

バイオベースプラスチックの最近の進歩



岩田忠久

東京大学大学院農学生命科学研究科生物材料科学専攻
 [113-8657] 東京都文京区弥生1-1-1
 教授, 博士(農学).
 専門は高分子材料学, 環境循環型高分子.
 atiwwata@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp

www.fp.a.u-tokyo.ac.jp/lab/polymer/

1. はじめに

石油合成プラスチックは、人類の発展に最も大きく貢献している素材と言っても過言ではない。これからも必要不可欠な素材であるが、環境保全、持続可能なプラスチック原料の供給、さらなる優れた性能を有する素材の開発の観点から、生分解性プラスチックとバイオベースプラスチックに関する基礎および応用研究が世界各国で進められている(図1)。わが国は開発当初より、常にその先端を走っており、多くの成果を世界に向けて発信している。本稿では、さまざまな観点から開発が進められているバイオベースプラスチックに焦点を当て、わが国のアカデミアの最先端研究を中心に、今後の展望を含め紹介する。



図1 バイオプラスチック (バイオベースプラスチックと生分解性プラスチック) の循環図

2. 生分解性からバイオベースへ

1980年代、環境にやさしいプラスチックと言えば、生分解性プラスチックのことを指していた。その代表格は、ポリ乳酸、微生物産生ポリエステル、ポリブチレンサクシネート、ポリカプロラク톤などであった。生分解性プラスチックは、生分解するという機能に大

きな意味があることから、原料が石油であるか、バイオマスであるかは問題ではない。生分解性プラスチックは、自然環境中で使用される分野(農業水産用資材、土木・建設用資材、野外レジャー用品など)や分別・回収によりリサイクルすることができない有機廃棄物のコンポスト化に有用な分野(食品包装用資材、衛生用品、日用品・雑貨類など)で利用されている。最近、ヨーロッパ(とくに、イタリア)を中心に、使い捨てのごみ袋に対し、たい肥化できる素材以外の使用を禁じる法律が施行され、おもにフィルム分野で生分解性プラスチックの需要が高まっている。

2001年頃からポリ乳酸が市場に本格的に供給され、フィルム用途以外にもさまざまな分野で利用されるようになった。しかしその利用用途には、生分解性だけではなく、高耐熱性、高強度、耐衝撃性、長期安定性など、従来の石油合成プラスチックに求められる性能、あるいはそれ以上の性能を期待され、ポリ乳酸だけではすべての分野の性能を網羅することは不可能となった。石油合成プラスチックには、結晶性を有するものだけでもポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、ポリエチレンテレフタレート(PET)などが存在し、それぞれの特徴を活かして、さまざまな分野で利用されている。したがって、バイオベースプラスチックにもポリ乳酸だけではなく、多様な目的に合った性能を有するものが求められるようになった。

3. 開発すべきバイオベースプラスチック

バイオベースプラスチックとは、「再生産可能なバイオマスを原料として生産されるプラスチック」のことである。現在、バイオベースプラスチックは、次の三つの方向性で研究開発が進められている。

- ①石油合成プラスチックのバイオベース化
- ②生分解性バイオベースプラスチックの高性能化
- ③新規なバイオベースプラスチックの創製

現在、バイオベースプラスチックの原料として利用されているのはおもに、トウモロコシやサトウキビなどから取り出されるデンプンが中心である。しかし今後は、木材成分でありさまざまな糖から構成されるセ

ルコースやヘミセルコース、構造が複雑で単離・精製は難しいが、芳香族化合物から構成されるリグニンの利用を積極的に検討しなければならない¹⁾。

3.1 石油合成プラスチックのバイオベース化

グルコースからバイオエタノールを経て製造されるバイオポリエチレンは、すでにブラジルのプラステム社により本格的に供給が行われ、シャンプーの詰め替え容器や有料レジ袋などへの利用が行われている。またPETも、バイオ由来のエチレングリコールを利用し、バイオPET30 (バイオマス度 = 30%、詳細は後述) として飲料メーカーでの利用が始まっている。これらのバイオベースプラスチックは、石油合成プラスチックと全く同じ構造をもっているため、既存の成型加工設備や技術あるいは添加剤などがそのまま利用できることから、今後ますます石油合成プラスチックのバイオベース化は進むと考えられる。

