪自動車の ABS 樹脂使用量を以下に推算する。

車両には自動車、列車など多様な移動体が含まれるが、その多くは四輪自動車である。そこで、四輪自動車向け ABS 樹脂の出荷量を当該年の三輪車生産台数[3-3]、ABS 出荷量の推移から推算した図 3-5 には、車両用の ABS 樹脂の出荷量は、四輪車 1 台あたりで、6kg から 10kg に増加している。代表的な四輪自動車メーカーであるトヨタ自動車は、従来から TSOP（トヨタスーパーオレフィンポリマー：PP 系樹脂）の拡大を進めていることが、環境報告書などでアピールされ[3-4]、樹脂バンパーなど外装用途のリサイクル性を高めている。一方で、自動車業界は、自動車のダッシュボードなど ABS 樹脂の利用が拡大されていることが示唆される。

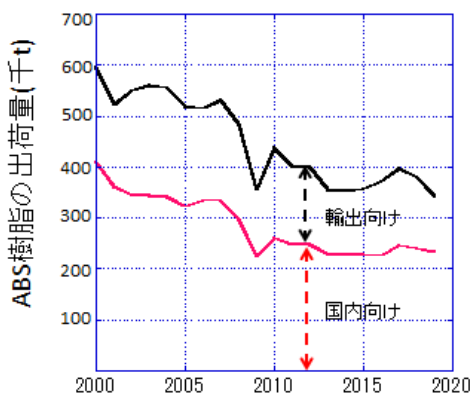


図 3-3 ABS 樹脂の出荷量の推移 出典：ABS 樹脂工業会



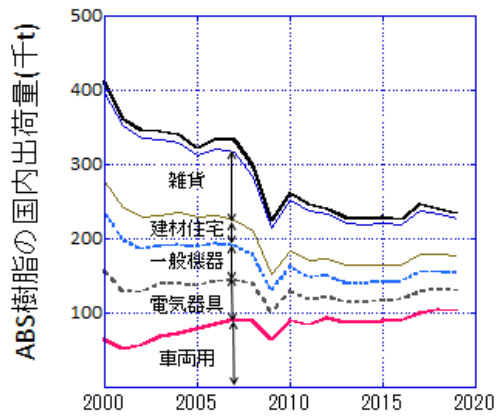


図 3-4 ABS樹脂の用途別国内出荷数の推移 出典：ABS樹脂工業会

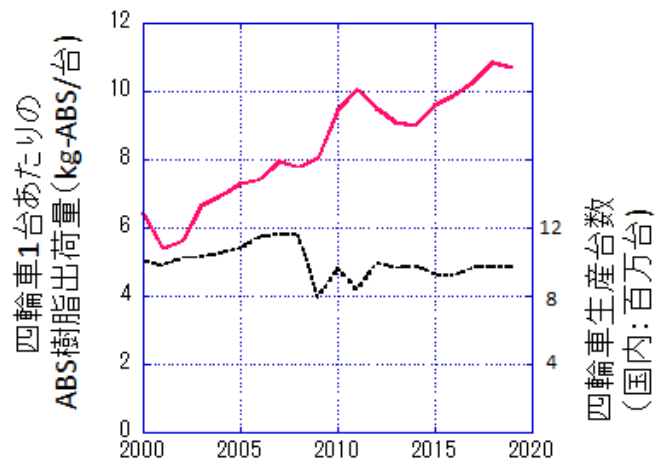


図 3-5 自動車向け ABS樹脂の出荷量の推移

### 3-3-2 機能単位設定の考え方

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

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

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

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

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

気候変動を緩和する GHG 排出量削減、資源枯渇を緩和する代替素材利用を推進するには、当面は資源循環によって二つの課題を両立できるかにかかっており、本開発の意義もこの二つの課題の達成にある。

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

#### <開発品の用途と機能単位>

生分解性の特徴を活用するには、寿命が長い製品システムで利用されるバイオマス部品の劣化が懸念されるので、比較的短寿命（～数年以内）の製品が望ましい。ここで、図 3-2 に示した ABS 樹脂の用途から、長寿命の製品群を以下に示す。

- ・長寿命部品（10年程度以上）：車両、電気器具、建材住宅

一方、「雑貨、一般機器」は、用途によっては数年程度以下の短寿命でも対応可能な製品群である。例えば、雑貨のなかでゴルフボールなど玩具類、フィルムなどの包装類などには長期耐用性が求められるケースは少ない。本開発では、耐衝撃性の高い特性が具備されるので、ゴルフボールは適した製品の一つであり、使用後放置されても（ロストボール）生分解する特性が活用できる。しかし、これら短寿命プラスチック製品の多くは、一般廃棄物として廃棄、回収されるケースが多いので、最終的にはサーマルリサイクルしか期待できない。

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

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

- ・短寿命部品：主にサーマルリサイクル（2019 年度検討[3-1]）または埋立て処理
- ・長寿命部品：マテリアルリサイクルとサーマルリサイクル

短寿命製品のサーマルリサイクルは 2019 年度に検討したので、本年度はベースラインとして、長寿命製品への適用を想定し、そのリサイクル手法も検討できる製品群を対象とする。

### (3)マテリアルリサイクル

ベースラインとして設定する長寿命製品のなかで、自動車部品としての ABS 樹脂が拡大しているが、自動車用の主要プラスチックは PP である。PP はバンパー材としてリサイクルされているが[3-4]、残渣としてのシュレツダーダストは燃焼され、サーマルリサイクルされる場合が多い。

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

- 1)家電製品生産拠点の海外移転：2000 年以降も汎用品を中心に電気機械メーカーの工場は中国、東南アジアに移転されているので、素材を現地調達または日本から輸出するなどの影響があることが報告されている。[3-5]
- 2)家電リサイクル工場でのリサイクル材回収利用促進：家電リサイクル工場で回収・再商品化される各種樹脂の利用が新聞などに報道されており[3-6]、新規樹脂の需要が削減されたと推察できる。

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

### 3-3-3 家電製品のリサイクル状況

平成 13 年（2001 年）4 月に施行された家電リサイクル法（特定家庭用機器再商品化法）以前には、一般家庭から排出される年間約 60 万トンもの家電製品の回収が容易な金属以外は埋め立てられていた。（図 3-6）埋立地の逼迫に加え、廃家電に含まれる有用資源の再利用促進を目的に、法律が制定された。

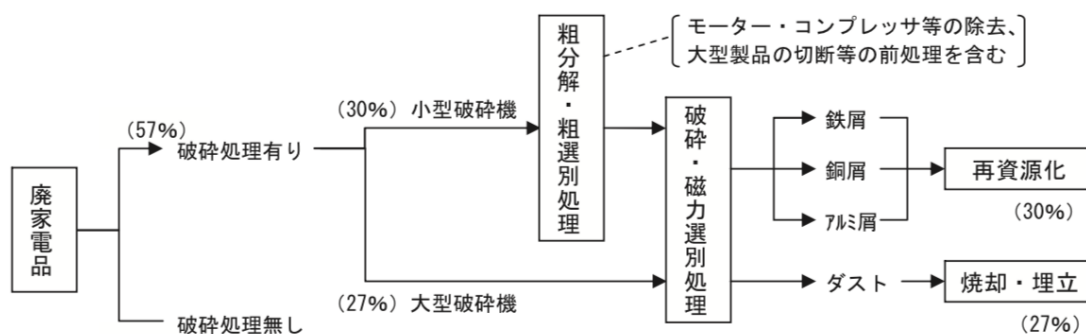


図 4-2 家電 4 品目の処理の概要

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

図 3-6 家電リサイクル法施行以前の廃棄物の流れ[3-7]

（出典：平成 16 年度版家電リサイクル年次報告書、家電製品協会）

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

#### (1)プラスチックフロー（入力）の推計

家電製品に含まれるプラスチック量（1993）は、ブラウン管カラーテレビ、冷蔵庫、洗濯機 それぞれの製品重量に対するプラスチック比率は、表 3-1 に示すように 23%、40%、36% であり、これらで使用される ABS 樹脂は 17% に相当することが報告されている[3-8]。この文献では、図 3-7 のように、素材構成中のプラスチックの割合が高いことが示されている。この図でテレビとは、ブラウン管テレビである。

表 3-1 家電リサイクル対象製品の素材構成、プラ素材構成[3-8]

表 3 家電製品の構成材料(1982 年度製品の重量%)

1982年製品

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

表 4 表 3 の家電製品 3 品目のプラスチック類の内訳

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

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

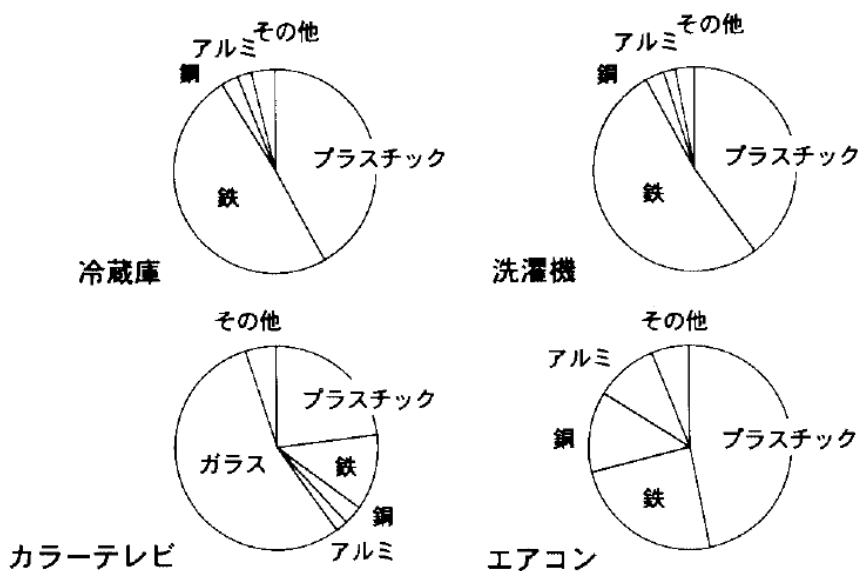


図 1 家電製品の材料構成(重量比)

図 3-7 家電リサイクル法対象製品の材料構成比[3-8]



プラスチック処理促進協会は 2009 年に図 3-8 に示すように、家電製品協会（2002 年製品）の調査結果に基づき家電製品の素材構成とプラスチック素材の内訳を公表している [3-9,10]。この図から、ベースラインの ABS 樹脂が多用されているのは、冷蔵庫とエアコンであることが分かる。

家電製品の寿命は、下記の家電製品協会の分析結果（表 3-2） [3-11] から 10 年以上であり、図 3-8 の対象製品はベースライン設定年の 2018 年近くに解体されていると推測されるので、分析データとして適切である。

表 3-2 代表的な家電製品の平均寿命[3-11]

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

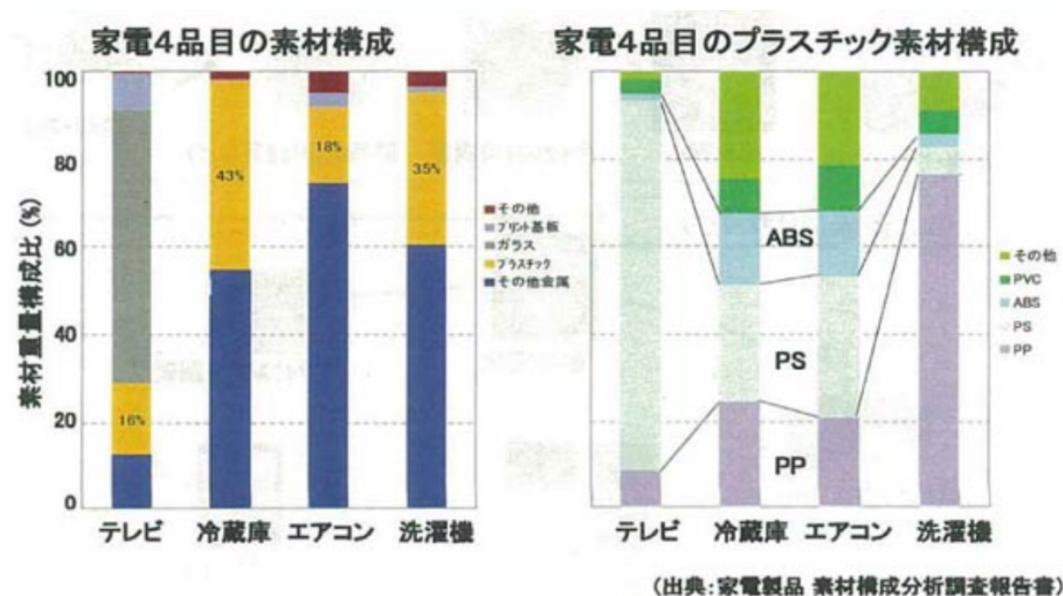


図 3-8 家電リサイクル法対象製品の素材構成、プラ素材構成[3-9,10]  
(プラ処理協：2009 年発表) 基データは家電製品協会（2002 年製品）

一方で、家電製品は家電メーカーが従来から LCA の対象としているので、過去の家電製品生産時のインベントリデータを過去の文献から調査した。その結果、エアコン、冷蔵庫、洗濯機の素材構成が、それぞれ、表 3-3、3-4[3-12]、3-5[3-13]のように得られた。得られたデータは、洗濯機は 1996 年の全自動式であり、エアコン、冷蔵庫は 2007 年に公開されており、分析データとして利用可能である。

表 3-3 エアコンの構成部品例[3-12]

表 3.2.4-1 エアコン製造（組立て）のインベントリデータの例

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

表 3-4 冷蔵庫の構成部品例[3-12]

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

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

表 3-5 洗濯機の構成部品例[3-13]

Table 1 Materials for the production of washing machines

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

これらの報告書[3-12,13]に示されている製品群は、家電製品の10年以上の使用を経て寿命になり、約10年後の2018年度に廃棄処分される。そこで、2018年の廃家電製品の処理台数とこれらプラスチック素材構成から、回収ポテンシャル（回収最大可能量）を推計する基礎資料とする。

例えば、対象製品の一つである家庭用エアコン（小型：2.5kW級）には、ABS樹脂が表3-3に示すように、1台あたり約2kgのABS樹脂が採用されている。家電リサイクル工場では、ABS樹脂が全て回収される理想的な条件で、回収ポテンシャルを推計する。上述した2種のデータの特徴を、表3-6にまとめる。なお、テレビは現在の液晶方式と従来のブラウン管方式が混在しているので、検討の対象から除外している。

表 3-6 家電製品の樹脂構成推計の前提条件

(1)家電製品協会で調査した(2002年製品)  
家電製品のプラスチック比率、各樹脂の構成比率

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

(2)LCAインベントリデータ事例

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

(2)プラスチックフロー（出力）の実績

家電リサイクル法は2001年の施行以来、家電製品協会が全国レベルでの回収、再商品化データを整理している。その一例として、2019年度の事例を表3-7に示す[3-14]。

各年度の対象家電製品毎の引き取り台数、処理台数・重量、再生か重量が、再商品化された素材と共にまとめられている。ここで、プラスチックは「その他の有価物」として計上されている。家電メーカー毎の同様なデータも公開されており、三菱電機の事例(2019年度)を表3-8に示す[3-15]。

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

再商品化のために処理された家電製品台数は、図3-9に示すように家電ポイントの還元が行われた2010年には年間総計約2600万台が処理されたが、その後は毎年1200万台前後で推移している[3-11]。再商品化された「その他有価物(プラスチック)」は、約12万トン/年である。(図3-10)

表 3-7 家電リサイクル法に基づく家電製品回収と資源の再商品化（2019年度）[3-14]

令和元年度再商品化等実績 全国版(AEHA)				令和元年度		
家電リサイクル法に基づき、製造業者等及び指定法人が1年間（平成31年4月1日～令和2年3月31日）に再商品化等を実施した総合計の状況。						
◆家電4品目の再商品化実施状況						
		エアコン	テレビ ブラウン管式 液晶・プラズマ式		冷蔵庫・冷凍庫	洗濯機・衣類乾燥機
指定引取場所での引取台数	(千台)	3,581	993	2,371	3,597	4,230
再商品化等処理台数	(千台)	3,573	973	2,301	3,544	4,227
再商品化等処理重量	(トン)	145,756	23,741	42,285	221,648	167,781
再商品化重量	(トン)	135,000	17,069	36,351	177,836	152,793
再商品化率	(%)	92%	71%	85%	80%	91%
◆部品及び材料等の再商品化実施状況						
○製品の部品又は材料として利用する者に有償又は無償で譲渡し得る状態にした場合の当該部品及び材料の総重量						
		エアコン	テレビ ブラウン管式 液晶・プラズマ式		冷蔵庫・冷凍庫	洗濯機・衣類乾燥機
鉄	(トン)	39,192	2,410	16,355	87,038	73,959
銅	(トン)	9,272	957	361	3,736	2,811
アルミニウム	(トン)	10,523	24	1,738	1,759	3,257
非鉄・鉄など混合物	(トン)	50,699	69	716	26,453	18,081
ブラウン管ガラス	(トン)	—	8,456	—	—	—
その他の有価物	(トン)	25,314	5,153	17,181	58,850	54,685
総重量	(トン)	135,000	17,069	36,351	177,836	152,793
* 値は全て小数点以下を切捨て * 「その他の有価物」とは、プラスチック等である。						

表 3-8 三菱電機の家電リサイクル工場の操業実績（2019年）

特定家庭用機器廃棄物の再商品化等実施状況

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

素材別再商品化重量

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

\* 値は全て小数点以下を切捨て  
\* 「その他の有価物」とは、プラスチック等である

3,600トンの再生樹脂  
↑  
27%  
計 13,311トン



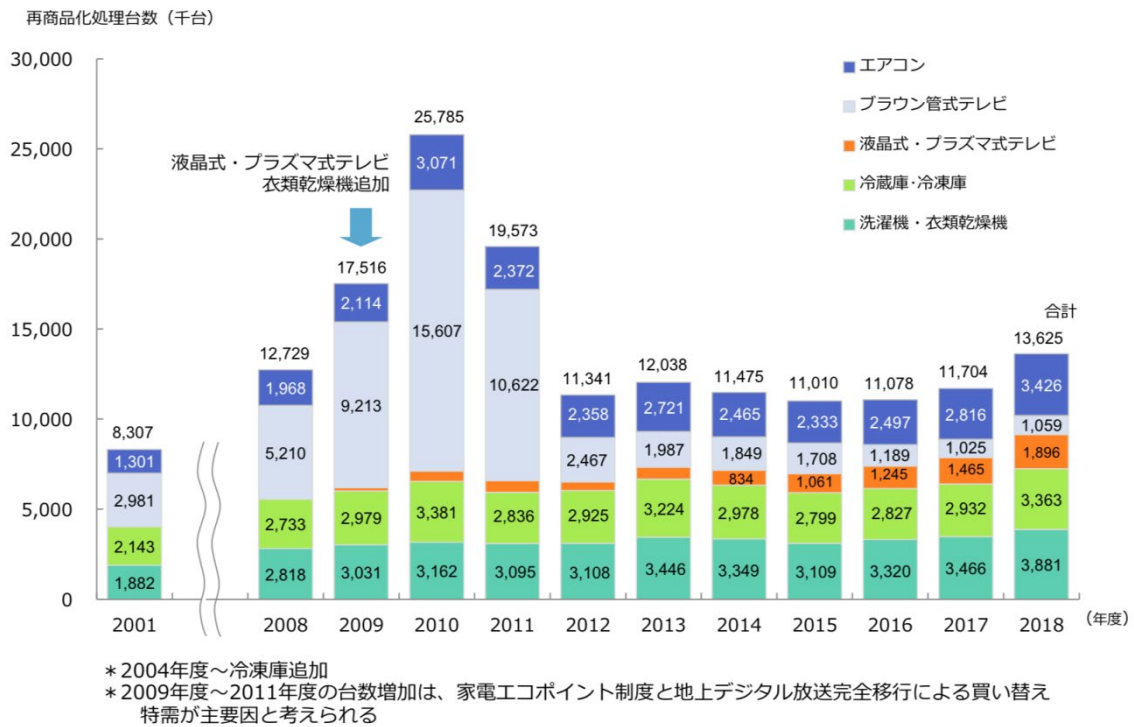


図 3-9 家電リサイクル法による再商品化処理台数の推移[3-11]

