



HOKKAIDO UNIVERSITY

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
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第15414号
Issue Date	2023-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/89852
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	KATSUHARA_Satoshi_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 勝原 哲

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。また、種類や誘導体が多様なため、興味深い特性を有する糖鎖ベース材料の開発が期待できる。しかし、工業材料としての活用は繊維や偏光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幅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たブロック共重合体（糖鎖 BCP）は、ブロック共重合体（BCP）特有の構造やミクロ相分離と呼ばれる自己組織化を利用した材料設計が見込める。しかし、これまでの糖鎖 BCP に関する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研究例はほぼ皆無である。そこで、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た。

本論文は全六章により構成されている。

第一章は序論であり、本研究の背景および目的について述べた。

第二章では、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 が形成するミ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。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、BCP リソグラフィ材料として有望視されている。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、本研究で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、ミクロ相分離挙動を調査した。その結果、本糖鎖 BCP は糖鎖の高い親水性により容易にミクロ相分離し、メタロポリマー含有 BCP で初めて 10 nm を下回る微細なミ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。以上から過去に報告例がない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。本糖鎖 BCP はリソグラフィ技術の持続的な発展に寄与できるものと期待される。

第三章では、糖鎖としてセルロースに着目した。従来の糖鎖 BCP は食糧でもあるアミロースやその誘導体を含むものが中心であるため、多量の工業的使用には懸念がある。一方、セルロースは豊富なバイオマスであるため、その用途拡大は工業的に極めて意義深い。また、セルロースは誘導体が多岐に渡るため、多様な特性を有するセルロースベース BCP の開発が見込める。本研究で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天然由来であるポリ(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、バイオベース熱可塑性エラストマーを開発した。さらに、本研究では糖鎖の違いによるミ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 と比較して優れたミクロ相分離構造形成能や力学特性を示した。これは、グルコースユニットの結合様式の差異による分子間相互作用の違いによるものと考察された。本研究により、糖鎖の僅かな構造の違いがミクロ相分離挙動や材料物性に影響を与えることをはじめて明らかとした。また、セルロースベース BCP の高い有用性が実証され、新規環境調和型材料の開発に貢

献できることが示された。

第四章では、第三章で有用性を実証したセルロースベース BCP の力学特性の更なる向上を目指して、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でセルロースベース BCP の力学特性を制御できると考えた。また、DS の低いセルロースアセテートは生分解速度が速いことが知られているため、生分解性の制御も期待できる。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ところ、DS を下げることで生じた水素結合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、淡水環境下での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。

第五章では、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するポリ(ε-カプロラクトン) (PCL) とのポリマーブレンドを着想した。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の開発を行った。その結果、合成した糖鎖 BCP は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幅が広がり、昨今懸念されるプラスチックによる環境汚染問題の一助となることが期待される。

第六章では、本論文の総括であり、糖鎖 BCP に関する分子設計・合成およびその応用についてまとめた。