

Title	Enhancing the role of poly(lactic acid) in the circular economy: from chain extending polymerization to identification of a degrading microorganism
Author(s)	Kawashima, Nobuyuki
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/89564">https://doi.org/10.18910/89564</a>
rights	Reproduced with permission from Springer Nature
Note	

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

論文内容の要旨

氏名 (川島信之)

論文題名

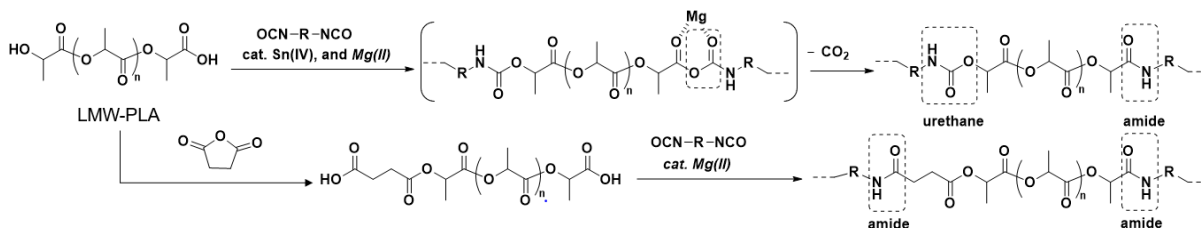
Enhancing the role of poly(lactic acid) in the circular economy: from chain extending polymerization to identification of a degrading microorganism  
 (サーキュラーエコノミーにおけるポリ乳酸の役割の向上：鎖延長による高分子化から生分解性を有する微生物の同定まで)

論文内容の要旨

本博士論文では、バイオプラスチックを代表するポリ乳酸 (PLA) の新規な役割の発掘や強化を目的として、これまでのラクチド法や直接重合法に代わる鎖延長法によるPLAの新規合成法と、PLAを分解する新規な菌をコンポストから単離・同定する研究を中心に行った。

第二章では、ヒドロキシ末端とカルボン酸末端を接続するための鎖延長剤としてジイソシアネートを使用して、比較的容易に得られる低分子量PLAから高分子量PLAを合成するシンプルで効率的な鎖延長法に成功した。イソシアナートとカルボキシル基の反応は通常は遅い。イソシアネートとヒドロキシ基の反応によって生成されるウレタン結合は、イソシアナートとカルボキシル基の反応によって生成されるアミド結合よりも比較的熱安定性が低い。これらの解決のために低分子量PLAのヒドロキシ末端をカルボン酸末端に変換してアミド結合に転換することにより、熱劣化に対してより耐久性のあるPLAを得ることができた (Scheme 1)。この方法は、PLAブロックコポリマーの合成などのポリマーデザインや、使用後に低分子量化したPLAから分子量を復元するためのメカニカルリサイクルまたはリペアに適用することができる。

Scheme 1. ジイソシアネートによるPLAの鎖延長反応



第三章では、家畜の糞を成分とするコンポストを使ったPLA分解菌の単離・同定を行った。これにより、PLA分解菌として、放線菌の一種である *Nocardiopsis chromatogenes* を初めて単離・同定することに成功した (Figure 1)。この研究では、PLAの分解菌を単離するために、加水分解によるポリ乳酸の分解を排除するアプローチをとった。具体的には、さまざまな種類の家畜の糞に由来する堆肥は、タンパク質分解とともに高温化し、アンモニア生成によりポリ乳酸の加水分解を促進する可能性があるため、スクリーニングにおいて 37 °C 未満に制御した。その結果、非酵素的分解が回避された。今後の研究では、PLA分解に関与する酵素を明らかにして、分解メカニズムを解明し、使用後のPLA製品の効率的な処理システムの作成と設計につながることを期待される。

第四章では、社会実装を念頭に置いて、PLA製食器を食品残渣とともにパイロットスケールでコンポスト化試験を行った。その結果、PLAの有無がプロセスに影響を与えないこと、得られたコンポストは高品質で安全であり、植物の成長に悪影響を及ぼさないことも示された。このような包括的なパイロット規模のコンポスト化試験は、使用後の生分解性製品と一緒に有機廃棄物を処理して、廃棄物を堆肥という付加価値品に転換するという社会システムの設計に役立つ。そして、第五章では、PLAの事業開発の経験からの学びにより、原材料から廃棄物管理までを考慮したバリューチェーン全体での独自の循環経済モデルがデザインできた。