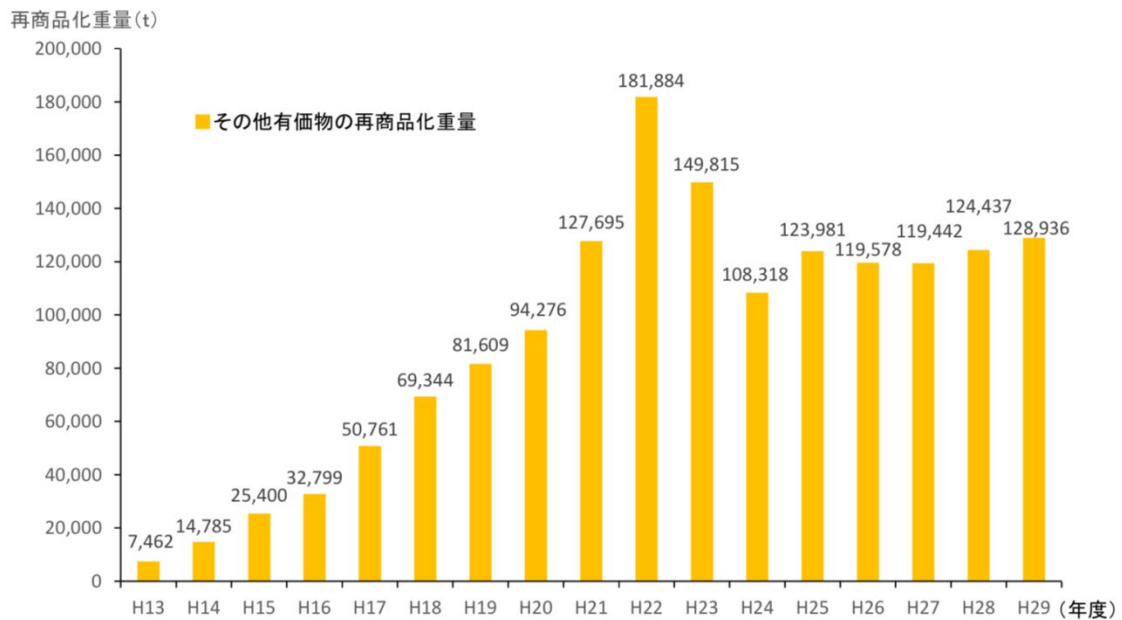


図 3-10 家電リサイクル工場の「その他有価物」再商品化重量の推移[3-11]

家電製品はその素材構成や分別のしやすさに応じて、入力重量に対する再商品化の基準が表 3-9 のように設定されている[3-14]。概ね 50%から目標設定が開始され、基準が強化されている。

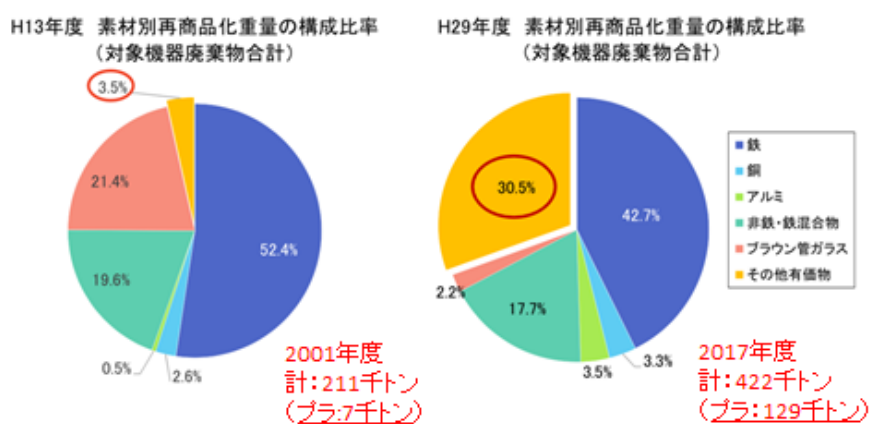
しかし、再商品化製品毎の目標は設定されていない。素材産業で従来から磁力選別されリサイクル材として利用されてきた鉄が多く含まれる冷蔵庫や洗濯機、分別回収しやすい銅など多く含まれるエアコンの再商品化基準は高く設定され、基準が改定されてきた。

表 3-9 家電リサイクルの再商品化基準の推移[3-14]

図表 I-3 再商品化等基準の見直し

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

図 3-11 には、家電製品協会がまとめている再商品化量の内訳データを示す。この図から、2001年のプラスチック（その他有価物）再資源化量が7千トンであったのに対し、2017年度には129千トンと急増している[3-11]。これは、廃プラスチックの再商品化（回収）技術が向上し、再生樹脂の利用が拡大していることを示唆している。



出典)家電製品協会年次報告書2017年

図 3-11 家電リサイクル法による再商品化重量比較 (2001年度、2017年度) [3-11]

(3)家電リサイクルフローと各社の技術開発

家電リサイクル工場で再商品化されるプラスチックとして、家電に含まれる「PP,PS,ABS」の再商品化を目的として技術開発が進められている。廃家電から回収するプラスチックの品目や回収方法は、保有する破砕機やスペース・作業人員などにより家電リサイクル企業ごとに異なり、国内でのミックスプラスチックの選別を加速するべく、ミックスプラスチックをPP、PS、ABSに分離できる分別処理機を導入するメーカーも増えてきた。主な分離方法としては、水を使う湿式法（比重分離）、水を使わない乾式法（静電分離）などがある。＜三菱電機＞[3-15]

三菱電機では、図 3-12 に示すように家電製品素材をシュレッダーで破砕し、風力選別、静電選別（図 3-13）を経た後、EU の RoHS 指令で Hg、Pb、難燃剤などの混入が厳しく規制されているので、それを除去した後、破砕品は原料別にペレット化される。

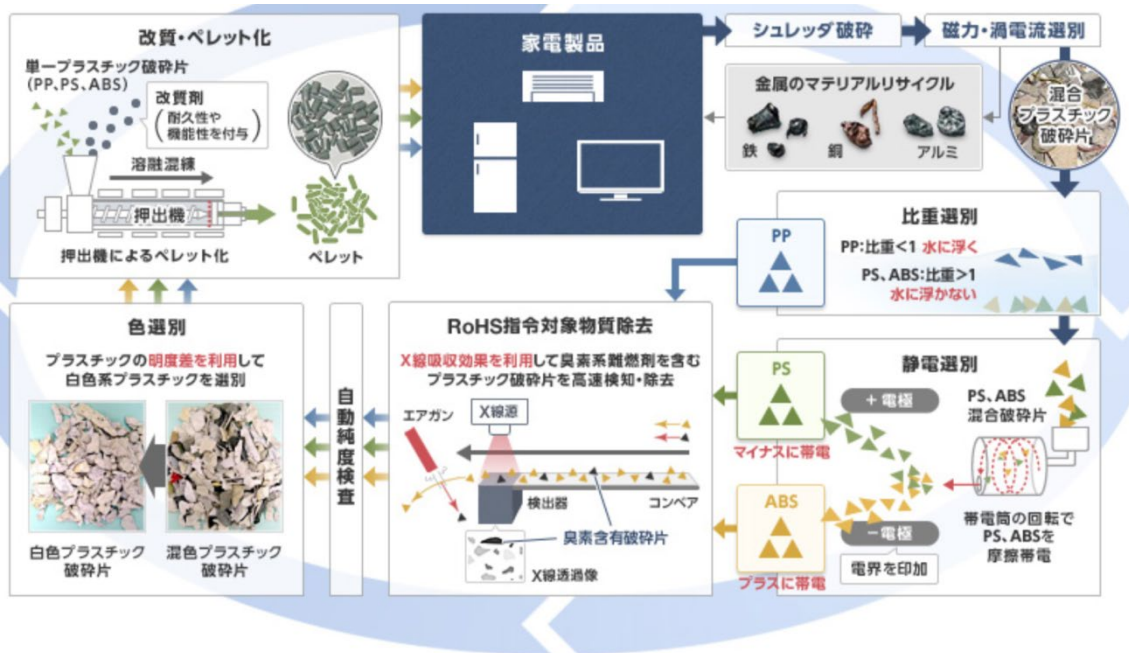


図 3-12 三菱電機の家電リサイクル（再生樹脂原料製造のフロー）

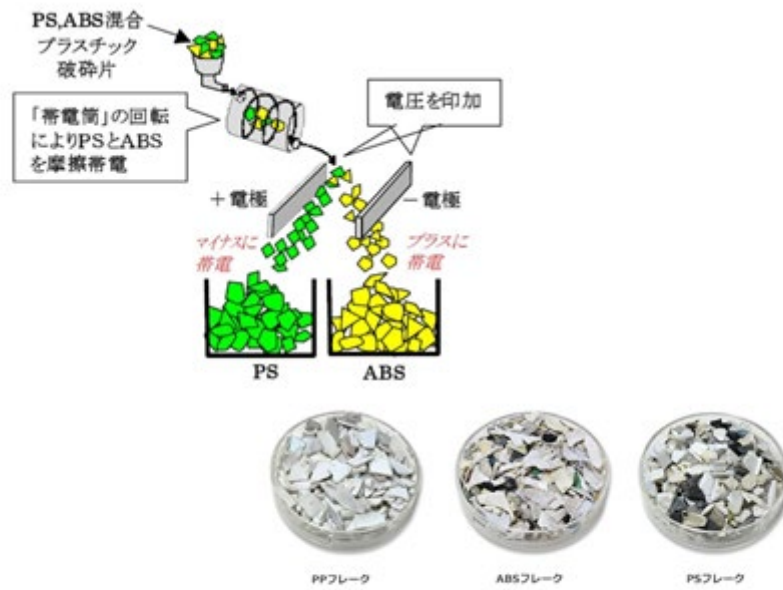


図 3-13 三菱電機の静電選別による再生フレーク生産例

<パナソニック>[3-16]

パナソニックでも、図 3-14 のように樹脂循環工場でプラスチックリサイクル(ペレット化)され、図 3-15 に示すような配合で新規製品にその再生樹脂が利用されている。

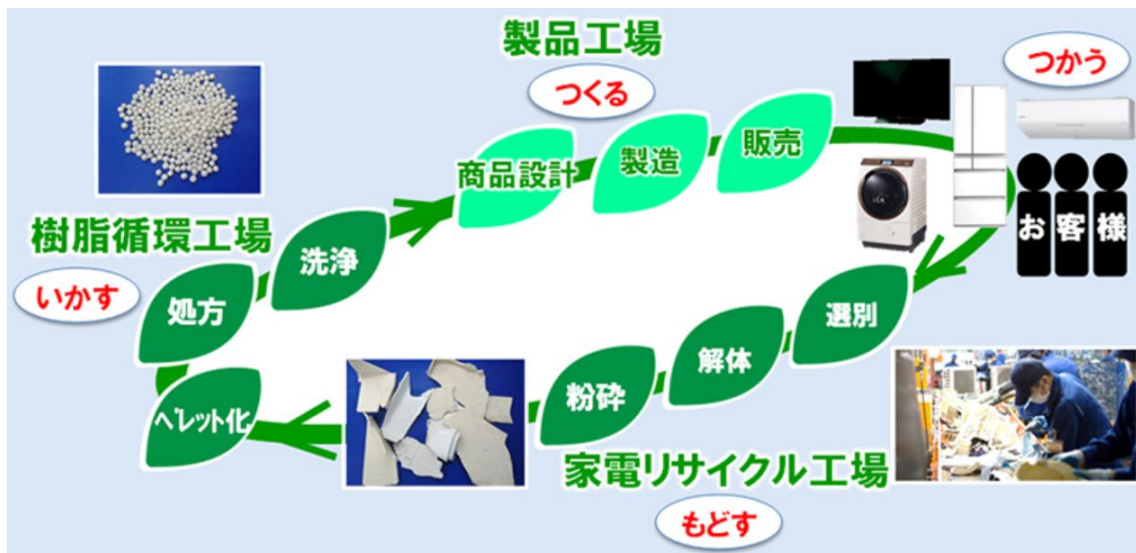


図 3-14 パナソニックの家電リサイクル(再生樹脂原料製造のフロー)

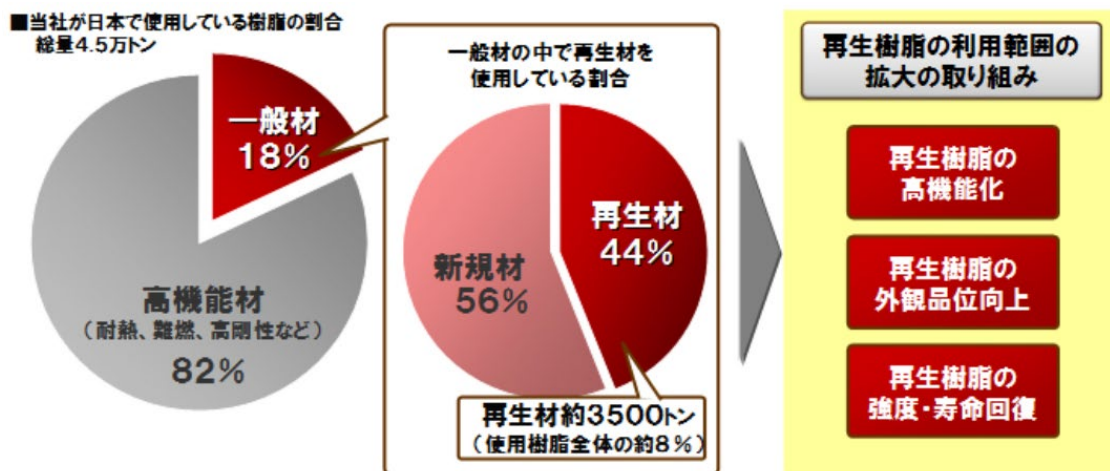
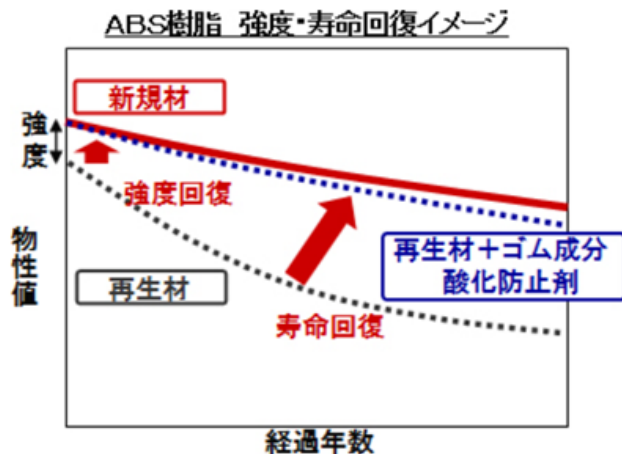


図 3-15 パナソニックの再生樹脂原料製造のフロー[3-16]

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

●ABS樹脂

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



さらに、その結果として洗濯機などの製品中のプラスチック中の再生樹脂の使用比率を高めていることも示している。(図 3-16)



ドラム式洗濯乾燥機  
NA-VX7100L-X

スチームIHジャー炊飯器  
SR-SX101-X

サイクロン式掃除機  
MC-SS310GX-X



再生樹脂※

約26%

※再生材の含有率は80%



再生樹脂※

約20%

※再生材の含有率は89%



再生樹脂※

約17%

※再生材の含有率は65%

図 3-16 パナソニックのプラスチック中の再生樹脂適用事例

<日立>[3-17]

日立では、図 3-17 に示すようにミックスプラスチックを系列のメーカーにて選別した後、日立の家電生産工場にて利用している。図 3-18 には、再生樹脂生産フローを示す。

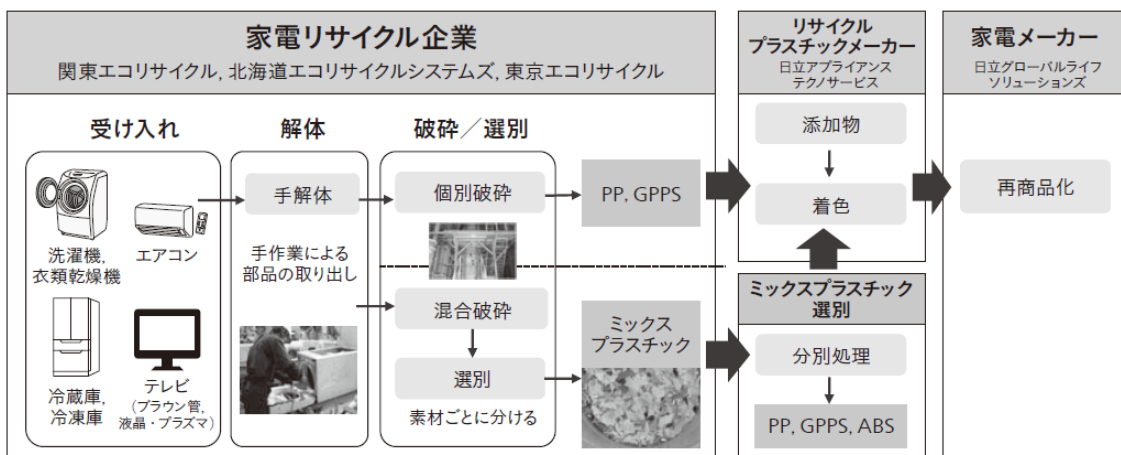


図 3-17 日立の家電リサイクルとリサイクルルート

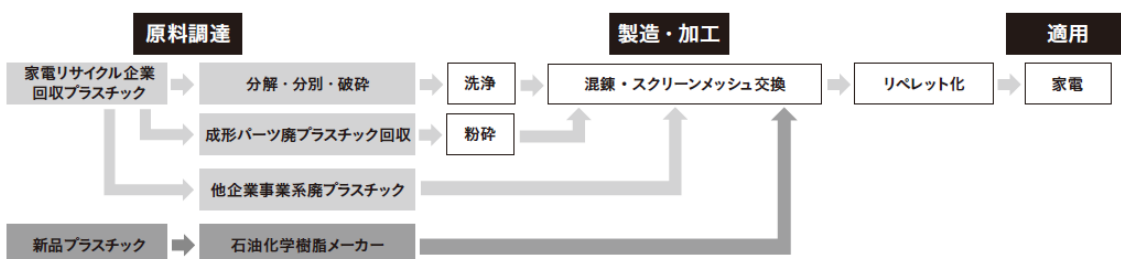


図 3-18 日立系列の再生樹脂生産フロー



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

例えば、三菱電機は、2008 年に家電リサイクルで発生する混合プラスチックを分離、高純度化し、家電製品に利用可能な再生 ABS ペレットを生産し、エアコン内部部品に利用する計画であることを発表した[3-15]。静電選別などの技術適用により、回収されるプラスチックの約 70%の再利用が可能となっている。従来は、全重量の 6%に当たる年間 600 トンの利用に留まっており、他の複合プラスチックは高炉還元剤として供していたが、自己循環工場のハイパーリサイクルシステムズを設立し PP、PS、ABS を年間 6400 トン回収できる。実際にこの工場は 2010 年に稼働開始し、PP から再生を開始している。

その後、2020 年 7 月に再生 ABS 樹脂の生産開始が発表され、図 3-19 に示すように年間 15,000 トンの破砕プラから 12,000 トンの有価物（歩留まり 80%）を製造する能力を有している。



図 3-19 三菱電機の再生 ABS 樹脂生産フロー

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

<富士通>[3-18]

家電リサイクル法の対象では無いが、富士通は 2003 年にパソコン筐体用の ABS 樹脂リサイクル技術を同社技報で図 3-20 のように紹介している。ABS 樹脂メーカーである UMGABS と共同でセミクローズドリサイクルシステムを構築し、再生材を 2002 年から同社のノートパソコンに適用している。

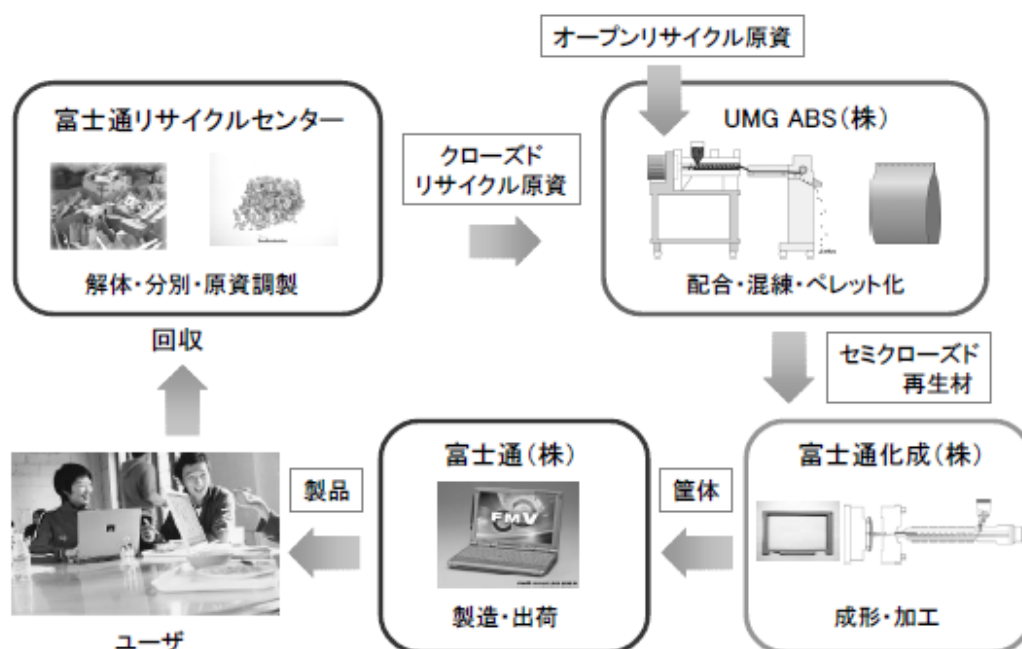


図-5 セミクローズドリサイクルシステム運用体制  
Fig.5-Operation system of semi-closed recycling.