PETに着目すると、群馬大学の橘らは、非可食系バイオマスから生産されているフルフラールからテレフタル酸の合成に成功している (図2)²⁾。PETがバイオマスから完全合成され、ボトルや繊維として利用される日も近いと思われるが、バイオPET100が普及するか否かは最終的には製造コストによるとと思われる。

最近、京都工芸繊維大学の小田らにより、PET分解菌の単離が報告された³⁾。現在、環境中に流出するマイクロプラスチックが大きな問題となっているが、未然に酵素により分解させられれば、環境汚染を防止する大きな役割を果たせると期待される。

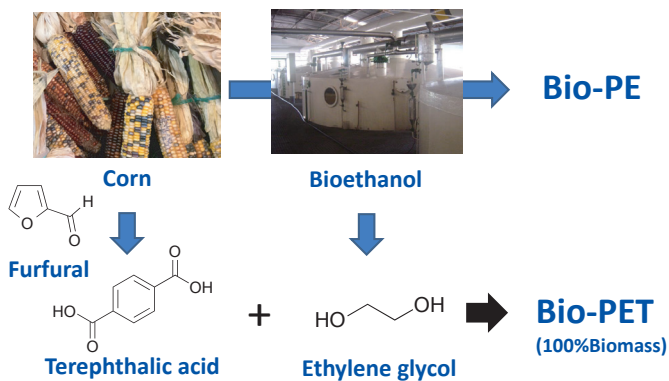


図2 石油合成プラスチックのバイオベース化の一例

ポリ乳酸や微生物産生ポリエステルは、糖などのバイオマスから生産される生分解性バイオポリエステルである。一方、同じ生分解性を有するポリエステルでも、ポリブチレンサクシネートやポリカプロラクトンなどは石油合成プラスチックであり、現在、そのバイオベース化が検討されている。三菱化学は、コハク酸製造をグルコースからの製造に切り替え、完全バイオベース化に成功している。一般に、有機酸の発酵合成は糖を用いて行われるが、明治大学の小山内らは、ラン藻の光合成能を利用して二酸化炭素から直接、コハク酸や

乳酸を合成することに成功した⁴⁾。その生産能は工業レベルにはまだ遠いが、カリウムを添加することにより、大幅に生産量を増大させられるなど、二酸化炭素からバイオベースプラスチックの原料を直接作り出す方法として期待される。

3.2 生分解性バイオベースプラスチックの高性能化

3.2.1 進化するポリ乳酸

ポリ乳酸は、生分解性プラスチックとして、あるいは、バイオベースプラスチックとしてこの分野の旗頭として研究開発がなされてきた。その結果、ポリ乳酸の研究は基礎研究から応用研究に入り、かなりの部分での実用化が進んだ。その反面、普及に向けて多くの課題も明らかとなり、まだまだ研究すべき課題が残されている。現在、ポリ乳酸の研究はおもに、その耐熱性を向上させる「ステレオコンプレックス化」を中心として行われている。D体とL体を当量混ぜて結晶化すると通常のポリ乳酸とは異なる結晶構造を形成するとともに、融点が175℃から230℃へと上昇し、繊維などへの幅広い応用が可能となる。現在、D体とL体からなるブロック共重合体、複数の水酸基を起点として合成した多アーム型ポリ乳酸など、さまざまな様式でL体およびD体を連結させたポリ乳酸が合成され、そのステレオコンプレックス化が検討されている⁵⁾。これら一連の研究については、ステレオコンプレックスの発見者の一人である豊橋技術大学の辻の総説⁶⁾を参照していただきたい。今後のさらなる飛躍のためには、ポリ乳酸ステレオコンプレックスが簡便で安価に製造できるかにかかっている。

3.2.2 進化する微生物産生ポリエステル

微生物産生ポリエステル (PHA) は、グルコース、植物油、有機アルコールなどを炭素源として、これまで150種類以上報告されている。しかし、実用化に向かって進んでいるのは、(株)カネカのポリ(3-ヒドロキシブチレート-co-3-ヒドロキシヘキサノエート) (P(3HB-co-3HHx)、アオニレックス®)、アメリカ・Tepha社のポリ(3-ヒドロキシブチレート-co-4-ヒドロキシブチレート) (P(3HB-co-4HB)) しかない。

