



Title	Molecular Design and Synthesis of Oligosaccharide-Based Block Copolymers for Functional Materials [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	勝原, 哲
Citation	北海道大学. 博士(工学) 甲第15414号
Issue Date	2023-03-23
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/89852
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	theses (doctoral - abstract and summary of review)
Additional Information	There are other files related to this item in HUSCAP. Check the above URL.
File Information	KATSUHARA_Satoshi_review.pdf (審査の要旨)



[Instructions for use](#)

学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 勝原 哲

審査担当者 主査 教授 松本 謙一郎
副査 教授 佐藤 敏文
副査 教授 佐田 和己
副査 准教授 磯野 拓也
副査 准教授 田島 健次
副査 准教授 山本 拓矢
副査 教授 渡慶次 学

学位論文題名

Molecular Design and Synthesis of Oligosaccharide-Based Block Copolymers for Functional Materials

(機能性材料への応用を目指したオリゴ糖鎖含有ブロック共重合体の設計と合成)

糖鎖は天然高分子の一種であり、その生理活性、生分解性および生体適合性を活かしてバイオメディカル分野等で利用されている。しかし、工業材料としての活用は繊維やフィルムなどに限られ、糖鎖は地球上に最も豊富に存在する天然資源であるにもかかわらず用途が非常に限定的である。そこで、糖鎖の用途拡大を目指して合成高分子と複合化することが行われている。特に、糖鎖と合成高分子を末端同士で繋ぎ合わせてブロック共重合体 (BCP) 化することで、その構造やマイクロ相分離と呼ばれる自己組織化を利用した材料応用が見込める。しかし、これまでの糖鎖と合成高分子からなる BCP (糖鎖 BCP) について、先行研究は合成や自己組織化挙動の評価に終始しており、実践的な材料応用まで詳細に検討した例はほぼ皆無である。本論文では種々の糖鎖と合成高分子からなる糖鎖 BCP を設計・合成し、糖鎖の特長を活かした機能性材料への応用を目的としている。

本学位論文の概要および主要な成果は以下に要約される。

筆者はまず、糖鎖を利用した新規リソグラフィ材料の開発を行った。BCP が形成するマイクロ相分離構造は微細な解像度が要求される次世代リソグラフィに有用であるため近年盛んに研究されている。中でも糖鎖 BCP はブロック間の高い非相溶性に起因して微細な周期間隔を達成できるため、新規リソグラフィ材料として特に有望視されている。しかし、これまでの糖鎖 BCP はブロック間のエッチング選択性が十分大きくないため、実用化の目処はたっていない。そこで、筆者は糖鎖と高いエッチング耐性を有するメタロポリマーからなる BCP を設計した。具体的にはマルトトリオースまたはマルトヘキサオースとポリビニルフェロセン (PVFc) からなる糖鎖 BCP を合成し、マイクロ相分離挙動および各セグメントのエッチング耐性を調査した。その結果、本糖鎖 BCP は糖鎖の高い親水性により容易にマイクロ相分離し、メタロポリマー含有 BCP で初めて 10 nm を下回る微細なマイクロ相分離構造の構築に成功した。さらに、各セグメントの酸素プラズマに対するエッチング耐性を調査し、PVFc は糖鎖と比較して高いエッチング耐性を有することを実証した。以上から加工解像度の微細化とエッチング選択性の向上を同時に実現できる糖鎖 BCP の開発に成功した。

続いて筆者は、糖鎖としてセルロースに着目した。従来の糖鎖 BCP はアミロースやその誘導体を含むものが研究の中心である。しかし、アミロースは重要な食糧でもあるため、多量の工業的使用には懸念がある。一方、セルロースは地球上に最も豊富に存在する糖鎖であり、非可食バイオマスから得られるため、その用途拡大は極めて意義深い。筆者は代表的なセルロース誘導体であるセルローストリアセテートとモノマーが植物由来であるポリ(δ -デカノラクトン) (PDL) からなるセルロースベース BCP を合成し、バイオベースエラストマーを開発した。さらに、筆者は糖鎖の違いによるマイクロ相分離挙動や力学特性への影響を調査するために、セルローストリアセテートとグルコースユニットの結合様式のみが異なるアミローストリアセテートと PDL からなるアミロースベース BCP も合成した。その結果、セルロースベース BCP は、対応するアミロースベース BCP と比較して優れたマイクロ相分離構造形成能や力学特性を示した。本研究により、糖鎖の僅かな構造の違いがマイクロ相分離挙動や材料物性に影響を与えることを筆者は初めて明らかとした。

さらに筆者は、セルロースベース BCP の更なる物性向上を目指して、セルロースアセテートの置換度 (DS) の最適化を行った。DS はセルロースアセテートの物性を支配する重要な因子の一つであるため、これを調節することはセルロースベース BCP の各種物性を効果的に制御できることが期待される。筆者は DS を 2.3 から 3 の間で変化させたセルロースベース BCP を合成し、各種物性を評価した。その結果、DS を下げることで生じた水素結合やブロック間の非相溶性の変化がマイクロ相分離の誘起や力学特性の向上に寄与することを明らかとした。さらに、淡水魚（ティラピア）養殖水槽中における生分解試験を行ったところ、セルロースアセテートセグメントの DS の低下に伴い、BCP の生分解が促進される傾向を見出した。以上から、DS の調節により材料物性や生分解性を制御できることを実証し、セルロースベース材料設計における新たな指針を確立した。

最後に筆者は、糖鎖 BCP をポリマーブレンドにおける相溶化剤へと応用した。セルロースアセテートは海洋中を含む高い生分解性を有するものの硬く脆いため用途が限定的である。そこで、同じく生分解性を有し、柔軟性に富むポリ(ϵ -カプロラクトン) (PCL) とのポリマーブレンドを行った。本研究では、このセルロースアセテートと PCL からなる糖鎖 BCP を合成し、両者が適切に相溶できる相溶化剤を開発した。その結果、合成した糖鎖 BCP は目的通り相溶化剤として機能し、セルロースアセテートの脆性改善に成功した。さらに、相溶化剤の構造がブレンドフィルムの力学特性に影響することを明らかとした。本研究により、生分解性ポリマーとして有望視されるセルロースアセテートの用途範囲広がり、昨今懸念される海洋プラスチック汚染問題の一助となることが期待される。

これを要するに、筆者は適切な糖鎖と合成高分子を組み合わせた糖鎖 BCP を精密合成し、多様な機能性材料に応用することで糖鎖ベース材料の設計・開発における新たな指針を確立した。特に、需要が高まるリソグラフィ材料や環境調和型材料をはじめとした次世代機能性材料開発の重要な礎になることが期待される。本学位論文の成果は、ブロック共重合体に関する学術的知見の発展にとどまらず、化学産業にも有益な工業的価値を提供するものである。よって、筆者は北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格があるものと認める。