図 3-20 富士通の再生 ABS 樹脂リサイクルシステム例

富士通では、パソコン筐体に図 3-21 の配合で再生 ABS 樹脂を利用していると報告している。

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

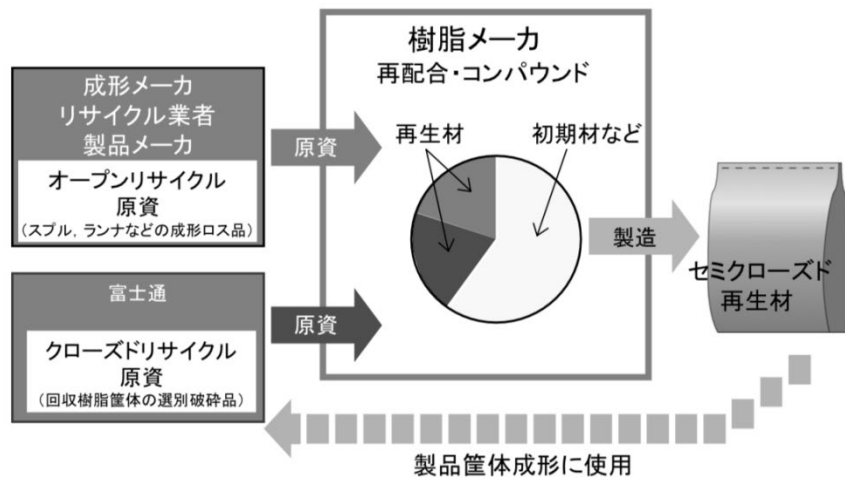


図-1 セミクローズドリサイクルシステム  
Fig.1-Semi-closed recycling system.

図 3-21 富士通の再生 ABS 樹脂の利用事例

<キヤノン>[3-19]

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

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

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

### 3-3-4 ベースラインのマテリアルリサイクル

前節で家電リサイクルからのマテリアルリサイクルが生産メーカーにより徐々に進んでいる状況をまとめた。2019年度の報告では、マテリアルリサイクルが進んでいない状況を前提にベースラインを設定し、サーマルリサイクルに注目した。本節では、ベースラインのマテリアルリサイクルを種々の情報から整理し、ベースラインの設定を見直す。

#### (1) 環境省の推算（素材別リサイクル戦略マップ） [3-20]

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

##### —【家電】—

・家電四品目については、家電リサイクル法に基づく小売店・家電メーカーの回収・リサイクルシステムが確立されており、マテリアルリサイクルに回るプラスチック量で約10万トンと一定のボリューム感があり、比較的安定的な供給が可能である。

・材質はPP、PS、ABSなどが中心であり、単一樹脂の大物部材など手選別した廃プラスチックは単一樹脂としてリサイクルが可能である。

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

##### —【家電】—

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

#### (2) 家電製品のプラスチック消費量からの推算

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

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

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

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

表 3-10 家電製品から排出される入力プラスチック量の推計

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

この表で、家電製品協会が調査した（2002年製品）から推算したプラスチック入力量＝排出量は、約18万トン（2019年度）であり、前項の環境省の25万トン（テレビ除く）よりも少ない。これは、2002年製の製品を代表させたので、その後のプラスチック使用量を反映していないためであろう。この排出量に対する「その他有価物（プラスチック）」再商品化率は、図3-22に示すように「4%（2001年）から77%（2019年度）」に高まっており、前項で示した企業のプラスチック再資源化が進んでいることを示している。図3-11と同様に、プラスチックの再商品化率が高まっていることも確認できる。

また、ABS樹脂の再商品化量は、図3-23のように「1万トン（2001年）から最大で3万トン（2019年）」に達していると推計される。この推算では、代表製品のみを考慮しているので、前項の環境省の推算（ABS約1万トン）と異なるが、ほぼ同じ傾向が確認できる。

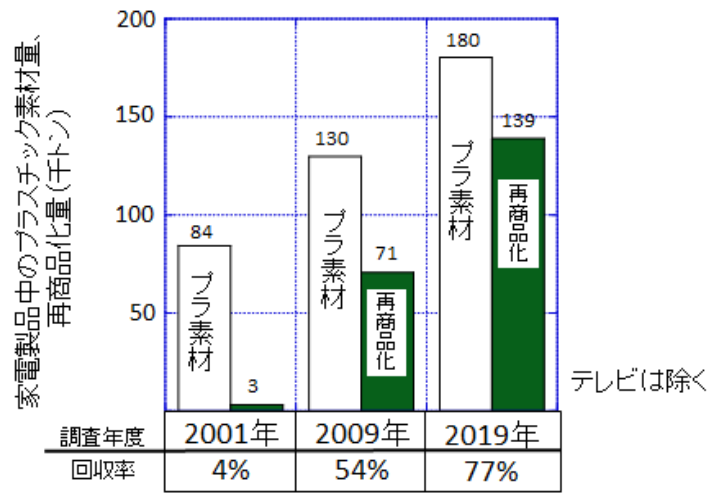


図 3-22 家電リサイクル法対象製品中のプラ素材推計と再商品化量の推移

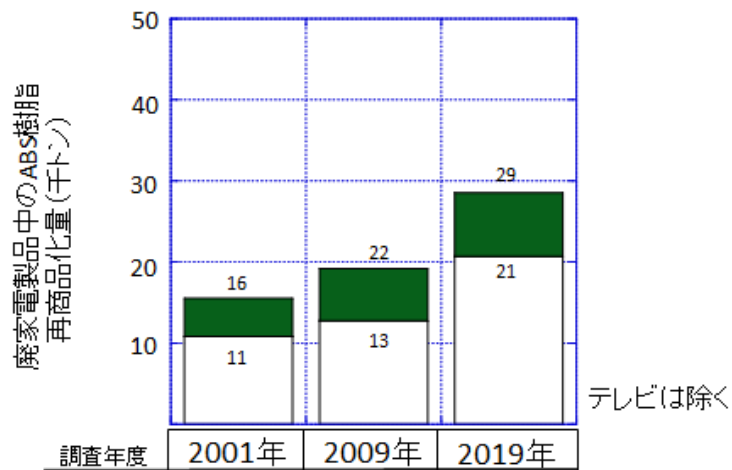


図 3-23 家電リサイクル法対象製品からのABS樹脂再商品化量の推計



(3) マテリアルリサイクル率の設定

前節での三菱電機の家電リサイクルおよび環境省の家電での再生樹脂生産フローをまとめると、それぞれ図 3-24,25 のように示される。

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

(1)三菱電機(家電リサイクル)でのプラスチックフロー

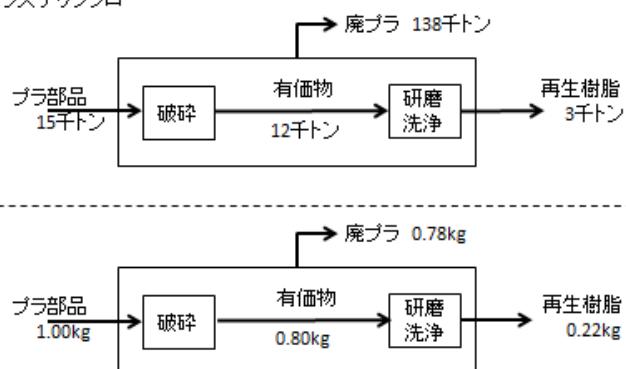


図 3-24 家電リサイクルで回収される再生樹脂生産フロー  
(三菱電機家電リサイクル[3-15])

(1)環境省モデルでのプラスチックフロー

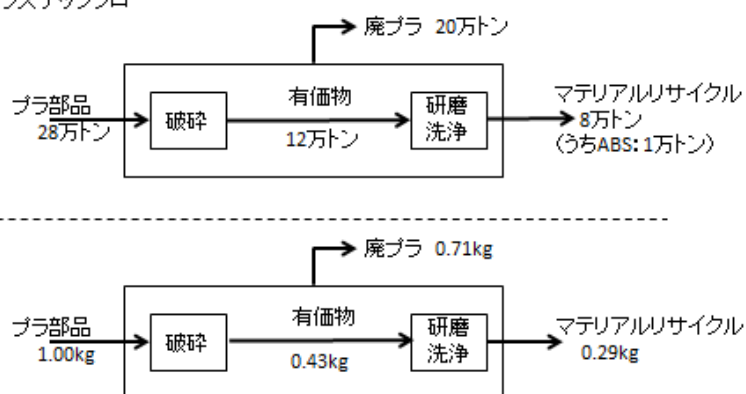


図 3-25 家電リサイクルで回収される再生樹脂生産フロー  
(環境省 2018 年[3-20])

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

なお、前節で示した富士通のPC筐体へのABS樹脂の再生ABS樹脂の適用（図3-21）でも20%である。

一方、図3-4に示した「電気器具・一般機器」向けのABS樹脂出荷量[3-2]は、2013年～2018年の期間内ではほぼ5万トン/年であり、使用済み家電由来の再生ABS樹脂が1万トン利用されている（環境省推算）と仮定すると、

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

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

### 3-3-5 家電リサイクル工場での入出力データ

家電リサイクル工場での再生ペレット製造を含む操業状況は産業環境管理協会が調査し、以下の文献で公表されている[3-21]。

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

・静脈系プロセスに係る環境影響評価手法の開発成果報告書（2006 年 3 月）

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

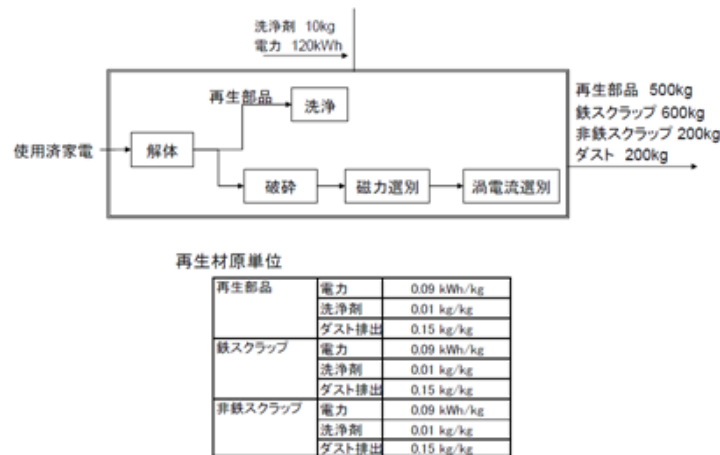
15 年前の調査事例ではあるが、当時の先端的な操業を企業ヒアリングなどによりまとめたデータであり信頼性が高いので、リサイクルのインベントリデータとして採用する。

#### (1) 再商品化製品のエネルギーバランス

家電リサイクル工場における工場全体のマテリアル・エネルギーバランスを図 3-26 に示す。各種の再商品化素材を家電リサイクル工場で得るまでの工場全体の電力消費量などが示され、再生商品のエネルギー消費原単位が示されている。工場全体のエネルギーデータをそれぞれの再商品のエネルギー消費量に割り付け（配分）しているため、どの再商品化製品でも同一のデータとなっている。

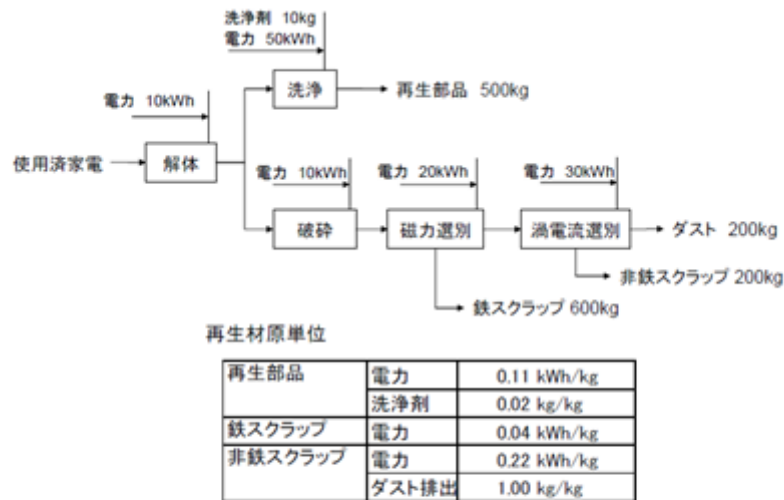
一方、工程別のエネルギー消費量を積み上げて調査した図 3-27 の分析でも、再生商品のエネルギー消費原単位が示されているが、図 3-26 で示した原単位と異なっている。これは、各プロセス毎に調査したエネルギー消費量を各再商品化製品に割り付けているためである。

当然、後者（図 3-27）のデータ収集手法が、各再商品化製品のエネルギー消費原単位として適切である。



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

図 3-26 家電リサイクル工場におけるマテリアル・エネルギーバランス  
(工場全体)

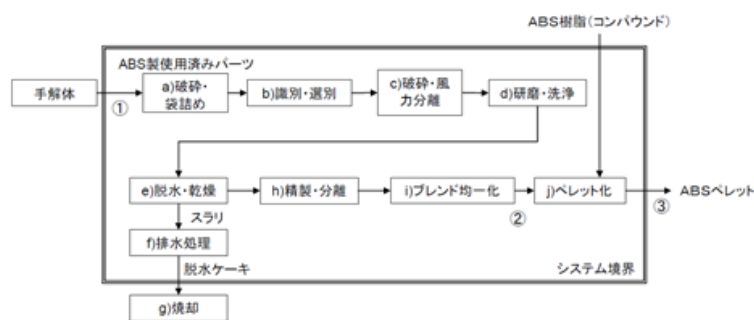


出典:平成17年度成果報告書「製品等ライフサイクル二酸化炭素排出評価実証等技術開発  
 -環境技術開発の効率的展開を目指した評価手法の開発-」  
 ・静電選プロセスに係る環境影響評価手法の開発成果報告書 平成18年3月  
 (独)新エネルギー・産業技術総合開発機構 委託先 社団法人 産業環境管理協会

図 3-27 家電リサイクル工場におけるマテリアル・エネルギーバランス  
 (プロセスの積み上げ)

(2) ABS 樹脂製品の再ペレット化

同報告書では、再生 ABS 樹脂のプロセスについても調査し、図 3-28 のプロセスを示している。手解体された ABS 部品パーツが破碎された後、新規 ABS 樹脂とブレンドされ、ABS 部品が生産されるプロセスを調査している。



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

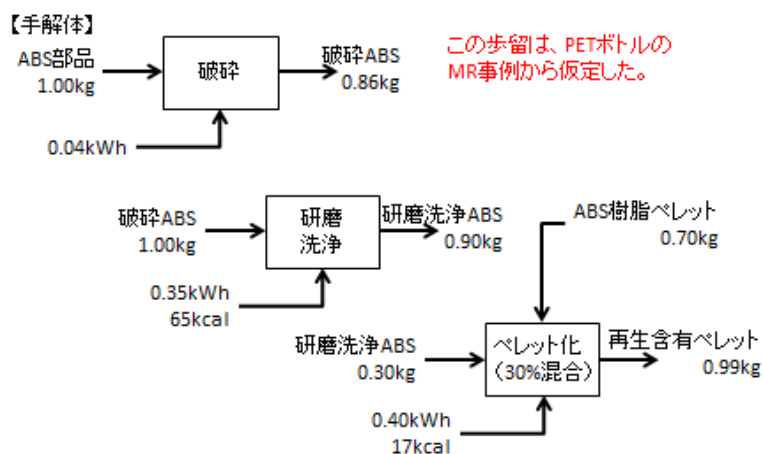
図 3-28 家電リサイクル工場での ABS 樹脂のマテリアルリサイクルプロセス



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

＜ABS樹脂再原料化:ペレット化＞

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



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

図 3-29 使用済み ABS 部品をリサイクルした再ペレット化のインベントリデータ



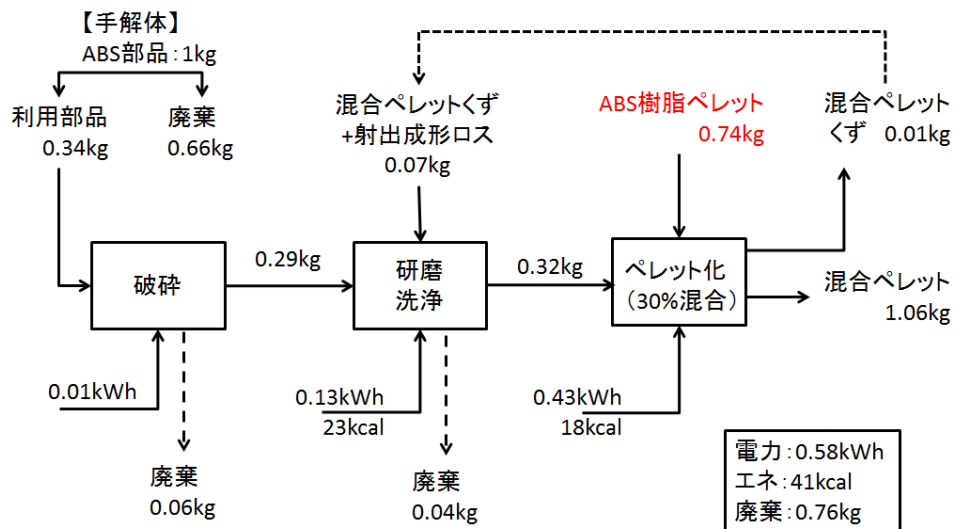
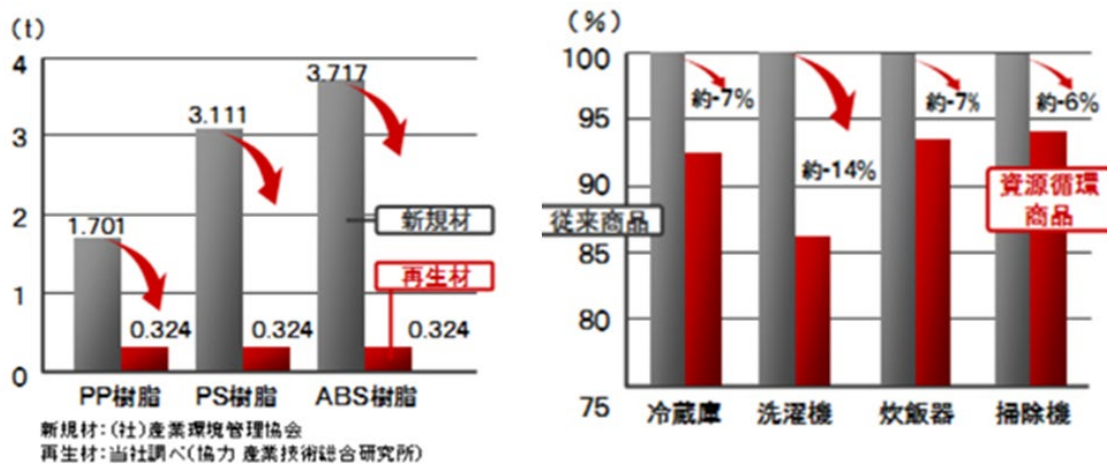


図 3-30 使用済み ABS 部品をリサイクルした再ペレット化のモデル

(3) 公表された結果との比較

パナソニックは、3-3-3 節で示した各種再生樹脂の CO<sub>2</sub> 排出原単位と各種家電製品の CO<sub>2</sub> 排出量削減量を図 3-31 のように示している [3-16]。