ポリ(3-ヒドロキシブタン酸) (P(3HB)) の物性上の問題点は、ガラス転移点 (T_g) が室温以下であるために保管中に二次結晶化が進行し、硬くてもろくなり、物性の経時劣化が生じることである。そのため、第二成分を導入した共重合体の生合成がこれまで行われてきたが、 T_g はさらに下がる方向に向かい、完全な経時劣化の抑制には至っていない。北大の田口らは、P(3HB) に T_g の高い乳酸ユニットの導入されたP(3HB-co-乳酸)⁷⁾ あるいはポリ乳酸より一つ側鎖の長いポリ(2-ヒドロキシブタン酸) (P(2HB)) およびその乳酸共重合体の微生物合成に成功した⁸⁾。P(3HB) は $T_g = 4^\circ\text{C}$ であり室温以下であるが、乳酸ユニットが15 mol%を超えると、 T_g は30℃を超えるようになり、長期安定性

に優れたPHAとして期待される。

ポリマーは、共重合体よりホモポリマーの方が組成のバラつきによる物性のバラつきが起こりにくく、均一な材料を生み出すことができる。とくに、微生物により生合成されるPHAの場合は、培養ごとに共重合体組成、分子量、多分散度がばらつく。東工大の柘植らは、共重合体ではなく、ホモポリマーとして長い側鎖を有する中鎖ホモPHAの生合成に成功するとともに、側鎖の長さにより、熱的性質、透明性、機械的強度なども制御できることも明らかにした(図3)⁹⁾。また、炭素源も精製した脂肪酸を用いるのではなく、非可食原料である脂肪酸の混合物であるパーム核油から合成していることから、今後大量生産による材料化が期待される。

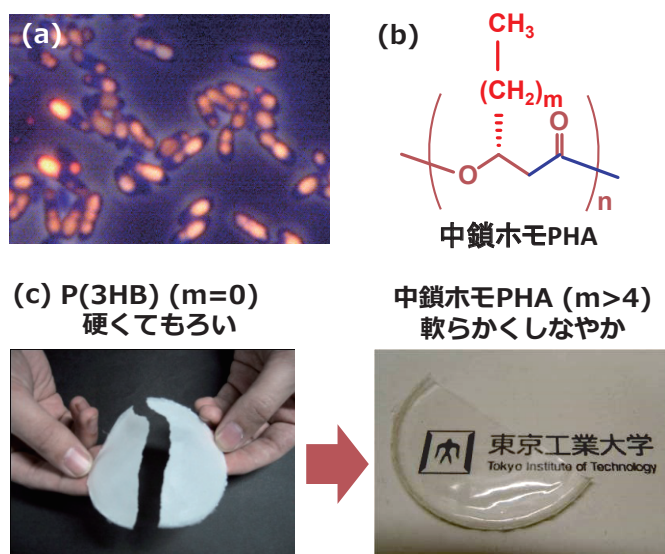


図3 微生物産生ポリエステル：(a) 微生物の写真（光っている部分がポリエステル）、(b) 中鎖ホモPHAの構造式、(c) P(3HB)と中鎖ホモPHAのフィルム^{9a)}（東工大・柘植博士より提供）

PHA生産における炭素源を可食原料から非可食原料に転換すること、これが今後のPHA研究に求められる課題の一つでもある。北大の田口らは、木材抽出成分のヘミセルロースの一つであるキシランからPHAを合成することにも成功した⁷⁾。また、理研の沼田らは、リグニンそのものからではないが、リグニンを構成する芳香族化合物の類似の芳香族化合物を炭素源としてPHAの生産に成功している¹⁰⁾。さらに、海洋性のリグニン分解菌を用いて、リグニンから直接PHAの合成を試みている。まだ、わずか4 mg/Lしか合成できていないが、リグニン利用に向けた第一歩と期待される。

PHAの実用化には、高強度部材の作製に向けた新たな成型加工技術の開発が必須の課題である。筆者らは、これまで不可能であった破壊強度1 GPaを超え、釣り糸や手術用縫合糸などにも利用可能なPHAの高強度繊維を作製することに成功した。さらに、その高強度化