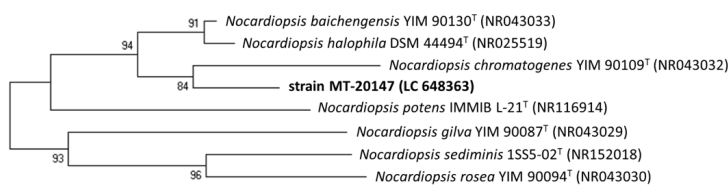


Figure 1. 単離したMT-20147の系統樹

本論文では、環境と資源転換に貢献する新たな材料開発や社会システム構築につながるPLAの新規な鎖延長合成法や分解菌の単離・同定を含む包括的な成果が得られた。

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

		氏 名 ( 川 島 信 之 )	
		(職)	氏 名
論文審査担当者	主 査	教授	山口浩靖
	副 査	教授	橋爪章仁
	副 査	教授	宇山 浩 (工学研究科)
	副 査	特任教授	原田 明 (産業科学研究所)

## 論文審査の結果の要旨

バイオプラスチックを代表するポリ乳酸 (PLA) は、長年にわたり合成法や分解性の研究が行われてきている。PLA は主に乳酸の二量体ラクチドの開環重合反応により合成されてきた。乳酸を直接重合すると逆反応が起こるが、共沸脱水反応や固相重合を組み合わせることで高分子量化が実現できるようになった。直接重合により効率的に合成できる低分子量 PLA (LMW-PLA) を鎖延長反応 (CER 法) により高分子量化 PLA (HMW-PLA) を得る研究も行われているが、分子量の増大のみを狙った研究が多かった。本研究では、末端官能基の反応制御と化学変換に基づく新たな CER 法を開発した。PLA の分解メカニズムは、化学的分解 (加水分解) と生物化学的分解 (微生物や酵素) から成り立っている。多くの研究は高温状態のコンポストを使っており、両分解過程が関与していると思われる。本研究ではスクリーニング温度を制御することにより、PLA を効率良く分解する微生物の単離を試みた。さらに、社会実装を念頭に置いて、パイロットスケールでの PLA 製品のコンポスト分解試験を行い、最終的に、PLA の事業開発からの学びにより、プラスチックにとってのサーキュラーエコノミー (CE) モデルのデザインを目指した。具体的には下記のとおりである。

**CER 法による PLA の高分子量化:** LMW-PLA のヒドロキシ末端とカルボン酸末端を結合するための鎖延長剤としてジイソシアネートを使用した新規 CER 法を検討した。イソシアネートはヒドロキシ基との反応によりウレタン結合を形成できるが、カルボン酸との反応によるアミド化反応は遅い。そのため、PLA 末端のヒドロキシ基への変換、またはカルボン酸と反応可能な鎖延長剤が併用されてきたが、副反応やプロセスの複雑化などの課題がある。さらに、ウレタン結合はアミド結合よりも熱安定性に劣るという本質的な課題もある。本研究では、Mg 触媒によりイソシアネートとカルボン酸末端の反応からアミド結合形成を加速し、LMW-PLA のヒドロキシ末端を無水コハク酸によりカルボン酸に変換して両末端をアミド結合にすることより、熱劣化に対してより耐久性のある PLA を得ることができるシンプルで効率的な CER 法を構築することに成功した。本法により得た PLA は開環重合法により合成された PLA と同等の基本物性や生分解性を有していることがわかった。

**スクリーニング温度制御による PLA 分解菌の単離・同定:** さまざまな種類の家畜の糞に由来するコンポストは、タンパク質分解とともに高温化し、アンモニア生成によりポリ乳酸の加水分解を促進する可能性がある。この非酵素的分解を回避するために、スクリーニングにおいて 37 °C 未満に制御した。続いて、PLA 分解菌の単離を行い、フィルム表面の分解痕跡などから、放線菌の特徴が観察された。さらに、遺伝子解析による類似性 (99.2%) と系統樹解析から、PLA 分解菌として、放線菌の一種である *Nocardopsis chromatogenes* の単離・同定に成功した。

**PLA 製品のパイロットスケールでのコンポスト化試験:** コンポスト化試験の結果、PLA の有無がプロセスに影響を与えないこと、得られたコンポストは高品質で安全であり、植物の成長に悪影響を及ぼさないことがわかった。このような総合的な試験は、使用後の生分解性製品と一緒に有機廃棄物を処理して、廃棄物を付加価値品である堆肥に転換する社会システムの設計に役立つ。

**プラスチックの CE モデル:** PLA 事業開発からの学びにより、プラスチックにおいて、原材料から廃棄物管理までのバリューチェーン全体での独自の循環経済モデルをデザインできた。

CE を目指す上で PLA の役割を強化するために、本研究で取り組んだ CER 法による PLA の新規合成法は、PLA ブロックコポリマーの合成などのポリマーデザインや、使用後に低分子量化した PLA から分子量を復元するためのリサイクルまたはリペアにも適用することができると考えられる。また PLA 分解菌の研究成果は、分解に関与する酵素を明らかにして、分解メカニズムを解明し、使用後の PLA 製品の効率的な処理システムの設計に繋がることを期待される。川島氏の研究成果は基礎のみならず実社会において SDGs を達成させるために必要となる概念や技術として重要である。よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として十分価値あるものと認める。