(1) 新規材と再生材の CO<sub>2</sub> 排出量比較 (1トン当たり)

(2) 再生材利用によるの製品の CO<sub>2</sub> 排出量削減

図 3-31 使用済みプラスチックをリサイクルした再ペレット化の CO<sub>2</sub> 排出量試算事例

ABS 樹脂に関しては、新規材、再生材のそれぞれの CO<sub>2</sub> 排出原単位を 3.72kg、0.32kg と試算している。この図で、再生 ABS 樹脂以外の再生 PP、PS 樹脂の CO<sub>2</sub> 排出原単位は等しいので、家電リサイクル工場全体のエネルギー消費量を基に各種再生樹脂の CO<sub>2</sub> 排出

原単位を算定している。そこで、家電リサイクル工場の入力プラスチック量から再生樹脂が生産されるまでのフローを、図 3-30 の手順と同様に作成した。(図 3-32)

その結果、入力されるプラスチックには再生される樹脂 (PP,PS,ABS) 以外も含まれるので、1.4kg の使用済みプラスチックから 1.0kg の再生樹脂が得られる。廃棄プラスチック量は 0.4kg と図 3-31 の ABS 単体よりも小さい。これは、パナソニックの再生ペレット化が進んでいるためと推測される。また、再生に要する電力消費量は 0.92kWh で GHG 排出量は 0.53kg (=0.92×0.58) と推算され、ABS 単体より約 0.2kg-CO<sub>2</sub> (=0.53-0.32) の差がある。

このように、再生ペレットへのリサイクルが進んでいるケースを対象とした LCA は、今後の課題となる。

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

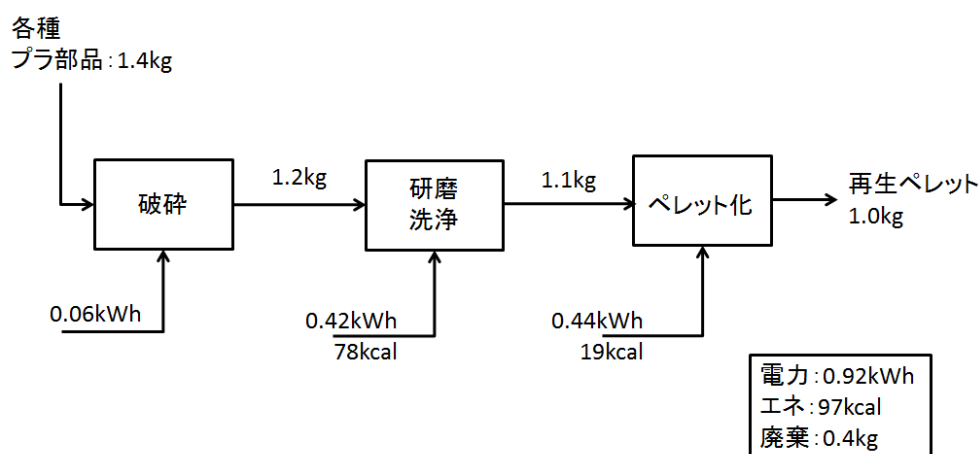


図 3-32 使用済みプラ部品をリサイクルした再ペレット化のモデル

### 3-3-6 機能単位の設定

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

3-3-2節の基本的な考え方で示したように、短寿命製品のサーマルリサイクルは2019年に取り扱ったので、本年度はベースラインとして長寿命製品への適用を想定し、そのリサイクル手法も検討できる製品群を対象とする。具体的には、ABS樹脂の需給面からマテリアルリサイクルが展開されている家電リサイクルを選定する。

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

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

本年度は具体的なマテリアルリサイクル適用事例を検討するので、上の事実関係から以下のように機能単位を設定する。

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

### 3-4 バイオプラスチックの利用と LCA

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

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

また、生分解性プラスチックは、次のように定義されている。

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

バイオマスプラスチックと生分解性プラスチックには、図 3-33 のような素材が提示されており、広義でバイオプラスチックが定義されている[3-22]。

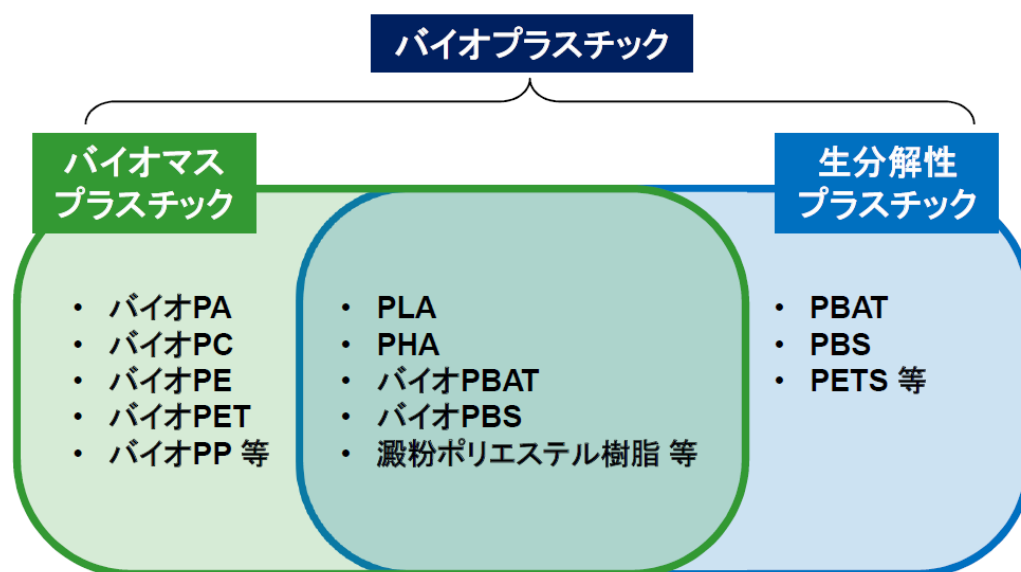


図 3-33 バイオプラスチックの位置づけ

また、バイオプラスチックに対する国際的な論点として以下を示している[3-22]。

<バイオマスプラスチック>

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

<生分解性プラスチック>

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

### 3-4-1 プラスチック資源循環戦略

2019年5月に公表された「プラスチック資源循環戦略」[3-23]では、バイオプラスチックに関し、以下が記載されている。

- ①プラスチック製容器包装・製品の原料を再生材や再生可能資源（紙、バイオマスプラスチック等）に適切に切り替えた上で、
- ②可燃ごみ指定収集袋など、その利用目的から一義的に焼却せざるを得ないプラスチックには、カーボンニュートラルであるバイオマスプラスチックを最大限使用し、かつ、確実に熱回収します。
- ③代替の可能性があるワンウェイの容器包装・製品等については、技術開発等を通じて、その機能性を保持・向上した再生材や、紙、バイオマスプラスチック等の再生可能資源への適切な代替を促進します。

#### ④再生材・バイオプラスチックの利用促進

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

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

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

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

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

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

上記のように、バイオプラスチックのメリットを活かした適用拡大が重要であるので、本節では各種のバイオプラスチックの開発状況とLCA情報を整理する。

### 3-4-2 バイオプラスチックの生産量

欧州バイオプラスチック協会によると、バイオプラスチックの世界全体での生産量は図 3-34 のように、2018 年に約 200 万トンと報告されている[3-24]。一方、日本バイオプラスチック協会が集計した日本国内のバイオプラスチック出荷量は、図 3-35 のように 5 万トン未満（2019 年）である[3-25]。

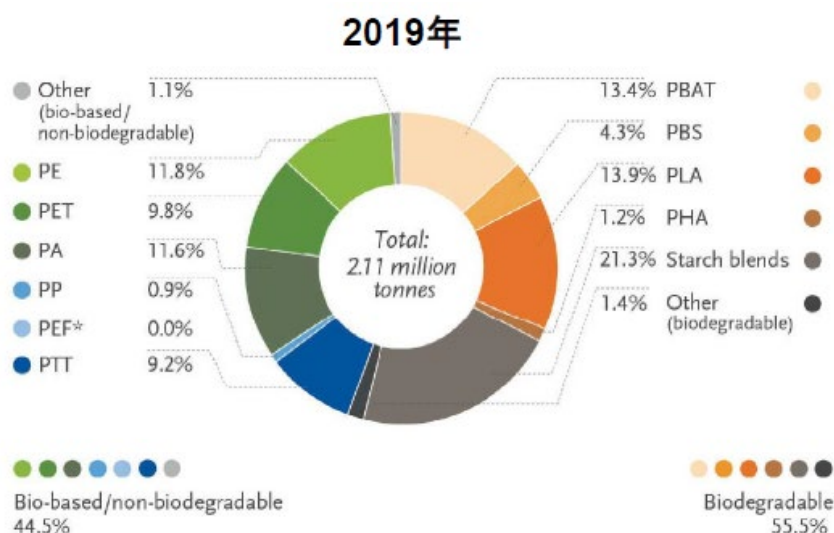


図 3-34 バイオプラスチックの世界生産の内訳

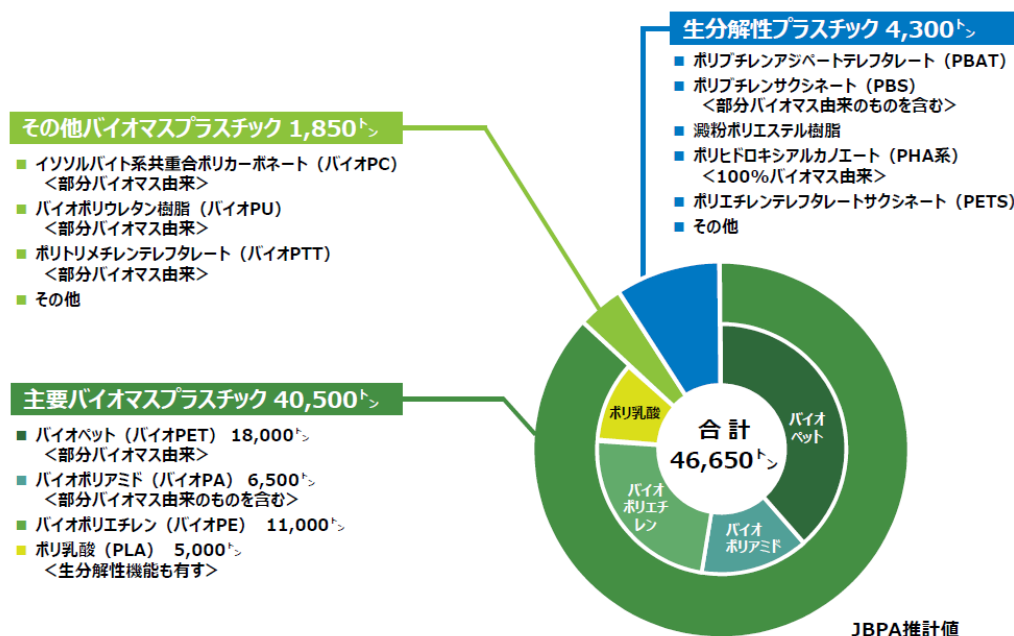


図 3-35 日本国内のバイオプラスチック出荷量の素材別内訳

2017 年のバイオマスプラスチックの国内利用量は、以下のとおりである。

- ・ バイオ PET : 32,550 トン (バイオマス度 30%)



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

本報告書では、「バイオプラスチックの LCA」を取り扱うので、各種バイオプラスチックの現状と LCA 事例を 2019 年度の検討結果も含めて整理する。

### 3-4-3 バイオPET

バイオエタノールから得られたバイオモノエチレングリコールと石油から得られたテレフタル酸の共重合で製造される「バイオPET」は、2017年に約33千トンが出荷されており、そのバイオマス度は30%と報告されている。普及には、製造の低コスト化が必要であり、バイオマス度向上のためにはテレフタル酸のバイオ化が必要である。

#### (1) バイオPETのGHG排出量

バイオPETのLCAは、東レがLCA実施の責任者となり、100%バイオマス度の繊維製品原料としてのバイオPET (ポリエステル) のLCAが仙波、稲葉らにより実施されている。その結果は、日刊工業新聞[3-26]、Journal of Cleaner Production[3-27]に掲載されている。

彼らは、バイオPETと石油系PETのGHG排出量の比較のための製品システムとして図3-36を示し、評価対象製品の機能、機能単位として、以下を示している。

(機能) ポリエステル100%の繊維製品の材料に必要な物性の提供

(機能単位) PET 1kg の製造及び焼却処分

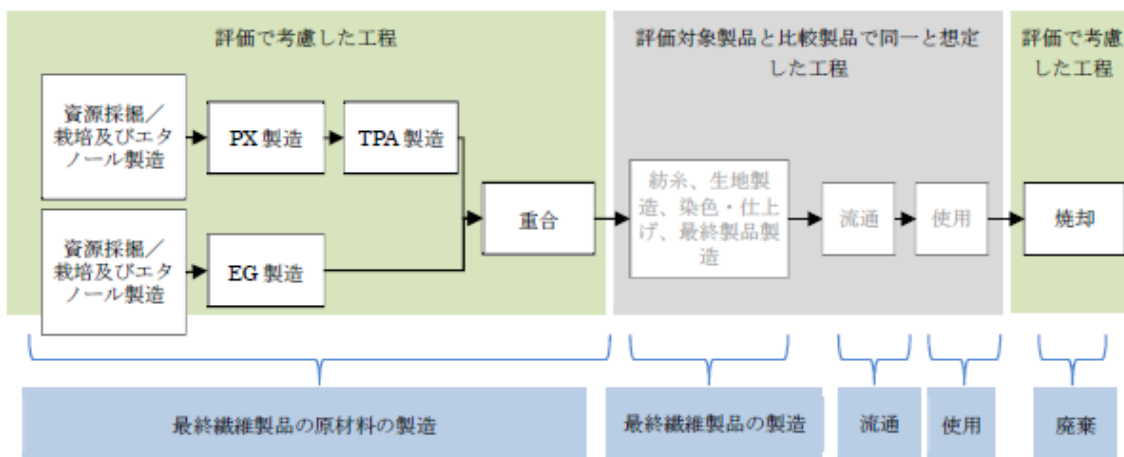


図 3-36 PET の LCA 実施の製品システム

LCA分析の結果として、図3-37から 石油系PETに比べ、バイオPETのGHG排出量が少ないことを示している。この分析では、バイオPETの廃棄処理時の燃焼はカーボンニュートラルでゼロと設定している。

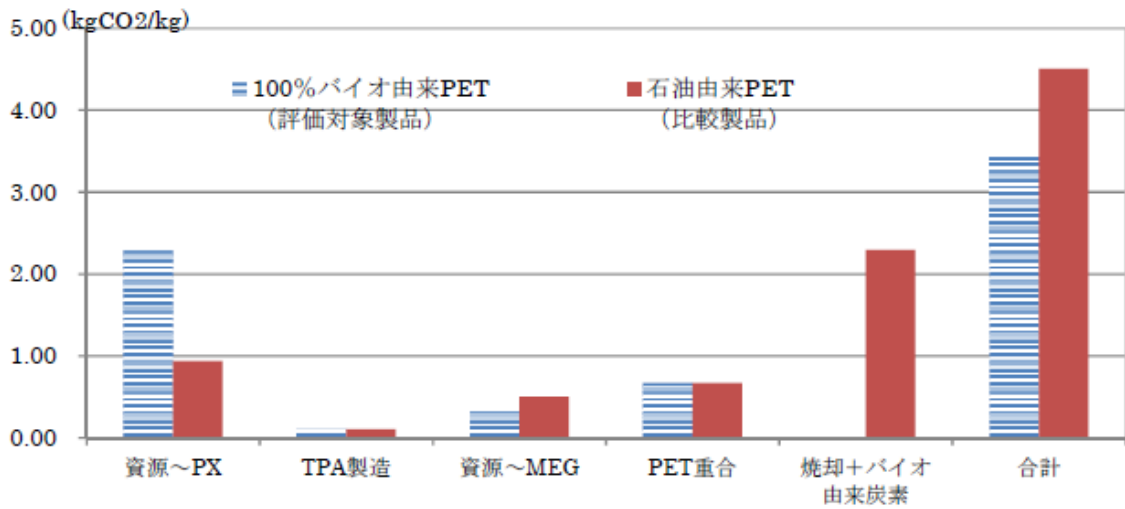


図3-37 バイオPETと石油系PETの工程別のGHG排出量比較

また、バイオマス度の関数として図3-38を示し、バイオマス度の向上と共にバイオPETのGHG排出量が削減されることを示している。

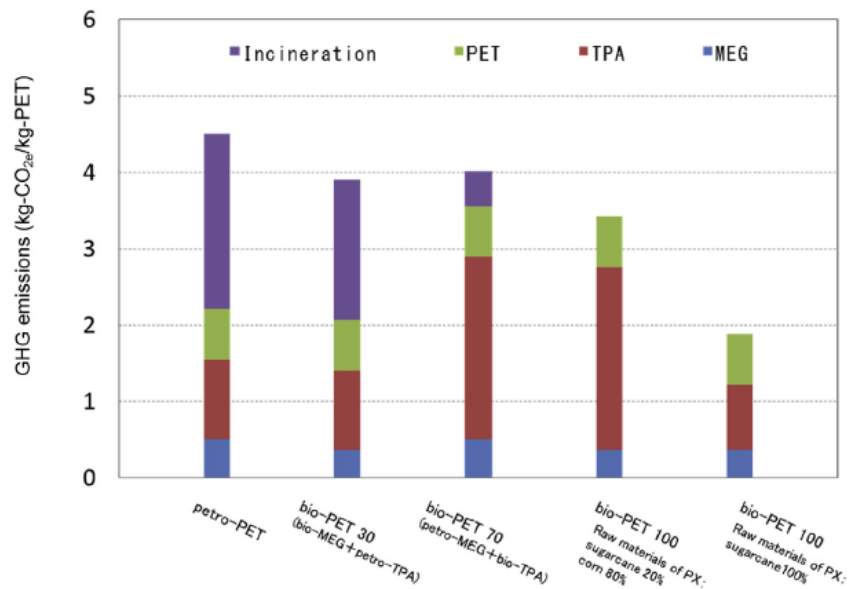


Fig. 2. GHG emissions of each PET and its composition.