の要因である新たに発現する平面ジグザグ構造(β 構造)の構造形成機構、熱安定性などについて放射光を用いて詳細に検討した¹¹⁾。これらの知見は、PHAの実用部材化に向け、大いに貢献すると期待される。

PHAのさらなる進歩には、その生産性の向上と合成されるポリマーへの官能基の導入が必要であると考えられる。バクテリアセルロースのように菌体外に合成させる、あるいは合成酵素を単離精製し、試験管内で合成する手法の確立が必要である。また、芳香族化合物を主鎖構造に導入する、あるいは側鎖に不飽和結合を有する官能基を導入し、ポリマーとしての性能を高めることが必要である。この点に関しては、微生物学研究者に、おおいにその取り組みを始めていただきたいと希望している。

3.3 新規なバイオベースプラスチックの創製

3.3.1 糖から合成される有機酸を原料として

アメリカエネルギー省は、バイオベースモノマーとして糖から誘導される12の基幹物質を提唱している。筆者らは、そのうちの一つであり糖からの発酵合成により生産されるグルカル酸を用い、グルカル酸の四つの水酸基をアセチル化した後、界面重合により両親媒性の結晶性ポリアミドの合成に成功した¹²⁾。フロリダ大学のMillerらは、イタコン酸から高いガラス転移点とポリ乳酸よりも速い加水分解性を有するポリラクタムの合成を報告している¹³⁾。今後も、レブリン酸、グリセロール、ソルビトールなどを用いた新規バイオベースプラスチックが多数開発されると思われる。

北陸先端科学技術大学院大学の金子らは、糖を原料として微生物発酵によって生産された4-アミノ桂皮酸を出発原料とし、4,4'-ジアミノトルキシル酸ジメチルと4,4'-ジアセトアミノトルキシル酸からなるバイオベース芳香族ポリアミドの合成に成功している。この芳香族ポリアミドは、ガラス転移点が250℃以上で、ポリカーボネートと同等のきわめて高い透明性とポリカーボネートの6倍の強度を有し、フレキシブルパネル材料としての応用が期待される(図4)¹⁴⁾。

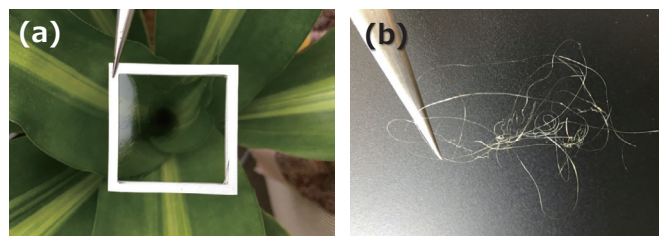


図4 芳香族ポリアミドのキャストフィルム (a) と繊維 (b) (JAIST・金子博士より提供)

3.3.2 高分子多糖類をそのまま用いて

地球上に最も豊富に存在する非可食原料はセルロース(β -1,4-グルカン)である。セルロース自体は熱可塑

性をもたないが、古くからエステル化やエーテル化などの化学修飾を行うことにより熱可塑性を付与し、さまざまな分野で利用されてきた。しかし、その熱流動性は乏しく、射出成型を可能にするために多くの外部可塑剤を混入しなければならなかった。最近筆者らは、セルロースに単鎖と長鎖の長さの異なるエステル基を導入することにより、長鎖エステル基の内部可塑剤の振る舞いにより、熱流動性に優れた射出成型可能なセルロースエステルの合成に成功した¹⁵⁾。

さらにこの手法をセルロース以外的高分子多糖類にも適応し、高分子多糖類由来の熱可塑性バイオベースプラスチックの開発に成功している(図5)。ともに β -1,3-グルカンであり、微生物が作り出すカードランやミドリムシが体内で作るパラミロンのエステル誘導体から、可塑剤を添加することなしに不織布として十分に利用可能な強度を有する溶融紡糸繊維や hidroゲルの作製に成功している¹⁶⁾。また、針葉樹やコンニャク芋から抽出されるグルコマンナンからは、ポリスチレンやポリカーボネートを超えるガラス転移点を有する非晶性ポリマーの開発に成功している¹⁷⁾。さらに、黒色酵母が生合成するプルラン(α -1,4- α -1,4- α -1,6-グルカン)からは、複屈折の全くないゼロ複屈折フィルムを開発に成功している¹⁸⁾。このように、自然や生物が作り出し、人工的には決して作ることができない特徴的な結合や構造を有する高分子多糖類の構造を保持したまま、水酸基をさまざまな官能基で置換することにより、耐熱性や高強度に加え、新たな機能を有するバイオベースプラスチックの開発が進められている。