図3-38 バイオPETのLCA事例（石油系との比較、バイオマス度との関係）

## (2) バイオPETの実用化事例

コカコーラは、一部の飲料で最大30%のバイオマス由来原料を用いたPETボトルを採用している。2018年には米国コカコーラは2030年までに平均して50%のリサイクル素材をPETボトルへの利用を目指している[3-28]。

フランスのダノンは、リサイクルしたプラスチックを利用した再生ボトルを開発している。日本国内では、サントリーが「2025年までに国内清涼飲料事業におけるPETボトル重量の半数以上に再生ペレットの使用を目指す」としている[3-29]。

豊田通商は、台湾メーカーとバイオPETを展開し、サントリー天然水のボトルに採用される。

このように、バイオPETはボトルに利用されているが、バイオベースまたは再生ボトルのいずれが今後の方向性になるのかは不透明である。100%バイオPETの普及が進み、石油系PETと混合収集した場合には、何らかの方法で分別が必要とされている。

#### 3-4-4 バイオPE

サトウキビ由来の糖蜜を発酵させて得られたバイオエタノールを脱水してバイオエチレンを作り、これを重合することで「バイオPE」は製造され、その用途はレジ袋、化粧品・ヘアケア用品などの容器包装が多い。

「バイオPE」は、2017年には年間3万トンあまりが利用されているが、製造の低コスト化が課題と言われている。

なお、環境省は「バイオプラスチック導入ロードマップ検討会（第3回）」の資料で、2019年のバイオPEの輸入量を約1万トンと推計しており、国内出荷量の1/3が海外生産品と考えられている。

##### (1) バイオPEのGHG排出量

バイオマス度100%のバイオPEのLCA分析結果として、環境省の「バイオプラスチック導入ロードマップ検討会（第3回）」の資料から抜粋した（図3-39：元データはBraskem社のバイオPE製造LCA）[3-22]。この図から、バイオPEは原料栽培から樹脂製造の工程において3.09 kgCO<sub>2</sub>/kgのCO<sub>2</sub>を吸収（uptake）すると推計している。さらに、荒廃した牧草地にて栽培されるサトウキビは、土壌の回復に寄与していることが示された。また、サトウキビの非可食部であるバガスをエネルギー利用することで、製造プロセスで消費されるエネルギーの80%は再生可能エネルギーとなっている。

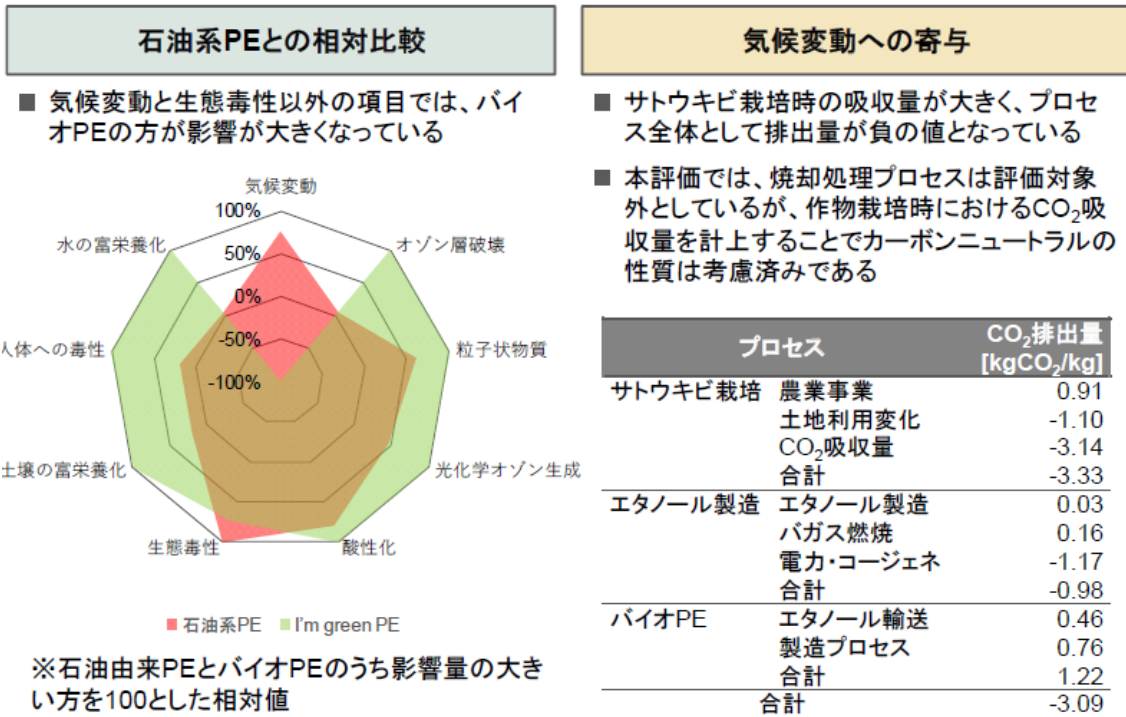


図 3-39 バイオ PE の LCA 事例（石油系 PE との比較、GHG 排出量の分析） [3-22]

## (2) バイオ PE の実用化事例

サントリーでは、植物由来原料を 100%使用したペットボトルキャップを導入しているため、以下にその特徴をまとめる。

2016年9月から、「サントリー南アルプスの天然水」に、植物由来原料を 30%使用した国産最軽量\*となる 1.85g のキャップを導入した[3-29]。これにより従来のペットボトルキャップに比べ、石油由来原料の使用を約 35%削減し、CO<sub>2</sub>排出量を約 27%削減することができる。さらに、バイオ素材活用での環境への取組みを進化させ、2019年3月より九州熊本工場において「サントリー 阿蘇の天然水」550ml でエチレンを 100%植物由来化したポリエチレンキャップの導入を開始した。これにより、現行ペットボトルキャップに比べて、石油由来原料の使用量を約 90%、CO<sub>2</sub>排出量を約 56%削減することができる。

\*主原料であるエチレンを 100%植物由来化したポリエチレンキャップ。ただし、製造ライン切り替え時の微量の石油由来成分及び着色剤成分を除く。

### 3-4-5 ポリ乳酸 (PLA)

トウモロコシ等のデンプン作物を糖化・発酵後に得られる乳酸が重合され、ポリ乳酸が合成される。バイオマス由来の乳酸から製造される PLA の代表的な生産者である NatureWorks 社は、アメリカ・ネブラスカ州に本社と主力工場を設置し、以下のステップでバイオマス度 100%の PLA を供給している。

＜PLA 製造フロー：以下の 5 つのステップで構成＞

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

PLA は本開発でも主要な基材となることが期待されているので、LCA の結果と共に 検討結果をまとめる。

#### (1) PLA の GHG 排出量

NatureWorks 社は、製造している PLA (インジオ) に関する LCA 論文を継続して発表している[3-30]。再生可能エネルギーの利用など企業のエネルギー構造の改善も示されているが、その GHG 排出原単位は年々削減されており、その妥当性には吟味を要する。そのため、2019 年度報告書では次の 3 つのシナリオの下で GHG 排出量を試算した[3-1]。

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 (CO<sub>2</sub> uptake を「0」とする)

シナリオ 3：GHG 排出量 (CO<sub>2</sub> uptake を計上する)

2019 年度の報告書で記載したインジオの GHG 排出量の変化を、分析シナリオの結果と共に 表 3-13 にまとめて示す。また、ペレット製造までの GHG 排出量を工程別に示した結果を図 3-40 に示す。

表 3-13 インジオペレットの GHG 排出量の変化

公表年	2005	2009	2014	2015			
	NatureWorks 文献			シナリオ 1	シナリオ 2	シナリオ 3 NatureWorks 文献	差異(2-3)
GHG 排出量 (kg-CO <sub>2</sub> e/kg)	2.02	1.30	0.72	3.67	2.44	0.62	1.82

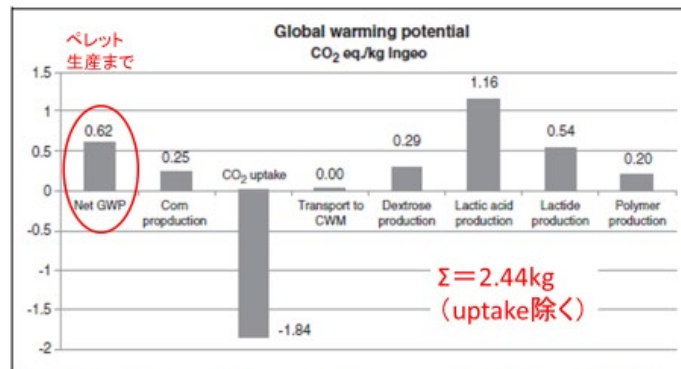


Fig. 8. Net GWP for the total Ingeo production system and the GWP per individual production step.

出典) NatureWorks文献

図 3-40 ペレット生産までの GHG 排出量とその内訳[3-30]

一般にバイオプラスチックを生産する企業は、石油系プラスチックと環境面での競合があるため、GHG 排出量を「見かけ上」低く表現できるように、炭素吸収分 (uptake) をマイナス計上している。つまり、ペレット製造までの GHG 排出量から炭素吸収量 (燃焼排出量にほぼ相当) を差し引いている。この手法は、ISO14067 でも図 3-41 に示すように CO<sub>2</sub> 吸収が認められており [3-31]、この例として図 3-39 のバイオ PE が挙げられる。

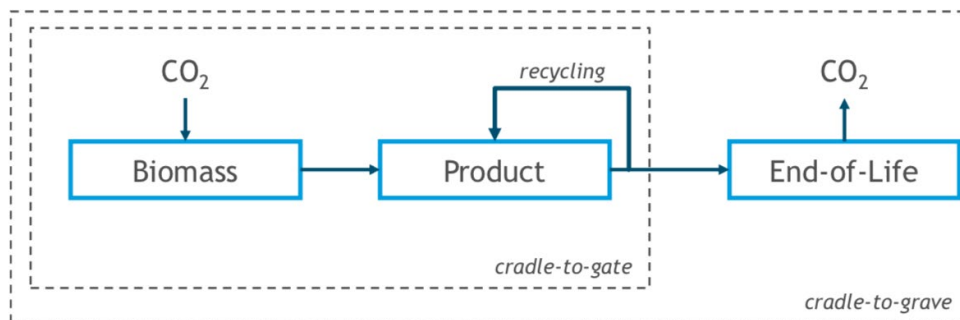
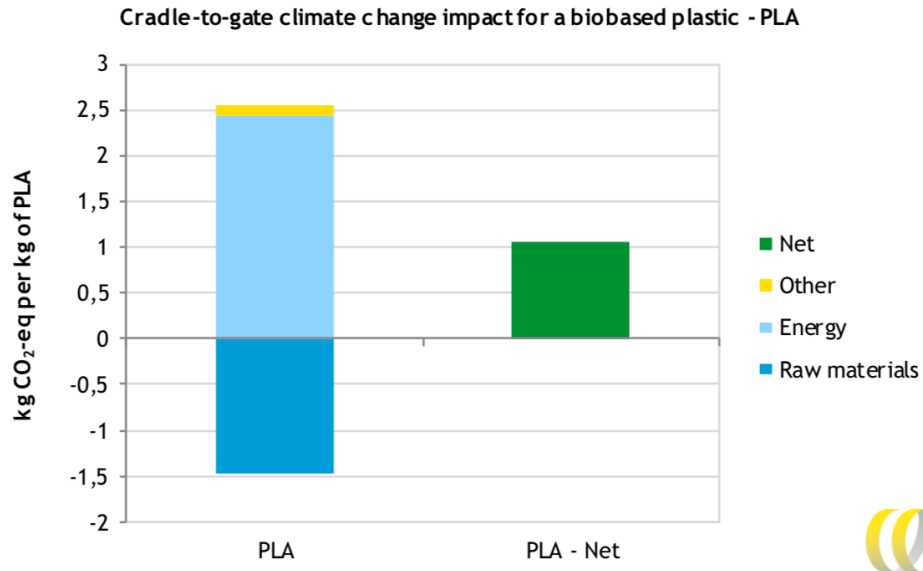


図 3-41 LCA のシステム境界設定と炭素吸収  
(「ゆりかごから製品」と「ゆりかごから墓場まで」の取り扱い)

図 3-41 では「ゆりかごから墓場まで (Cradle to Grave)」をシステム境界と設定すると、廃棄段階で CO<sub>2</sub> が排出される。この排出された CO<sub>2</sub> はバイオマス成長段階で吸収され、炭素バランスが維持される。(カーボンニュートラル) しかし、「ゆりかごから製品まで (Cradle to Gate)」のシステム境界で見ると、炭素が吸収されるのみである。このように、吸収量と排出量のいずれをも対象としないといけない。





Based on (Ecoinvent, 2016), the PLA process is based on data for production of PLA from NatureWorks in Nebraska, but with an amended energy input.

図 3-42 PLA の GHG 排出原単位の設定法

図 3-42 に示すように PLA の GHG 排出量はエネルギー起因等の CO<sub>2</sub> に加え炭素吸収分があるので[3-31]、吸収分を差し引いて総計（ネット）CO<sub>2</sub> として表示される。そのため、炭素バランスが維持されているかの確認が必要となる。

LCA 実施者は、当該素材を利用した製品システム全体からの GHG 排出量を計上する際、その燃焼時の GHG (CO<sub>2</sub>) 排出量をゼロと計上するカーボンニュートラルを用いて、製品システム全体の炭素バランスを維持させており、バイオマス原料生育時の炭素吸収を計上するケースは比較的少ない。この例として、図 3-37 のバイオ PET が挙げられる。

炭素吸収が計上されているシナリオ 3 で、廃棄時の素材燃焼の CO<sub>2</sub> 排出量をゼロ計上すると、バイオマス育成時の CO<sub>2</sub> 排出量が過剰に減算された LCA 結果となる。そのため、シナリオ 3 のデータを用いた場合には、燃焼時に CO<sub>2</sub> 排出量を加算して、炭素バランスを確保せねばならない。

このデータ取り扱いを理解した上で、適切な LCA を実施することが必要である。

そこで、本報告書で対象とする製品群は以下の特徴を有しているので、シナリオ 2 を採用すべきである。

- ・ ベースライン：燃焼して CO<sub>2</sub> が排出され、一部がサーマルリサイクルされる。
- ・ 開発品：原則として燃焼されず、生分解する（廃棄時の CO<sub>2</sub> 排出量ゼロ）。

この原則は、植物を原料として製造される EuTPI についても適用する。

## (2) PLA の実用化事例

＜ユニチカ（2012年）＞[3-32]

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

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

その公表資料の中で、「テラマック®」は、植物由来のポリ乳酸比率が高いことで、石油資源の枯渇問題や地球温暖化防止への貢献が期待でき、ポリ乳酸は汎用ABSとの比較でコンパウンドの樹脂製造から製品の焼却までのライフサイクルで発生するCO<sub>2</sub>排出量を図3-43のように約70%削減できる。さらに、枯渇資源の消費量を約70%削減することができる。この図の縦軸は、1kgの射出成形部品と設定されており、「テラマック®」のGHG排出量は約2kgである。2019年度の本報告書（PLA）ではシステム全体で4.4kg-CO<sub>2</sub>であり、その差は2.4kgになる。

図3-43で示された「テラマック®」のGHG排出原単位はNatureWorksの1.3kg-CO<sub>2</sub>を採用し、かつ「テラマック®」の燃焼によるCO<sub>2</sub>を加算しておらずダブルマイナスと推測されるので、2019年度の本報告書より小さく算定されていると考えられる。「テラマック®」にはPLA以外の樹脂が混合されていると推測されるが、以下ではPLA100%と仮定して、本分析と比較する。

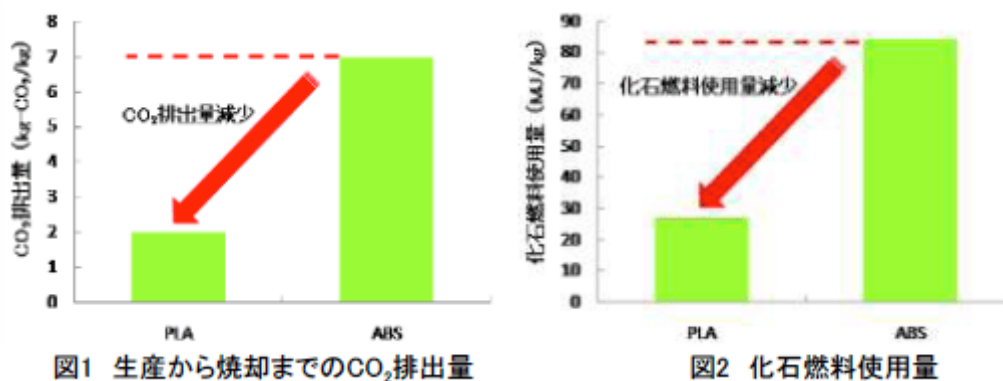


図 3-43 ユニチカの「テラマック®」の特徴説明

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CO<sub>2</sub>相殺効果を盛り込み済

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

※焼却時の排出量は、分子構造からの理論計算

ユニチカ : 1.3 (ペレット) +0.7 (加工) =2.0

本報告書 : 2.5 (ペレット) +1.8 (加工) =4.4

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

上記のペレット製造と加工由来の GHG 排出量の差の合計は、データの出典による差である 2.3kg-CO<sub>2</sub> となり、システム全体の排出量の差異はほぼ説明できる。しかし、ユニチカの採用した PLA ペレットの値は炭素吸収分がマイナスされていると推測されるので、PLA 燃焼排出に相当する 1.8kg-CO<sub>2</sub> を加算すべきである。

ABS では、以下のように推測される。

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

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

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

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

#### <リコー>[3-33]

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

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

リコーはバイオマス素材として PLA を基材として石油系プラスチックを混合することによりバイオマス度の向上を目指している。このバイオマス度 70%の部材は、石油系プラスチックと同等の時間で成形可能が可能であり、2008 年に発売した複写機のマニュアルポケットに採用している (図 3-44)。リコーはこのバイオマス度の向上を PLA と PC のポリマーアロイ化、さらには PLA の結晶化制御技術とノンハロゲン難燃化技術によって得ていることを、表 3-14 に示すように社内技術報告で公開している。



(a) imagio MP C2200 搭載部品



(b) imagio MP C2200 搭載箇所

図4：imagio MP C2200への搭載 (2008年10月)

図 3-44 複写機部材としてのバイオマス度 70%の素材適用例

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

表 3-14 PLA 基材を用いた複写機部材の開発

物性項目	単位	試験方法	条件	PLA	難燃 PC+PLA	高難燃 改質PLA
バイオマス度	%			100	約25	40
引張強度	MPa	ISO 527	50mm/min	73	64	43
伸び	%			4	24	6
曲げ強度	MPa	ISO 178	2mm/min	102	94	57.6
曲げ弾性率	GPa			3.3	3.5	2.7
シャルピー 衝撃強度	kJ/m <sup>2</sup>	ISO 179	ノッチ 付き	1.6	3.9	7.1
荷重たわみ 温度	℃	ISO 75-2	0.45MPa	55	80	135
			1.80MPa	52	—	83
難燃性		UL94		HB 相当	5VB (2.0mm)	5VB (1.2mm)

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

### 3-4-6 バイオ PBS

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

#### (1) バイオ PBS の GHG 排出量

バイオ PBS の LCA は、2012 年に、Moussa、Young によって報告されている[3-34]。

彼らは、2012 年に昭和電工で生産している石油系の PBS である「Bionolle」のデータを参考にして、バイオ PBS の積算エネルギー消費量（Cumulative Energy Demand (CED) Indicator）が図 3-45 に素工程分析で示すように、1kg ペレット当たり総計で 140MJ であることを報告している。

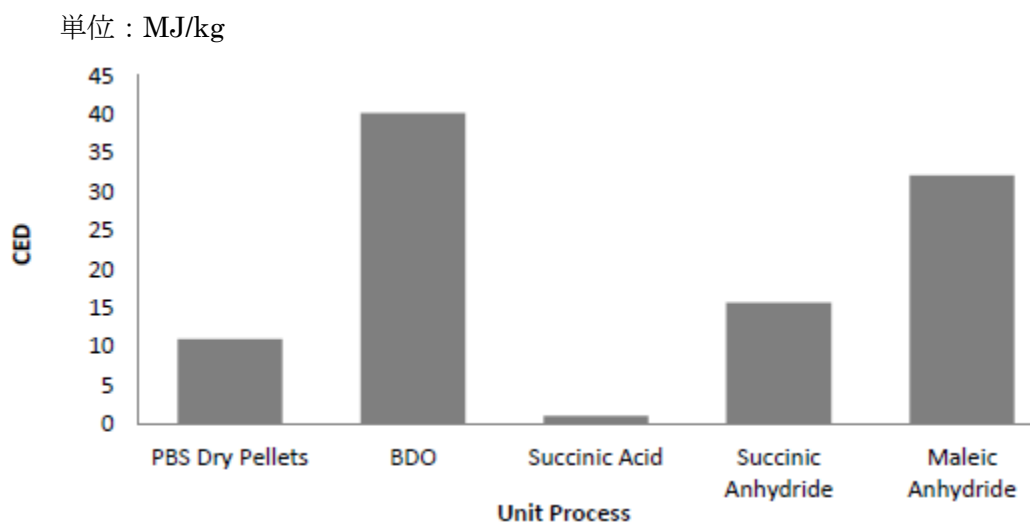


図 3-45 1kg のバイオ PBS ペレット生産までの積算エネルギー消費量[3-34]

一方、1kg の PBS ペレット製造までの CO<sub>2</sub> 排出量を 6.6kg-CO<sub>2</sub>e であることを示し、その内訳を報告している。(図 3-46) この結果には、燃焼時のサーマルエネルギー利用は含まれていない。

残念ながら、上記で引用している昭和電工の公開文献は既に削除されており、検証できない。

この論文では、ペレット生産までをシステム境界として LCA を実施しているが、CO<sub>2</sub> 吸収は採用していない。そのため、バイオ PBS ペレットの GHG 排出量として「6.6kg-CO<sub>2</sub>e/kg」を用いることとする。

なお、現在ではバイオ PBS の生産には多くの会社が参入しているが、LCA 情報は公開されていない。

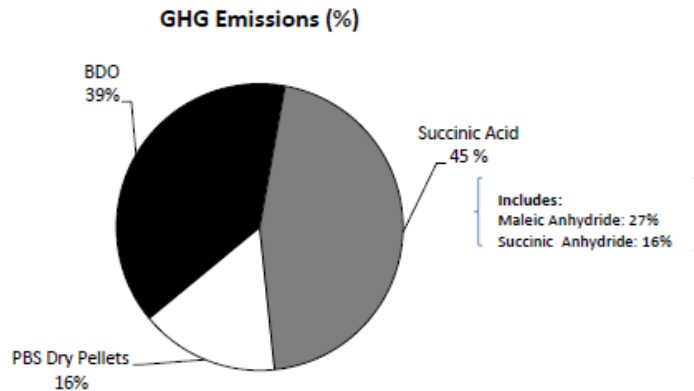


図 3-46 バイオ PBS ペレット生産までの GHG 排出量の内訳

## (2) バイオ PBS の実用化事例

### <昭和電工> [3-35]

昭和電工は、2012 年に生分解性ポリエステル樹脂の「ビオノーレ：Bionolle」の原料であるコハク酸を植物由来のバイオコハク酸に変更し、フィルムグレードの商品を出荷している。この変更により、ビオノーレの主原料の半分を植物由来とした[3-36]。そのほかにレジ袋や農業用マルチフィルムへの使用が期待される。この製品は、アメリカのバイオプラメーカーであるノーザンテクノロジーズにおいて、バッグなどの素材に用いられる予定である。その後、2016 年に昭和電工はビオノーレの製造・販売の中止を公表している。

### <三菱ケミカル> [3-37]

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

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

また、同社は植物性原料から生分解プラスチックである BioPBS™をベースとし、BioPBS™の高耐熱性、高相溶性という特色を活かし、他生分解性樹脂とのコンパウンドにより単体では発揮できない性能を有する FORZEAS™を上市している。（図 3-47）

さらに、2020 年 6 月には BioPBS™と日本製紙の紙製バリア素材「シールドプラス®」という、ともに再生可能な原料から製造される生分解素材を用いた循環型包装材を共同開発している。この包装材は、生分解性も有する「紙」に酸素・香りのバリア性を付与している（図 3-48）。バリア機能により内容物（主に食品）の品質を維持し、外からのにおい移りを抑えることができる。試作した循環型包装材の事例（図 3-49）として、食品用包装材などを示している。





図 3-47 BioPBS と FORZEAS の製造フロー（三菱ケミカル）

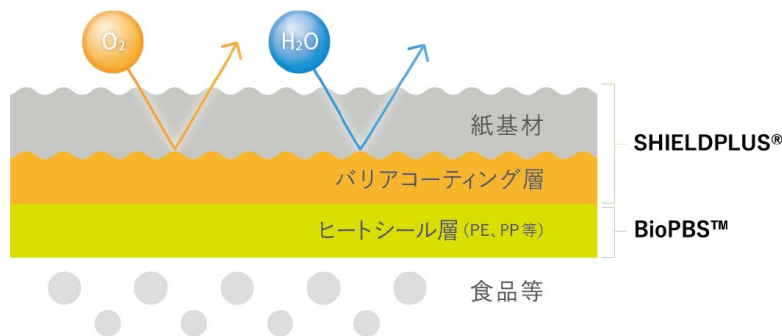


図 3-48 循環型包装材の層構造イメージ



(左) フラットボトム袋、角底袋 / 〈製造協力〉 共同紙工株式会社様  
 (右) 三方シール袋 / \*「エコプロ 2019」にて参考出展

図 3-49 循環型包装材のサンプル

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

### 3-4-7 機能単位の設定

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

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

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

バイオプラスチックの利用として、リサイクルを考慮した利用は限定されることも分かった。

そのため、バイオマスプラスチックでは以下のように機能単位を設定する。

---

対象とする環境カテゴリ：地球温暖化

- ・製品：1kg 相当の家電部品で射出成形品
- ・マテリアルリサイクル：なし

ただし、仮想的にベースラインと同等のマテリアルリサイクルを仮定する。

- ・機能：10 年以上の耐用、衝撃性などの特性が ABS 樹脂と同等以上
- 

ベースラインの機能・機能単位と合わせ、開発品とベースラインを表 3-15 のように設定する。

表 3-15 本報告書で設定した機能、機能単位

	開発品	ベースライン
素材	PLA/EuTPI	ABS
機能	10 年以上の耐用、衝撃性などの特性が ABS 樹脂と同等以上	
機能単位	1kg 相当の家電部品で射出成形品	
リサイクル	なし	マテリアル：30%

### 3-5 オールバイオマスプラブレンド製品の LCA

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

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

#### 3-5-1 対象製品

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

#### 3-5-2 機能単位

LCA の機能単位は、重量など様々な単位が用途に応じ適切に選択されるが、現時点では「1kg 相当の家電部品」と設定する。なお、樹脂ペレットは重量単位を用いて整理されている場合が多いので、重量ベースのデータが採用しやすいというメリットがある。なお、PLA、ABS 樹脂の比重は、それぞれ 1.24、1.04 と設定する。[3-38, 39]

本報告書で取り扱う製品の機能・機能単位は 表 3-16 に示すとおりである。

対象とする環境カテゴリ：地球温暖化

- ・機能：10 年以上の耐用性、衝撃性などが ABS 樹脂と同等以上
- ・製品：1kg 相当の家電部品で射出成形品
- ・ベースラインの材料リサイクル率：30%
- ・開発品の材料リサイクル率：開発段階にあるので、材料リサイクルはない。  
(ただし、ベースラインと同等のリサイクルを予備検討する)

表 3-16 本報告書で設定する機能、機能単位

	開発品	ベースライン
素材	PLA/EuTPI	ABS
機能	10 年以上の耐用、衝撃性などの特性が ABS 樹脂と同等以上	
機能単位	1kg 相当の家電部品で射出成形品	
リサイクル	なし	材料：30%

### 3-5-3 システム境界

LCAは、「ゆりかごから墓場まで」の環境側面を評価するツールであるが、比較対象製品と同一と推測されるプロセスは省略して、比較することができる。そのため、図 3-50（再掲）及び図 3-51（再掲）のプロセスで、同等と推測される「最終製品生産、流通、使用」の各段階の環境負荷は検討する対象のプロセスから除外する。したがって、比較するプロセスは「原料からオールバイオマスプラブレンド製品製造」および「廃棄・リサイクル」と設定する。

図 3-50 に示すプロセスで製造されるオールバイオマスプラブレンド製品が開発対象であり、比較される製品は図 3-51 に示すように、広く耐衝撃部材として利用されている ABS 樹脂と設定し、ベースラインとする。

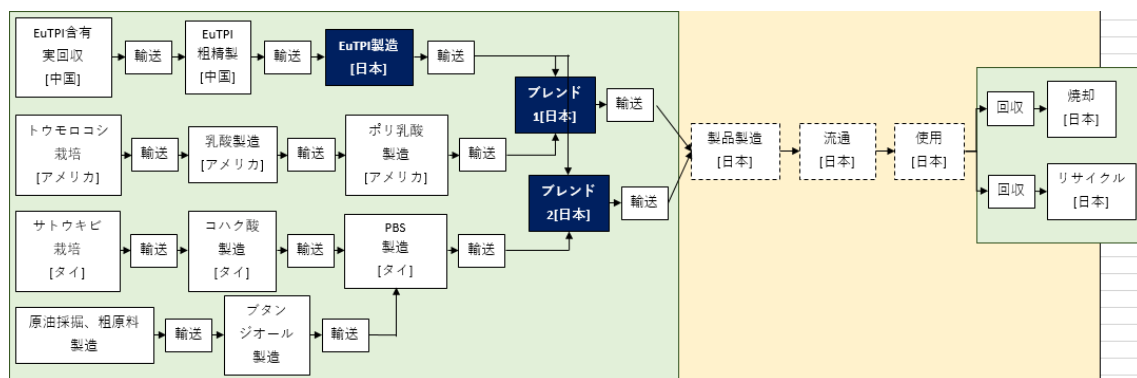


図 3-50 オールバイオマスプラブレンド製品製造のフローとシステム境界

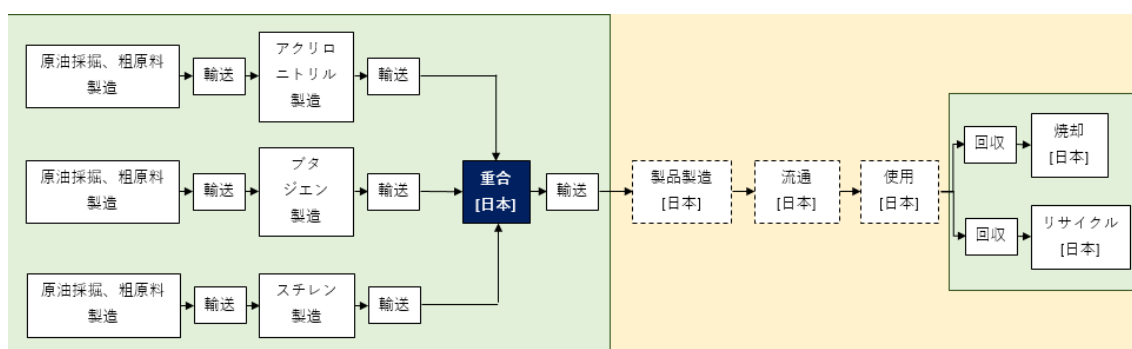


図 3-51 ベースライン (ABS 樹脂) のフローとシステム境界

### 3-5-4 部品のフロー設定とインベントリデータ

#### (1) ペレットの製造段階

オールバイオマスプラブレンド製品の主要素材となる NatureWorks の PLA の LCA 結果として、最新の論文に基づいて、GHG 排出として  $2.44 \text{ kg-CO}_2/\text{kg}$  を採用する。ただし、GHG 排出量吸収量 ( $\text{CO}_2 \text{ uptake}$ ) を「0」と設定する。(設定根拠の詳細は、3-4-5 参照)

また、トチュウエラストマー (EuTPI) の中国における製造データが、共同実施者の日立造船から、以下のように提供された[3-40,41,42,43]。

中国におけるトチュウ栽培から果皮を日本に輸入してのエラストマー抽出までのマテリアル・エネルギーバランスが図 3-52 のように作成でき、EuTPI 製造までの GHG 排出量を試算した。このトチュウ植林由来炭素固定量は、平成 22 年度の環境省委託事業「CDM/JI 事業調査報告書」P22-23 (日立造船) から得ており、トチュウエラストマー生産 (精製) のデータは日立造船が出願した特開 2017-57298 に基づいている。

なお、候補基材の一つであるバイオ PBS の GHG 排出量は、 $6.6 \text{ kg-CO}_2/\text{kg}$  [3-34] と PLA の 2.44、ABS の 3.52 よりも大きいので、低炭素化の観点では 適用の可能性は低い。

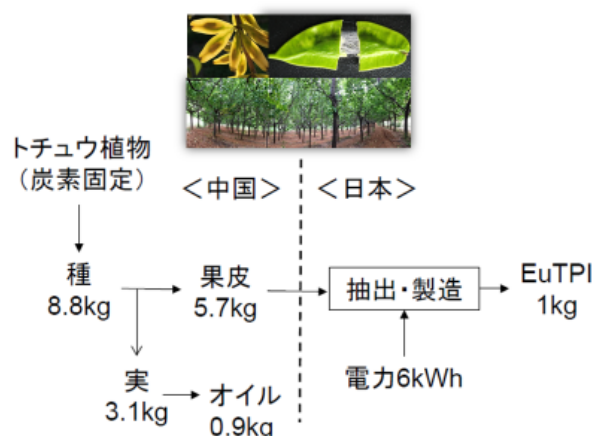


図 3-52 EuTPI 製造までのマテリアル・エネルギーバランス

このマテリアル・エネルギーバランスから、EuTPI 製造に電力 6kWh が消費されると設定した。なお、開発品は EuTPI と PLA が、それぞれ 5%,95%の割合でブレンドされる。この植物由来の EuTPI は燃焼されてもカーボンニュートラルのため、 $\text{CO}_2$  は排出されないと設定して、算定する。

また、ベースラインである「ABS 樹脂」の日本国内生産でのペレット生産までの GHG 排出量は現時点で広く日本国内のデータベースとして利用されている IDEA の値を引用する。

さらに、PLA ペレットはアメリカから、ブレンド材である EuTPI は中国から輸入される

と設定し、海上輸送に係る GHG 排出量も加算した。(2019 年度は、検討対象外)

なお、ベースラインの ABS ペレット製造までの原油輸入に伴う GHG 排出量は IDEA[3-44]データに加算済みである。

以上で設定した各樹脂ペレットの GHG 排出量を、表 3-17 にまとめる。

## (2) 成形段階

ペレットから家電部材を成形するには、射出成形が広く適用されている。

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」[3-45]で大規模生産設備のアンケート等からまとめられている。

ここで、射出成形機は電力駆動であるので、示されている工程エネルギー消費量を電力に換算することによって、各成形に要する電力消費量を設定する。ここでは、この文献に示されている射出成形のデータを採用する。(図 3-53)

表 3-17 各素材ペレットの GHG 排出量設定

製品名	単位	GHG 排出量 (kg-CO <sub>2</sub> e)	うち化石資源由来	備考
			(kg-CO <sub>2</sub> e)	
PLA	kg	2.44	0	・NatureWorks 論文[3-30] ・炭素吸収を除外
bioPBS	kg	6.60	0	・ワートルー大学文献[3-34]
ABS	kg	3.52	3.31	・IDEA[3-44]

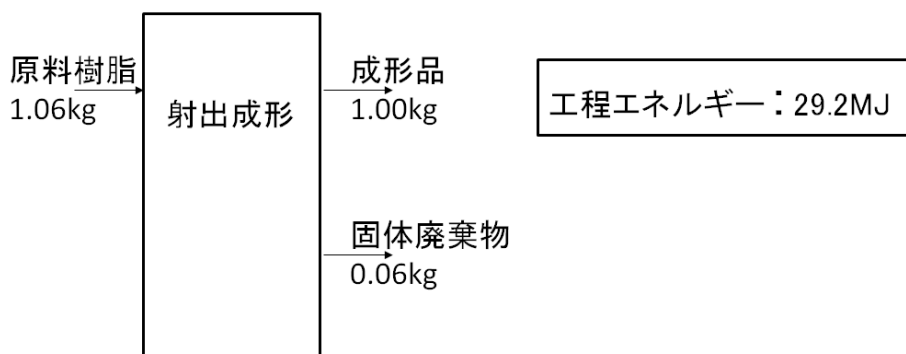


図 3-53 射出成形による部品製造のインベントリデータ



我が国の発電のエネルギー消費量は IDEA を引用すると、「9.6MJ/kWh」であるので、「3.04kWh/kg 製品 (=29.2/9.6)」の電力が消費されると設定できる。日本での公共電力に誘発される GHG 排出量原単位は、IDEA から「0.58 kg-CO<sub>2</sub>e/kWh」を採用する。

なお、射出成型機器メーカーである住友重機械は技術報告(2013年)のなか[3-46]で、油圧式および電動式の成形機の電力消費量を比較し、油圧式の電力消費量が大きいことを示している。PET 素材の射出成形時の電力消費量として、以下を示した。

油圧式) 0.5~1.24kWh/kg 製品      電動式) 0.22 kWh/kg 製品

本報告書では、開発品とベースラインの射出成形時のエネルギー消費は等しいと仮定して分析を進める。現時点で成形条件が最適化されていないが、成形条件(温度、時間等)が類似していることから LCA 全体における成形条件の差異は小さく、使用する成形機に依存する部分のほうが大きいと考え、ベースラインのデータを用いて検証を進めた。

なお、図 3-53 から 6%の製品ロスがあることも、LCA に反映させる。この残渣は、産業廃棄物で不純物が少なく再利用しやすいので、マテリアルリサイクルされると設定する。この値は製品 1 個当たりの使用量の増減を想定したライフサイクル評価に位置付けられる。

### (3) 使用段階

使用段階は、検討対象のシステム境界から除外した。

### (4) 廃棄・リサイクル段階

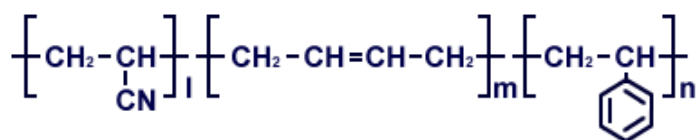
最終段階に相当する廃棄・リサイクルの考え方は以下を基本とする。

#### ① 廃棄工程

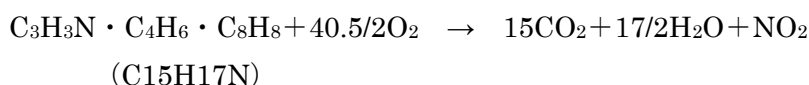
開発品は生分解性の特性を有しているので、廃棄時に燃焼せず、処理される。また、生分解時に排出される CO<sub>2</sub>などは、カーボンニュートラルの観点から計上しない。

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

・ABS 樹脂：ABS 樹脂の化学構造式は以下のように示されている。



燃焼時の CO<sub>2</sub> 排出量は、L=m=n=1、かつ完全燃焼されると仮定し、CO<sub>2</sub> 排出量を以下のように算定する。



この反応式から、「ABS1kg あたり 3.13kg の CO<sub>2</sub>」が排出される。

## ② リサイクル工程

### <マテリアルリサイクル>

使用済みオールバイオマスプラブレンド製品は、開発途上であることを考慮し、マテリアルリサイクルされないと設定する。ただし、参考までに将来のマテリアルリサイクルを期待し、ベースラインと同等のマテリアルリサイクル率（30%）を試算する。

ここで、産業廃棄物系と家電リサイクル工場から排出される再商品化商品とのマテリアルリサイクルプロセスは、家電リサイクルの実態調査[3-21]から、図 3-54 のように設定する。（設定根拠の詳細は、3-3 参照）

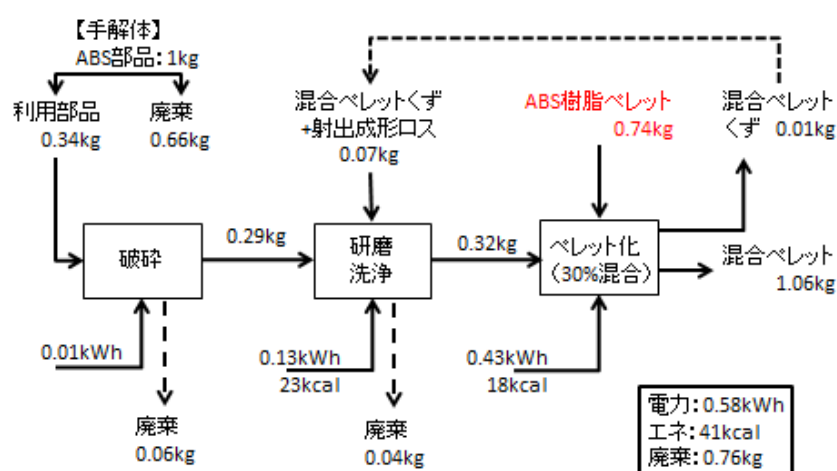


図 3-54 使用済み ABS 部品をリサイクルした再ペレット化のモデル

なお、上記のエネルギー消費量に当たる 41kcal は  $172\text{kJ}=0.2\text{MJ}$  で、 $\text{CO}_2$  換算すると 0.02kg 程度にしか相当せず、システム全体の 1%以下であるので、除外する。（カットオフ）

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

以上から、対象とするシステム全体のマテリアルフローは、図 3-55 のようにモデル化できる。

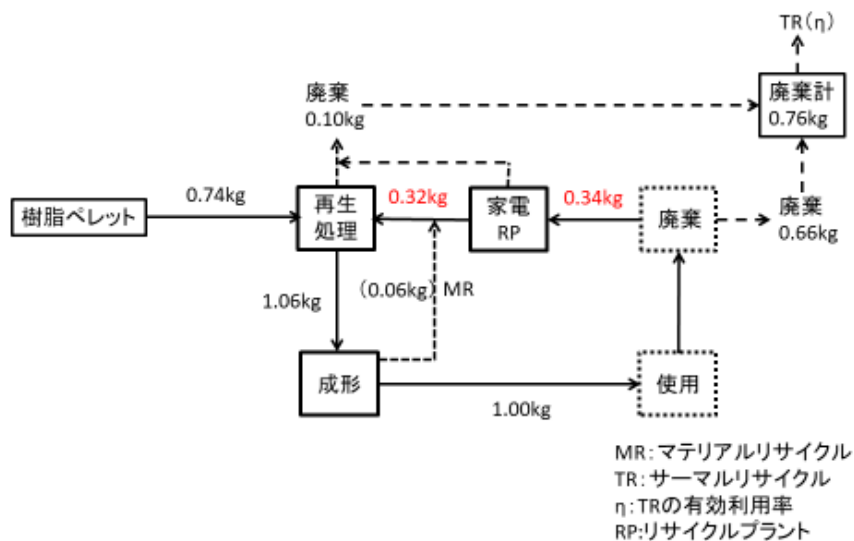


図 3-55 ABS 樹脂製品の製造、リサイクルフロー

<サーマルリサイクル>

プラスチック処理促進協会が 2017 年のプラスチック有効利用状況を表 3-18 のようにまとめている[3-47]。

表 3-18 使用済みプラスチックのリサイクル状況と本検討での取扱 (単位: 万トン)