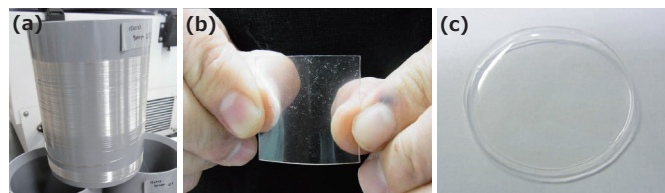


図5 (a) カードランエステルの溶融紡糸繊維, (b) グルコマンナンエステルの高耐熱性熱圧プレート, (c) プルランエステルのゼロ複屈折フィルム

3.3.3 酵素合成により非天然型高分子多糖類を作る

木材や微生物などから高分子多糖類を抽出するには多量な溶媒などが必要となるだけでなく、抽出される高分子多糖類の分子量の低下、ほかの低分子多糖類や不純物の混入などの問題が生じる。そこで筆者らは、虫歯菌が歯垢を作るときの酵素に着目し、高分子多糖類を人工的に試験管内で合成することを試みた。その結果、安価な砂糖を原料として、試験管内で水系・ワンポット合成により、きわめて珍しい構造を有する完全直鎖状の高分子多糖類(α -1,3-グルカン)の合成に成功した(図6)¹⁹⁾。反応温度などの条件を精査すること

により、分子量を20万から70万以上にまで自在に制御することも可能である。このポリマーは、水に不溶性ポリマーであることから、有機溶媒を用いた沈殿操作を行うことなく、容易に生成物を回収することができ、非常に環境にやさしい合成法と考えられる。合成したポリマーをエステル化することにより熱可塑性が発現し、フィルムや繊維にも成型加工することができるとともに、その熱的性質は石油合成ポリマーであるポリエチレンテレフタレートやナイロンよりも優れており、今後、家電や自動車などのさまざまな分野での利用が期待される。

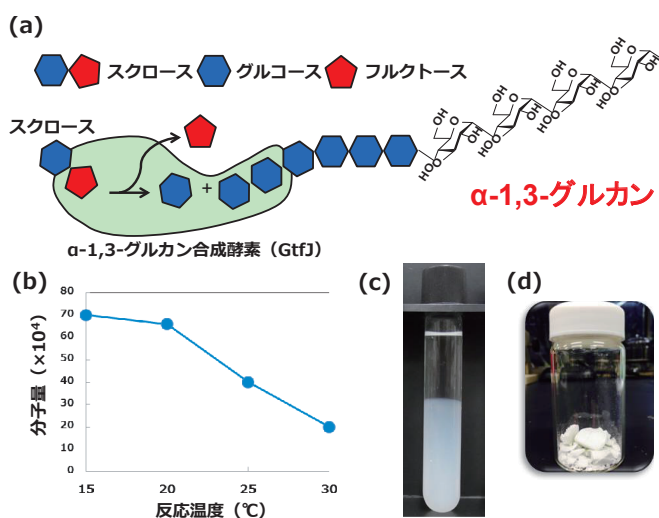


図6 (a) 完全直鎖状 α -1,3-グルカン合成の模式図, (b) 反応温度による α -1,3-グルカンの分子量, (c) 試験管内酵素重合の様子, (d) 乾燥した α -1,3-グルカン