	プラ処理協 統計(2017)	2020.7 月報告	本検討
MR(マテリアル)	208	—	208
CR(ケミカル)	39	—	—
TR(サーマル)	503	503	503
単純焼却	73	73	73
埋立て	68	—	—
計	891	576	784
MR 率	23%	0%	27%
TR 有効利用率 ( $\eta$ )	—	0.87	0.64

この表で、2020.7 月報告では、マテリアルリサイクルを検討対象としなかったため、MR 量を除外して、TR の有効利用率を「87%」と設定した。

本検討では、マテリアルリサイクルを検討対象と設定しているため、MR 量を加算して、

TRの有効利用率を「64%」と設定する。なお、本検討でのMR率は27%であり、ベースライン設定のMR率(30%)とほぼ一致する。

ABS樹脂の発熱量は、35.3MJ/kg (=8424kcal×4.19) [3-39]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、IDEAを引用し、以下の表3-19を用いる。

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

表 3-19 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 <sub>2</sub> e/L
C重油燃焼	8.10E-02	kg-CO <sub>2</sub> e/MJ

一方、ベースラインとなるABS樹脂の実態として、プラゴミが埋め立てられる場合も想定されるが、埋め立てのGHG排出量は表3-20に示すように[3-44]、燃焼の3.13kgに比べ明らかに小さい。これは埋め立てるケースではGHG排出量が小さいが、比較する「機能」が「プラ部材用途+廃棄物埋め立て(土地利用)」となり、「プラ部材用途」と異なる。そのため、使用済みプラはすべて燃焼され、その中での有効利用率を変数と設定する。上記の条件で、ベースラインの使用済み素材の有効利用率に着目してGHG排出量を試算する。

表 3-20 埋立てのインベントリデータ

	IDEA
GHG排出量 (kg-CO <sub>2</sub> e)/kg	3.63E-02

参考) PLAが完全燃焼されると、以下の化学反応式に基づいて、CO<sub>2</sub>が排出される。



つまり、PLA 1 kgの燃焼に対し、「1.83 kgのCO<sub>2</sub>」が排出される。

しかし、本報告ではPLA燃焼時にはカーボンニュートラルのため、CO<sub>2</sub>が排出されない条件で算定しているため、PLAの燃焼は取り扱わない。

#### (5) 地球温暖化の特性化係数

地球温暖化の特性化係数は、IPCCの第1次報告書から公表され、引き続き報告書で更新されてきた。本報告書では、表3-21[3-48]の右端欄に示す最新のIPCCの第5次報告書で提示され、LCAの各種報告書でも数多く採用されている100年平均値の特性化係数を採用する。

表 3-21 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 <sub>20</sub> )	100年間累積 (GWP <sub>100</sub> )	500年間累積 (GWP <sub>500</sub> )	20年間累積 (GWP <sub>20</sub> )	100年間累積 (GWP <sub>100</sub> )	500年間累積 (GWP <sub>500</sub> )	20年間累積 (GWP <sub>20</sub> )	100年間累積 (GWP <sub>100</sub> )
二酸化炭素	CO <sub>2</sub>	1	1	1	1	1	1	1	1
メタン	CH <sub>4</sub>	56	21	6.5	72	25	7.6	84	28
一酸化二窒素 (亜酸化窒素)	N <sub>2</sub> O	280	310	170	289	298	153	264	265
六フッ化硫黄	SF <sub>6</sub>	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 <sup>※1</sup>	NF <sub>3</sub>	-	-	-	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～」

特に、ABS樹脂ではマテリアルリサイクルの検討が行われているが、現状はサーマルリサイクルに留まることが知られている。

### 3-5-5 LCA 結果 (インベントリ分析)

表 3-22 にはシステム全体の GHG 排出量を、ベースラインのマテリアルリサイクル率を 30%、残渣のサーマルリサイクル有効利用率も考慮して 1kg 製品あたりで比較した。この表には、2019 年度のサーマルリサイクルのみを検討したケース、本開発品がマテリアルリサイクルされる仮想的なケースについても記載しており、この結果を図 3-56 に示した。

表 3-22 各種リサイクルシナリオにおける GHG 排出量

単位: kg-CO<sub>2</sub>e/kg製品

素材	PLA		ABS					備考
MR	なし		なし					
η	なし(生分解)		0.00	0.25	0.50	0.75	1.00	
2019年度報告書 (ABS:TRを検討)	4.35	-	8.81	7.97	7.12	6.27	5.43	
素材	PLA/EuTPI		ABS					
MR	なし		なし					
η	なし(生分解)		η=0.87					
2020.7月報告 (ABS:TRを検討)	4.39	-	5.87					EuTPI: 5% ブレンド
MR	なし	○	○	○	○	○	○	30%再生材利用
η	なし(生分解)		0.00	0.25	0.50	0.75	1.00	
2021.1月報告 (ABS:MR+TR)	4.59	4.18	7.22	6.62	6.01	5.41	4.80	輸送加算

MR: マテリアルリサイクル(30%再生材利用)  
 TR: サーマルリサイクル  
 η: TRの有効利用率

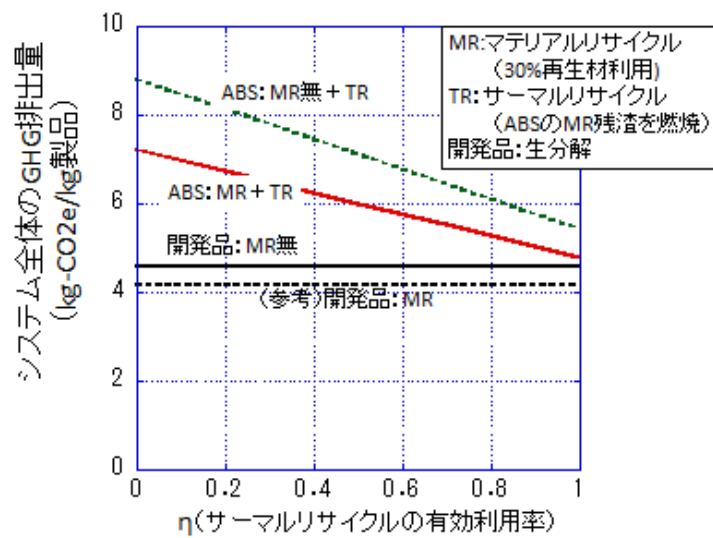


図 3-56 開発品とベースライン（ABS）の各種リサイクル適用による GHG 排出量

その結果、ABS 樹脂がマテリアルリサイクルされた場合には、システム全体の GHG 排出量は削減される。いずれでも、サーマルリサイクルの有効利用率が高まれば、システム全体の GHG 排出量が削減される。バイオプラスチックの GHG 排出量もマテリアルリサイクルとともに、GHG 排出量が削減される。いずれの場合でも、GHG 排出量はベースラインよりも小さい。

ベースラインが PLA に代替されたケースの GHG 削減量を求めるため、その差異を図 3-57 に示す。



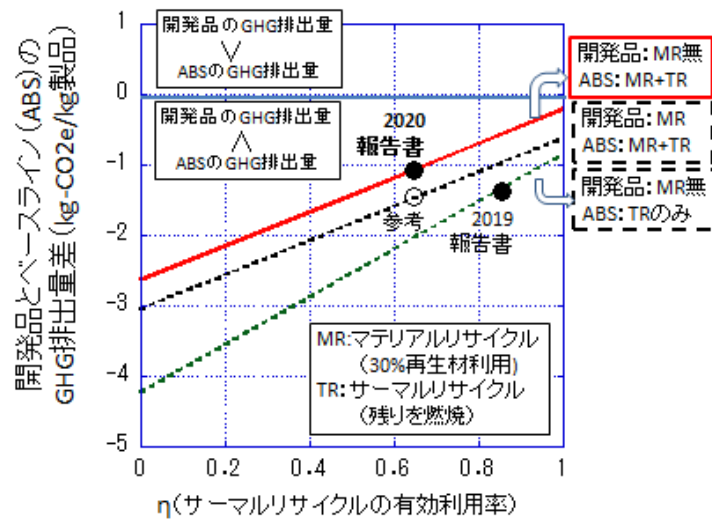


図 3-57 開発品とベースライン (ABS) の GHG 排出量の差異

その結果、開発品のマテリアルリサイクルの有無にかかわらず、GHG 排出量は削減されるが、削減量はサーマルリサイクルの有効利用率に依存する。

本報告書で設定したサーマルリサイクルの有効利用率での削減量は、表 3-23 のように表される。開発品がマテリアルリサイクルされた場合も参考までに示した。

これらの結果、バイオマス製品の GHG 削減効果が確認できた。

表 3-23 サーマルリサイクルの有効利用率を設定したシステム全体の GHG 排出量

単位：kg-CO<sub>2</sub>e/kg 製品

	1)開発品のMR無 2)ABS: TRのみ	1)開発品のMR無 2)ABS: MR+TR	(参考) 1)開発品:MR 2)ABS: MR+TR
TRの有効利用率(-)	0.87	0.64	0.64
(1)開発品	4.59	4.59	4.18
(2)ベースライン (ABS)	5.86	5.67	5.67
削減効果 (1)-(2)	-1.27	-1.08	-1.49

### 3-5-6 LCA 算定結果の討論

前節で算定した GHG 排出削減量は、以下の要因により影響を受けることを示している。

- ・本事業で開発するブレンドプラ製品基材の GHG 排出量  
(PLA の GHG 排出量、EuTPI の GHG 排出量およびブレンド比率)  
(開発品のマテリアルリサイクルの可能性)
- ・ベースラインの使用済み部品の有効利用率設定  
(マテリアルリサイクル比率、サーマルリサイクルの有効利用率)
- ・リサイクルで代替するプロセス  
(サーマルリサイクルの代替製品、ケミカルリサイクルの代替製品)

以下には、分析した LCA 結果をまとめ、考察する。

#### (1) 他の研究との比較

##### <PLA ペレットの GHG 排出量>

三菱 UFJ リサーチ&コンサルタントは、環境省から受託した「平成 31 年度バイオプラスチック導入に向けた調査及びロードマップ作成に係る委託業務報告書」(2020 年 3 月)の中で、表 3-24 のように、バイオプラとベースラインの GHG 排出量を調査し、比較して示している[3-49]。

表 3-24 バイオプラとベースラインの GHG 排出量比較 (例)

バイオマス 樹脂 (素材作物の産地)	代替する 樹脂種	GHG 排出 (kg-CO <sub>2</sub> e/kg-resin)			
		化石資源由来樹脂		バイオマス樹脂	
		(1) 樹脂生産	(2) 焼却	(3) 樹脂生産	(4) 焼却
バイオPET (ブラジル)	PET	1.59 <sup>5)</sup>	2.29	1.79 <sup>20)</sup>	1.83
		削減量 (1) + (2) - (3) - (4) : 0.262			
バイオPE (ブラジル)	HDPE	1.33 <sup>5)</sup>	3.14	1.26 <sup>1)</sup>	0.13
		削減量 : 3.08			
PLA (米国)	PET	1.59 <sup>5)</sup>	2.29	1.80 <sup>21)</sup>	0.00
		削減量 : 2.08			

この表で、PLA の GHG 排出量を、生産まで 1.80kg-CO<sub>2</sub>/kg ペレット、焼却時はカーボンニュートラルのため「0」と設定している。出典が不明であるが、NatureWorks の文献値[3-30] (炭素吸収なし) よりも小さな値を示している。

オランダの環境調査コンサルタントである CE Delft はオランダ環境省から受託した「Biobased Plastics in a Circular Economy (循環経済におけるバイオプラスチック)」(2017 年) の政策提言[3-31]で、PLA を含む各種バイオプラスチックの環境面での評価を取りまとめている。PLA の GHG 排出量の LCA 事例として、炭素吸収を算定した上で、ネットでは約 1.0kg-CO<sub>2</sub>e/kg であることを示している。

また、PLA 製造原料の違いによる GHG 排出量を炭素吸収の条件（ゆりかごから製品）下で、EU の LCA Joint Research Center (JRC) がまとめた文献[3-50]を引用している（表 3-25）

表 3-25 PLA ペレット製造までの原料と GHG 排出量

Climate change LCA results for 1 kg of PLA in cradle-to-gate system

	Corn	Sugar cane	Corn stover
Geographical coverage	USA, Europe	Brazil, Thailand	USA, Europe
Climate change (kg CO <sub>2</sub> -eq per kg PLA)	0.3/0.6-3.2	-0.1-1.0	0.5-1.5

Source: (Joint Research Centre, 2015).

トウモロコシ原料を採用したアメリカの PLA 事例は、NatureWorks の文献[3-30]であるが、大きなばらつきがある。さらにサトウキビ、トウモロコシ茎葉を原料とした PLA についても文献調査し、ばらつきがあるが、概ね PLA1kg 当たり 1kg-CO<sub>2</sub>/kg であることを示している。このばらつきは、炭素吸収の適切な取り扱い、発表元である企業の再生エネルギー利用促進など様々な要素が影響している。

本報告書では、最新の NatureWorks の文献[3-30]を引用したが、将来の原料変更も想定されるので、LCA 分析の今後の課題となる。

<PLA の用途とリサイクル調和性>

本報告書では、電気部品を対象に PLA のマテリアルリサイクルは設定していない。三菱 UFJ リサーチ&コンサルタントは環境省への報告書[3-49]で、PLA のリサイクル調和性の検討の中で、PLA の用途とリサイクル調和性を表 3-26 のように示している。

表 3-26 PLA の用途とリサイクル調和性

主な用途	主な廃棄ルート	リサイクル調和性
容器包装(食品 ／非食品)	一廃、容リ その他プラ	材料リサイクルには適さず。技術的にはケミカルリサイクル。
	産廃、廃プラ	材料リサイクルには適さず、ケミカルリサイクル、または焼却
繊維	一廃、可燃	焼却。施設において熱回収(エネルギーリカバリー)
農業用マルチ	産廃、廃プラ	生分解性により堆肥化。 または、ケミカルリサイクル
電子・電気部品	家電リ、小電リ 産廃、廃プラ	大量使用されれば、選別の上、ケミカルリサイクル。

同社は、PLA は生分解性であり、熱変形開始温度が低く、材料リサイクルの障害が指摘されるので、材料リサイクルには適さず、使用用途によってケミカルリサイクル、生分解または焼却されると設定している。

この報告も踏まえながら、PLA のリサイクルの方向性もさらに検討すべきである。

### <GHG 排出の要因>

本報告書では、エネルギー起因の GHG とその他の GHG を検討対象と設定している。しかし、成長した植物を原料とする PLA では「土地利用の変化」、「植物成長のための水消費」などに誘発される GHG 排出は考慮していない。

先に示した CE Delft の政策提言（2017 年）[3-31]では、図 3-58 のようにミルクボトルを LCA 対象製品として設定し、PLA の評価すべき項目を示している。

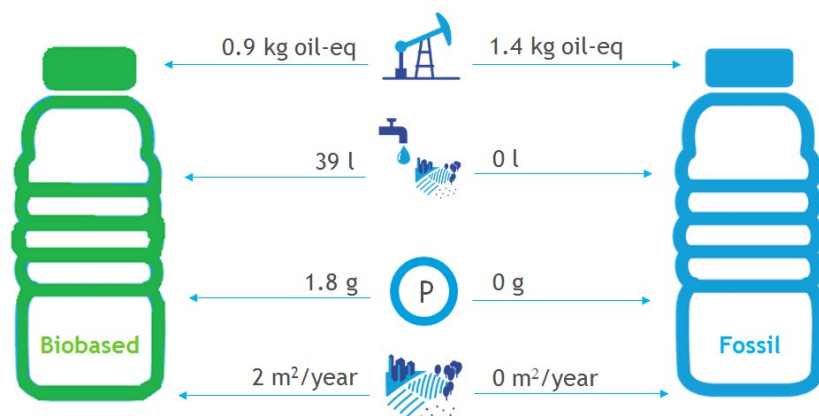


図 3-58 ミルクボトルを対象にした LCA 事例（バイオ：PLA と化石系：PET の比較）

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

バイオ PE の分析結果では、土地利用による炭素吸収も検討されている。

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

### (2) 感度点検

ISO14040 で規定される LCA の手順としての解釈の段階では、結果に大きな影響を及ぼす変数に着目し、どの程度の影響があるのかを点検する。以下では、2つの要因に着目した感度点検を検討する。

#### <家電リサイクルの再生材製造>

本報告書では、ベースラインのマテリアルリサイクルを 30%と設定し、残りは燃焼され、その一部が有効利用されると設定している。この再生材の比率 30%は、3-3-4 で示したように家電リサイクルの入出力の実態（2018 年頃）に基づいて設定している。

ここで、家電リサイクル工場での廃プラ破碎時の歩留まりは、図 3-29 に示したように、PET ボトルからのマテリアルリサイクルで期待されている 86%と設定した。以下には、この歩留まりの意味を検討する。

図 3-59 には、破碎の歩留まりと、使用済み部品のフローとの関係を示す。再生材比率が 30%一定の条件で破碎歩留まりが高まれば、マテリアルリサイクルされる部品量は低下す

る。LCA 分析での歩留まりは 86%と設定したので、使用済み部品 1kg のうち 0.34kg が再生され、新規材の投入分を含め残りの 0.76kg が燃焼される。本報告書では燃焼エネルギーの 64%が有効利用され、重油と同等のエネルギー分が控除される。

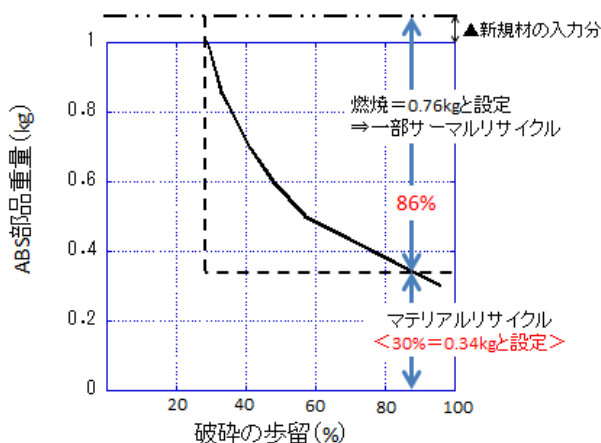
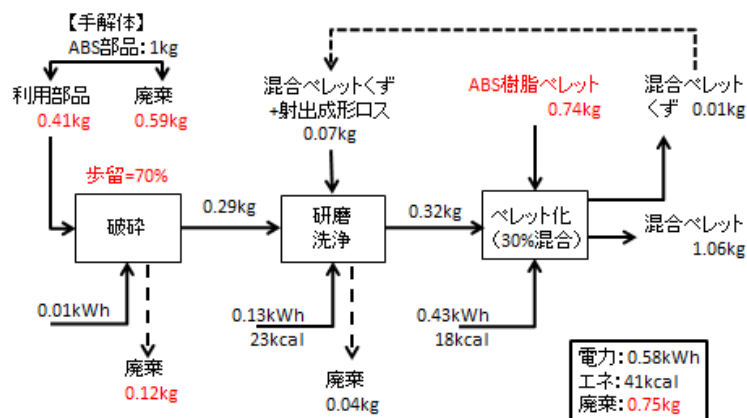


図 3-59 使用済み部品のリサイクルと破碎工程での歩留まりの関係

一方、環境省モデル（図 3-29：システム境界は再生樹脂の製造まで）[3-20]では、家電製品から ABS は 29%が材料リサイクルされ、69%は廃棄燃焼される。このデータを参考に家電リサイクル工場での材料・エネルギーフローを図 3-60 に作成した。



各プロセスの歩留、エネルギー消費から作成

図 3-60 使用済み ABS 部品をリサイクルした再ペレット化のモデル  
(環境省 2018 年に基づく)

図 3-60 の材料フローは、再生材使用率が 30%の条件下で図 3-59 の破碎歩留まり

が70%のケースに相当し、当然、再生材のペレット化までの電力消費量やABSの廃棄量は図3-29の歩留まり86%と等しい。(四捨五入による誤差有り)そのため、破碎時の歩留まりに依存せず、ベースラインシステム全体のGHG排出量は図3-56と等しい。