3.3.4 リグニンを原料として

非可食原料の中で化成品原料としてほとんど利用できていないのが、木材構成成分の35%を占めるリグニンである。リグニンは、芳香族化合物が三次元網目構造をとるとともに、針葉樹と広葉樹でその構成体が異なる。化成品原料として使う場合は、リグニンを化学的に分解して、単体の芳香族化合物を取り出して利用するのが理想的であるが、リグニン分解物は多岐にわたり、その同定だけでも困難であり、必要な化合物を大量に獲得することはきわめて難しい。では、リグニンは全くプラスチックの原料として利用できないかと言えばそうではなく、リグニンのある程度の塊で利用する方法がある。森林総研の山田らは、ソルボリシスの試薬としてポリエチレングリーコール(PEG)を用い、針葉樹から熱可塑性のあるPEG変性リグニンを直接製造することに成功した。また、PEG変性リグニンから溶融紡糸繊維の作製に成功している(図7)²⁰⁾。フェインケミカルを目指す取り組みも必要ではあるが、このようなリグニンの利用方法も積極的に検討すべきである。

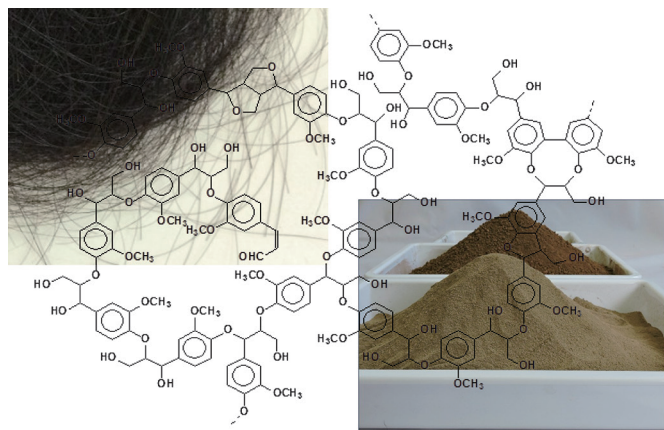


図7 異なる分子量のPEGを用いたPEG変性リグニン（手前が高分子量PEGの場合）（右下）、PEG変性リグニンより作製した繊維（左上）（森林総研・山田博士より提供）

3.3.5 魅力的な性質を求めて

バイオベースプラスチックは、再生産可能資源を出発原料としていることから持続可能な社会に役立つプラスチック材料として評価されている。確かにコンセプトは素晴らしく、理想的ではあるが、常に問題となるのがコストである。石油合成プラスチックと全く同じ構造のものを目指しているだけでは、その呪縛から逃れることはできない。となると、バイオベースプラスチックならではの特性を付与するか、石油合成プラスチックを超える物性をもたせるか、二つ以上の優れた物性を併せもたせるかのいずれかが必要となる。

松脂や柑橘類の皮には多くのイソプレノイド（テルペン類）が存在する。名古屋大学の佐藤らは、松精油の主成分である α -および β -ピネンを出発原料として、 α -ピネンからは耐熱性の光学活性ポリケトン、 β -ピネンからは実用的にも十分な耐熱性と透明性を併せもつバイオベースシクロオレフィンポリマーの合成に成功している²¹⁾。

東大の吉江らは、バイオベースのフラン化合物とコハク酸からなる共重合体とビスマレイミドから、ディールス・アルダー反応により自己修復性のポリマーの合成に成功している²²⁾。さらに、同様のポリマー合成と成型に工夫を凝らし、局所ガラス転移点の制御を行い、異なる温度での形状記憶性をもつフィルムの作製に成功している。

また、九州大学の谷口らは、ガラス転移温度の異なる2種類のポリマー（ポリカプロラクトン ($T_g = -60^\circ\text{C}$) とポリ乳酸 ($T_g = 60^\circ\text{C}$) の組み合わせ) からブロック共重合体を合成し、低温で成型加工できる“バロプラスチック”の開発を行っている²³⁾。常温で圧力のみで成型できることから、材料内に酵素など失活させずに包摂可能であることから、薬物徐放性材料としての展開を検討している。

バイオベースプラスチックの一部には、生分解性を

有するものもある。使用中は優れた物性を長期間にわたって安定的に発現し、使用後はスイッチが入ったかのように分解が始まる分解開始機能を備えたバイオベースプラスチックなどが開発されれば、さらなる展開が期待できる。

4. バイオベース度

バイオベースプラスチックを実際に使用する場合は、単独で使われる場合よりむしろ、石油合成プラスチックや添加剤とのブレンドにより製品化される場合が多い。豊田中研の河田らは、バイオベースポリアミド11とポリプロピレンをブレンドし、サラミ構造という特殊な構造体を作り出し、自動車部材として利用可能な耐衝撃性に優れた材料の開発に成功した²⁴⁾。

バイオベースプラスチックと石油合成プラスチックをブレンドし、実際に使える材料とする取り組みは今後も精力的に進められると思われる。その際重要なのは、プラスチック内に何%のバイオマス由来成分が含まれているかを正確に把握することと、それを消費者にわかるように表示することである。

日本バイオプラスチック協会 (JBPA) は、バイオベースプラスチックが25%質量以上使用されている製品に「バイオプラマーク」の表示を認証している。一方、日本有機資源協会は、バイオマスの割合 (バイオマス度) が10%以上の製品に「バイオマスマーク」を認証している。このように、わが国でも似たようなコンセプトとマークが存在し、なかなか一本化しないのが大きな課題である。

ISOが定めているバイオベース度は、石油には含まれておらず、現在のバイオマスのみに含まれる放射性炭素C14の量を加速器質量分析により測定し、全炭素中のC14の割合を算出するバイオベース炭素含有率 (Biobased carbon content, ISO 16620-2) と規定されていた²⁵⁾。しかし、製品中のバイオマスプラスチック成分の質量割合をあらわすバイオマスプラスチック度 (Biobased synthetic polymer content, ISO 16620-3) や製品中のバイオベース添加剤 (デンプン粉末、木粉等) の割合を示すバイオベース質量含有率 (Biobased mass content, ISO 16620-4) もISOに規定された²⁵⁾。それぞれ関係者の思惑があり、どれが優先されるべきであるかは議論しても仕方ないことである。

ISO規格化に尽力された専門委員の方々には敬意を表すが、消費者の目線に立てば、一本化し、子供たちを含め誰にでもわかるようにすることが重要である。ペットボトルは、ペットをポリエチレンテレフタレートであることを知らない人たちでも、分別・回収に協力できている。生分解性プラスチックは、「土の中で分解するプラスチック」とわかりやすいが、バイオベースプラスチックはそれ自体に説明が必要であり、その

普及には認証マークの一本化を含め、わかりやすさが求められる。

5. おわりに (農工学の奨め)

環境に優しいプラスチックを創製するには、自然から多くのことを学ばねばならない。すなわち、農学的なものの考え方と工学的な研究の手法を組み合わせを進めなければならない。実はこの二つは近くて遠い。最近でこそ、境界領域の研究分野が増えて、研究者・技術者の交流も増してきたが、物事の考え方、進め方、合理性など、多くの点で相互に学び合わなければならないことが多々ある。

自然に存在しているものの複雑であいまいな構造を一つ一つ解き明かし、少しずつ改良を加えて機能性を高めていく農学的手法と考え方に対し、合理的にゼロから目的とするものだけを作り出していこうとする工学的手法と考え方は根本的に大きく異なる。どちらかを選択するのではなく、農工学的にこれからは物事を進めなければならない。自然を相手に、かつ、人間社会の発展を、となると「農工学」の奨めとなる。人類の将来は、農工学的な考え方ができるかどうかにかかっているとと言っても過言ではない。