そのため、再生材の材料リサイクル率が一義的に設定されれば、システム全体のGHG排出量は一定となるので、破碎の歩留まりは図3-56と一致し、感度依存性はない。

そのため、再生材の材料リサイクル率が、感度分析の対象となる。

<材料リサイクル率>

本報告書では、家電製品由来のABSの材料リサイクル率が30%の条件下でシステム全体のGHG排出量を算定した。以下には、感度点検として、材料リサイクル率が20%および40%の条件でシステム全体のGHG排出量を試算する。

その結果を機能単位で設定した30%と共に表3-27に示すとともに、図示する。(図3-61)

表3-27 ベースラインの材料リサイクルによるシステム全体のGHG排出量の変化

単位: kg-CO<sub>2</sub>e/kg製品

素材	PLA/EuTPI	ABS					備考
MR/TR なし	4.58	8.81					
MR	なし	○	○	○	○	○	
TR (有効利用)	なし(生分解)	0.00	0.25	0.50	0.75	1.00	
MR40%	4.59	6.47	5.96	5.45	4.94	4.43	輸送等加算
MR30%	4.59	7.22	6.62	6.01	5.41	4.80	輸送等加算
MR20%	4.59	7.91	7.23	6.54	5.86	5.17	輸送等加算

MR: 材料リサイクル  
TR: サーマルリサイクル  
η: TRの有効利用率



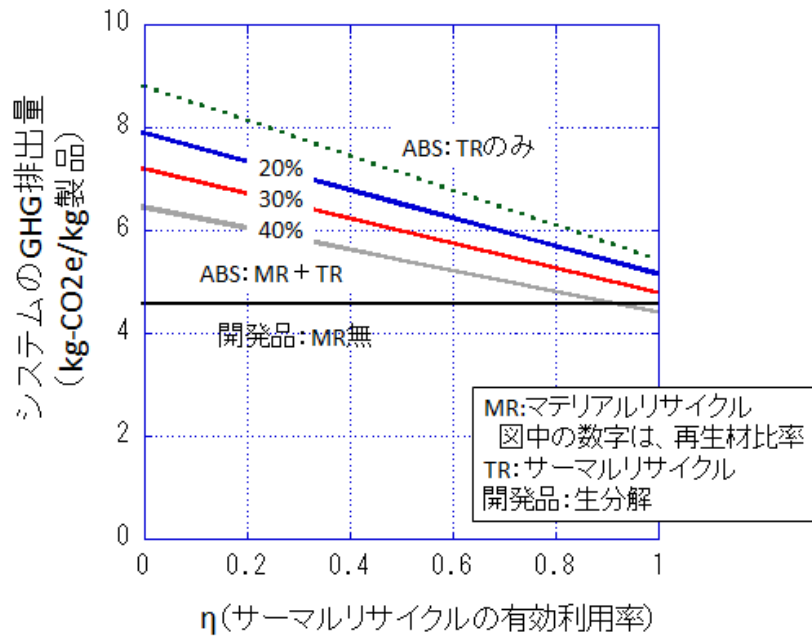


図 3-61 ベースラインの材料リサイクルによる GHG 排出量の変化

この図から、材料リサイクル時の再生材利用が、現状の 30%から±10%変動したケースでも、開発品の GHG 排出量が小さいことが分かり、結論に大きな影響を及ぼさない。

開発品とベースラインの材料リサイクルによる GHG 削減量を図 3-62 に示す。この図から、開発品の GHG 排出量が小さいことが確認できる。

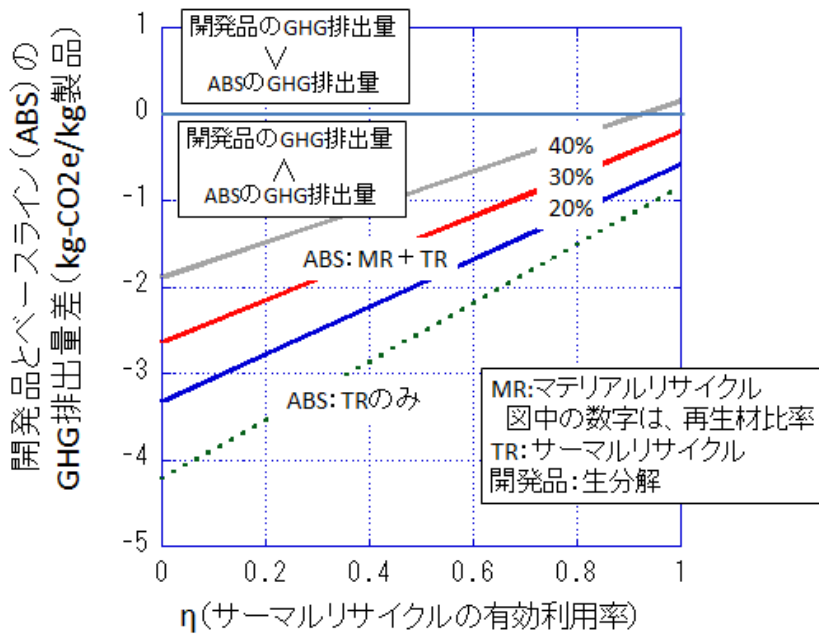


図 3-62 開発品とベースラインの材料リサイクルによる GHG 排出量の差異

### (3) 限界

この感度点検のためのモデルでは、再生材の割合による物性変化を考慮しておらず、図 3-63 のような物性変化の事例（△再生材による破断伸び低下）も報告されている[3-51]。この図から、結晶性などで違いのある PP と ABS のどちらでも同様な結果が得られていることから、高分子の種類によらず、バージンと再生品の混合比が破断に関する物性が左右されているので、本分析の限界である。

開発品のマテリアルリサイクル適用に関しても、物性の確認がされていないので、LCA 分析の限界である。

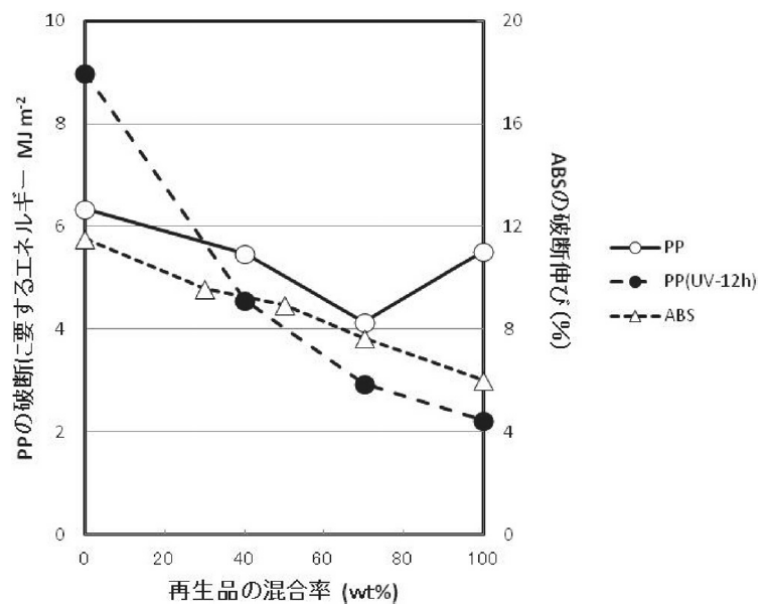


図 3-63 再生材の混合率と ABS の破断伸びの関係[3-51]

また、再生 ABS 粉砕品や再生樹脂は図 3-64 のように単独で販売されている市場がある[3-52,53]。これらは、3-3-1 で示した自動車に利用された ABS 樹脂から再生されているケースが多いと推測される。さらに、樹脂原料が、本報告書で検討対象とした家電リサイクル工場から利用されたり、供給されているケースも想定される。これら再生品のマテリアルフローは把握できなかったため、本報告書で実施した LCA の限界であり、今後の検討課題である。

### ABSナチュラル粉碎

発生量：月/10t

自動車部品



### ABSペレット (グレー)



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

名称:ABS樹脂(ABS樹脂)

荷姿:ペレット状、25k紙袋入り

単位:500k単位

成形:射出成形、押出成形、中空成形、真空成形

用途:電子機器、家電機器、文房具、自動車部品

商品コード：2122061

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

販売価格(税抜)：150円

図 3-64 再生 ABS 粉碎品、再生 ABS 樹脂の紹介事例[3-52,53]

### 3-5-7 LCA のまとめ

開発品である「EuTPI を一部原料として用いたバイオマスプラブレンド製品」およびベースラインと比較した削減量を、LCA 手法を用いて算定した。特に、ベースラインのマテリアルリサイクルとして再生 ABS 樹脂の混合率を、実態調査から 30%と設定し、下記を機能単位と設定した。

対象とする環境カテゴリ：地球温暖化

機能：10 年以上の耐用性、衝撃性などが ABS 樹脂と同等以上

- ・製品：1kg 相当の家電部品で射出成形品
- ・ベースラインのマテリアルリサイクル率：30%
- ・開発品のマテリアルリサイクル率：開発段階にあるので、マテリアルリサイクルはない。

家電リサイクル工場での再生樹脂製造、再生材利用による新規材の投入削減、残渣の燃焼とサーマルリサイクルの有効利用率などを考慮し、上記の機能単位に基づくシステム全体の GHG 排出量を算定した。

その結果、開発品はベースラインに比べ、GHG 削減効果がある。

なお、基材の候補材であるバイオ PBS の GHG 排出量は文献調査の結果、ベースラインよりも大きいので、GHG 削減効果はないと推察された。

参考までに、開発品がマテリアルリサイクルされた場合には、GHG 削減効果は小さくなる。また、ベースラインの再生材利用を±10%変動させた感度点検の結果、再生材の利用促進によって GHG 削減効果は小さくなるが、開発品の GHG 削減効果が認められた。しかし、再生材の利用による物性低下は検討されていないので、本分析の限界である。さらに、主に使用済み自動車から排出・再生される ABS 樹脂のフローは把握できていない。

今後の課題は、以下のとおりである。

- ・開発品のマテリアルリサイクルの可能性を把握した GHG 削減効果の定量化
- ・エネルギー起因以外の GHG 排出や水消費などの環境フットプリントの検討
- ・実際の加工時のエネルギー消費を含めたデータの高精度化させた LCA の実施
- ・マテリアルリサイクル以外のリサイクルの代替プロセスの検討
- ・日本のプラスチックリサイクル状況を反映した LCA の実施  
(家電産業以外のプラスチックフローの把握)

### 3-6 まとめ

オールバイオマスプラ製品の CO<sub>2</sub>削減量について LCA 手法を用いて評価した。

2019 年度には、PLA の文献調査および GHG 排出量をシナリオ別に試算し、ベースラインとなる ABS 樹脂のサーマルリサイクル時の有効利用率に着目して、対象とするシステム全体の GHG 排出量を試算した。

2020 年度には、昨年度実施した PLA の GHG 排出量の精査、各種バイオマス樹脂の GHG 排出量調査、EuTPI ブレンド製品の LCA、ベースラインのマテリアルリサイクルも考慮した対象システムの GHG 排出量に及ぼす影響を検討した。

その結果、以下の成果が得られた。

- (1) バイオプラスチックの GHG 排出量は炭素吸収を含む場合が多いので、設定したシステム境界に適したデータを選定することが必要である。
- (2) 基材候補であるバイオ PBS の GHG 排出量は、文献調査の結果 PLA のそれより大きい。
- (3) 中国から原料を輸入する EuTPI を PLA にブレンドしたバイオマス製品の GHG 排出量を把握した。
- (4) ベースラインの ABS 樹脂が、家電リサイクル法に基づいて 30%の再生樹脂がマテリアルリサイクルされ、残りがサーマルリサイクルされた条件で機能単位を設定した結果、PLA/EuTPI ブレンド製品の GHG 排出量はベースラインよりも小さく、CO<sub>2</sub>削減能力が大きい。

今後、以下を明確にしていくことが必要である。

- ・開発品のマテリアルリサイクルの可能性を把握した GHG 削減効果の定量化
- ・エネルギー起因以外の GHG 排出や水消費などの環境フットプリントの検討
- ・実際の加工時のエネルギー消費を含めたデータの高精度化させた LCA の実施
- ・マテリアルリサイクル以外のリサイクルの代替プロセスの検討
- ・日本のプラスチックリサイクル状況を反映した LCA の実施  
(家電産業以外のプラスチックフローの把握)

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

## 参考文献

- [1-1] 日本バイオプラスチック協会編、“バイオプラスチック材料のすべて”、日刊工業新聞社 (2008).
- [1-2] T. Iwata, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 3210 (2015).
- [1-3] 宇山 浩、日本ゴム協会誌、**86**, 161 (2013).
- [1-4] 澤口孝志編、“プラスチックの資源循環に向けたグリーンケミストリーの要素技術”、シーエムシー出版 (2019).
- [1-5] 武野真也、中澤慶久、宇山 浩、バイオプラジャーナル、**55**, 18-21 (2014).
- [1-6] 中澤慶久、宇山 浩、テクノネット、7-10 (July) (2015).
- [1-7] 武野真也、中澤慶久、宇山 浩、バイオプラジャーナル、**55**, 18 (2014).
- [1-8] 武野真也、鈴木伸昭、中澤慶久、バイオベースマテリアルの開発と市場、シーエムシー・リサーチ編 (2015), 101.
- [1-9] 宇山 浩、中澤慶久、高分子、**64**, 776-780 (2015).
- [1-10] 特開 2016-160407
- [1-11] 特開 2017-171845
- [1-12] 特開 2017-218552
- [2-1] 詹茂盛、成澤郁夫、日本ゴム協会誌、**68**(3), 143-155 (1995).
- [2-2] 前田 修一ら、高分子論文集、**63**(2), 103-112 (2006).
- [2-3] 眞 田隆ら、住友化学、2003- II pp.42-54.
- [3-1] 大阪大学：令和元年度環境省委託業務 令和元年度<脱炭素社会を支えるプラスチック等資源循環システム構築実証事業> (オールバイオマスプラからなる耐衝撃性樹脂の開発と用途展開) 委託業務成果報告書、2019年3月
- [3-2] 日本 ABS 工業会：<https://www.chem-t.com/lonk/data/abs/> より入手
- [3-3] 日本自動車工業会：日本の自動車工業 2020 年版、(2020)  
<http://www.jama.or.jp/lib/publish/> より入手
- [3-4] トヨタ自動車：<http://www.toyota.co.jp/jpn/> より入手
- [3-5] 三菱東京 UFJ 銀行：産業レポートー化学業界の現状と展望ー(2016)
- [3-6] 例えば、三井物産戦略研究所：世界で変革期を迎えたプラスチック資源循環ー再生材需要の拡大から見る動向と課題ー (2020.6 月)
- [3-7] 家電製品協会：平成 16 年度版家電リサイクル年次報告書(2005)
- [3-8] 森田正明：電機/電子材料におけるリサイクル、電学誌 **113**(1)、p35 (1993)
- [3-9] プラスチック処理促進協会：家電リサイクルの最新動向 (2009)
- [3-10] 家電製品協会：調査資料(200?)
- [3-11] 家電製品協会：家電リサイクル年次報告書 平成 29 年度版 (2018)
- [3-12] 伊坪、田原、成田：LCA 概論、産業環境管理協会(2007)



- [3-13] 松野泰也 他：日本エネルギー学会誌 75(1996) 1050
- [3-14] 家電製品協会：家電リサイクル年次報告書 令和 2 年度版 (2020)
- [3-15] 三菱電機：<http://www.mitsubishielectric.co.jp/> より入手
- [3-16] パナソニック：<http://www.panasonic.com/jp/> より入手
- [3-17] 日立製作所：<http://www.hitachi.co.jp/> より入手
- [3-18] 富士通：パソコン筐体用 ABS 樹脂のリサイクル技術(2003)  
<http://www.fujitsu.com/jp/> より入手
- [3-19] 環境省：低炭素型 3R 技術・システムの社会実装に向けた素材別リサイクル戦略マップ検討会資料、平成 28 年 3 月
- [3-21] 産業環境管理協会：平成 17 年度成果報告書「製品等ライフサイクル二酸化炭素排出評価実証等技術開発—環境技術開発の効率的展開を目指した評価手法の開発—」・静脈系プロセスに係る環境影響評価手法の開発成果報告書、平成 18 年 3 月、(独) 新エネルギー・産業技術総合開発機構
- [3-22] 環境省：バイオプラスチック導入ロードマップ検討会 (第 3 回) 資料、2020.11 月
- [3-23] 環境省他：プラスチック資源循環戦略 (2019)
- [3-24] 欧州バイオプラスチック協会，“Bioplastic Market Development Update 2019”，  
[https://www.european-bioplastics.org/wp-content/uploads/2019/11/Report\\_Bioplastics-Market-Data\\_2019\\_short\\_version.pdf](https://www.european-bioplastics.org/wp-content/uploads/2019/11/Report_Bioplastics-Market-Data_2019_short_version.pdf)
- [3-25] 日本バイオプラスチック協会：バイオプラスチック導入ロードマップ検討会 (第 3 回) 資料、2020.11 月
- [3-26] 東レ：日刊工業新聞  
[https://www.nikkakyo.org/upload\\_files/global\\_warming/clca/jirei/clca\\_polyester\\_from\\_bio.pdf](https://www.nikkakyo.org/upload_files/global_warming/clca/jirei/clca_polyester_from_bio.pdf)
- [3-27] 仙波、稲葉ほか：Greenhouse gas emissions of 100% bio-derived polyethylene terephthalate on its life cycle compared with petroleum-derived polyethylene terephthalate Journal of Cleaner Production 195,932 (2018)
- [3-28] コカコーラ：<http://www.cocacola.jp> より入手
- [3-29] サントリー：<http://www.suntory.co.jp/> より入手
- [3-30] Erwin T.H. Vink, Steve Davies：Life Cycle Inventory and Impact Assessment Data for 2014 Ingeo Polylactide Production, VOL. 11 NO. 3, (JUNE 2015). INDUSTRIAL BIOTECHNOLOGY
- [3-31] CE Delft：Biobased Plastics in a Circular Economy、(2017)
- [3-32] ユニチカ：<https://www.unitika.co.jp/terramac/how/> より入手
- [3-33] リコー：<http://www.ricoh.co.jp/> より入手
- [3-34] Moussa H.I., Young S.B.: Polybutylene succinate Life cycle assessment variations and variables, Conference of American Institute of Chemical Engineers Annual meeting

(2012)

- [3-35] 昭和電工：<http://www.skd.co.jp> より入手
- [3-36] 尾崎憲治：生分解性プラスチックの現状と今後の課題、繊維工学 53,412(2000)
- [3-37] 三菱ケミカル：<http://www.m-chemical.co.jp> より入手
- [3-38] プラスチック・ジャパン：<https://plastics-japan.com/archives/254> より入手
- [3-39] 三方信行ほか：廃プラスチック熱分解特性の研究、新日鉄技報 360 号 p38、(1996)
- [3-40] 日立造船：H22 環境省委託事業 H22 年度 CDM/JI 事業調査報告書 P22-23 (2010)
- [3-41] 呉敏ら、「林業科学研究」 27(2) P270-276 (2014)
- [3-42] 朱文学ら、「2005 年全国農産品加工・食品と包装工学学術検討会論文集」 P66(2005)
- [3-43] 日立造船：特開 2017-57298 出願人：日立造船(2017)
- [3-44] 産業技術総合研究所：IDEA データベース
- [3-45] プラスチック処理促進協会：樹脂加工におけるインベントリデータ調査委報告書<更新版>第 2 版、2011 年 12 月
- [3-46] 水原弾：住友重機械技報 183,1, (Dec.2013)
- [3-47] プラスチック処理促進協会：プラスチックリサイクルの基礎知識 2018  
<http://www.pwmi.or.jp/>
- [3-48] 環境省編：IPCC Report Communicator(2018)
- [3-49] 三菱 UFJ リサーチ&コンサルタント：平成 31 年度バイオプラスチック導入に向けた調査及びロードマップ作成に係る委託業務報告書（環境省委託）（2020）
- [3-50] JRC（Joint Research Centre, EU）：Environmental Sustainability Assessment of Bioeconomy Products and Processes – Progress Report 1 - Version 4（2015）European Union.
- [3-51] 高取永一：プラスチックのマテリアルリサイクルと再生プラスチックの物性、日本ゴム協会誌、87,441（2014）
- [3-52] 三木樹脂工業：<http://www.mikijyushi.com> より入手
- [3-53] 弘英産業：<http://www.koei-ltd.co.jp> より入手