文 献

- 1) T. Iwata, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **54**, 3210 (2015)
- 2) Y. Tachibana, S. Kimura, and K. Kasuya, *Sci. Rep.*, **5**, 8249 (2015)
- 3) S. Yoshida, K. Hiraga, T. Takehana, I. Taniguchi, H. Yamaji, Y. Maeda, K. Toyohara, K. Miyamoto, Y. Kimura, and K. Oda, *Science*, **351**, 1196 (2016)
- 4) S. Ueda, Y. Kawamura, H. Iijima, M. Okamoto, T. Shirai, A. Kondo, M.Y. Hirai, and T. Osanai, *Sci. Rep.*, **6**, 32354 (2016)
- 5) C. W. Lee, C. Na, Y. Kimura, and K. Masutani, *Macromol. Mater. Eng.*, **301**, 1121 (2016)
- 6) H. Tsuji, *Adv. Drug. Del. Rev.*, in press (2016)
- 7) L. Salamanca-Cardona, R. A. Scheel, N. S. Bergey, A. J. Stipanovic, K. Matsumoto, S. Taguchi, and C. T. Nomura, *J. Biosci. Bioeng.*, **122**, 406 (2016)
- 8) T. Kabe, K. Matsumoto, S. Terai, T. Hikima, M. Takata, M. Miyake, S. Taguchi, and T. Iwata, *Polym. Degrad. Stab.*, **132**, 137 (2016)
- 9) (a) S. Sato, N. Ishii, Y. Hamada, H. Abe, and T. Tsuge, *Polym. Degrad. Stab.*, **97**, 329 (2012); (b) A. Hiroe, N. Ishii, D. Ishii, T. Kabe, H. Abe, T. Iwata, and T. Tsuge, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **4**, 6905 (2016)
- 10) (a) S. Tomizawa, J. A. Chuah, K. Matsumoto, Y. Doi, and K. Numata, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2**, 1106 (2014); (b) K. Numata and K. Morisaki, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **3**, 569 (2015)
- 11) (a) T. Kabe, T. Tanaka, H. Marubayashi, T. Hikima, M. Takata, and T. Iwata, *Polymer*, **93**, 181 (2016); (b) 加部泰三, 岩田忠久, 高分子論文集, **71**, 527 (2014)
- 12) Y. Wu, Y. Enomoto-Rogers, H. Masaki, and T. Iwata, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **4**, 3812 (2016)
- 13) P. Qi, H. -L. Chen, H. T. H. Nguyen, C. -C. Linb, and S. A. Miller, *Green Chem.*, **18**, 4170 (2016)
- 14) S. Tateyama, S. Masuo, P. Suvannasara, Y. Oka, A. Miyazato, K. Yasaki, T. Teerawatananonond, N. Muangsin, S. Zhou, Y. Kawasaki, L. Zhu, Z. Zhou, N. Takaya, and T. Kaneko, *Macromolecules*, **49**, 3336 (2016)
- 15) S. Tanaka, T. Iwata, and M. Iji, *Polymer*, **99**, 307 (2016)
- 16) (a) H. Marubayashi, K. Yukinaka, Y. Enomoto-Rogers, A. Takemura, and T. Iwata, *Carbohydr. Polym.*, **103**, 427 (2014); (b) Y. Enomoto-Rogers, S. Kimura, and T. Iwata, *Polymer*, **100**, 143 (2016)
- 17) (a) Y. Enomoto-Rogers, Y. Ohmomo, A. Takemura, and T. Iwata, *Carbohydr. Polym.*, **101**, 592 (2014); (b) T. Danjo, Y. Enomoto-Rogers, A. Takemura, and T. Iwata, *Polym. Degrad. Stab.*, **109**, 373 (2014)
- 18) (a) Y. Enomoto-Rogers, N. Iio, A. Takemura, and T. Iwata, *Euro. Polym. J.*, **66**, 470 (2015); (b) T. Danjo, Y. Enomoto-Rogers, H. Shimada, S. Nobukawa, M. Yamaguchi, and T. Iwata, *Sci. Rep.*, in press (2016)
- 19) S. Puanglek, S. Kimura, Y. Enomoto-Rogers, T. Kabe, M. Yoshida, M. Wada, and T. Iwata, *Sci. Rep.*, **6**, 30479 (2016)
- 20) T. T. Nge, E. Takata, S. Takahashi, and T. Yamada, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **4**, 2861 (2016)
- 21) H. Miyaji, K. Satoh, and M. Kamigaito, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **55**, 1372 (2016)
- 22) (a) C. Zeng, H. Seino, J. Ren, K. Hatanaka, and N. Yoshie, *Macromolecules*, **46**, 1794 (2013); (b) C. Zeng, H. Seino, J. Ren, and N. Yoshie, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 2753 (2014)
- 23) Y. Iwasaki, K. Takemoto, S. Tanaka, and I. Taniguchi, *Biomacromolecules*, **17**, 2466 (2016)
- 24) J. Kawada, M. Kitou, M. Mouri, T. Mitsuka, T. Araki, C. -H. Lee, T. Ario, O. Kitou, and A. Usuki, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **4**, 2158 (2016)
- 25) (a) M. Funabashi, K. Ohara, and M. Kunioka, *Polym. Degrad. Stab.*, **109**, 385 (2014); (b) 国岡正雄, 高分子, **84**, 768 (2015)