

解説・主張〈Research Trends〉 1

セロオリゴ糖誘導体をハードセグメントとするバイオベースエラストマーの開発

Development of bio-based elastomer with cellooligosaccharide derivative as the hard segment

We synthesized cellooligosaccharide-based block copolymers (cellulose-based BCPs) through enzyme-mediated oligomerization, ring-opening polymerization, and click reaction to investigate their microphase-separation behavior and mechanical properties in detail. For the comparison purpose, the maltooligosaccharide counterpart, maltooligosaccharide-based BCPs (amylose-based BCPs), was also prepared in a similar manner. Small angle X-ray scattering experiments revealed that cellulose-based BCPs are more likely to microphase-separate into ordered nanostructures than amylose-based BCPs despite their comparable chemical compositions and molecular weight. In addition, cellulose-based BCPs showed superior mechanical properties to amylose-based BCPs under tensile testing. These dramatic differences in their self-assembled behavior and mechanical properties were attributable to the stiffness and crystalline nature of the cellulose segment due to β -1,4 linkages of glucose unit. This research will pave the way to create novel bio-based functional elastomeric materials.

北海道大学 大学院総合化学院

Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University

勝原 哲・高木 靖子

Satoshi Katsuhara, Yasuko Takagi

東京大学 大学院農学生命科学研究科

Graduate School of Agriculture and Life Sciences, The University of Tokyo

砂川 直輝・五十嵐 圭日子

Naoki Sunagawa, Kiyohiko Igarashi

北海道大学 大学院工学研究院

Faculty of Engineering, Hokkaido University

山本 拓矢・田島 健次・磯野 拓也・佐藤 敏文

Takuya Yamamoto, Kenji Tajima, Takuya Isono, Toshifumi Satoh

1. 緒言

近年、環境問題への高い関心から再生可能資源をベースとした高分子材料の開発が盛んに行われ

ている。特に、糖質は植物から様々な種類のものを幅広く入手することができ、高親水性、生体適合性、生分解性などのユニークな性質を有するこ



勝原 哲

北海道大学大学院総合化学院 総合化学専攻 博士後期課程 2年
2018年 北海道大学 工学部 応用理工系学科 応用化学コース 卒業
2020年 北海道大学大学院総合化学院 総合化学専攻 博士前期課程 修了
2020年 北海道大学大学院総合

化学院 総合化学専攻 博士後期課程 入学
専門：高分子化学
趣味：カラオケ、昭和歌謡、シティポップ



蛸島(高木) 靖子

東ソー株式会社
2018年 北海道大学 工学部応用理工系学科 応用化学コース 卒業
2020年 北海道大学大学院総合化学院 総合化学専攻 修士課程 修了
2020年 東ソー株式会社 入社
専門：高分子化学

趣味：食べ歩き、読書



Figure 1. Schematic image of thermoplastic elastomer.

とから、サステイナブルな原材料として注目を集めている¹⁾。こうした糖質の特長を活かしつつ、材料応用の幅を広げるために糖鎖を合成高分子と組み合わせる試みが行われている。例えば、糖鎖に合成高分子鎖をグラフトさせる方法²⁻⁵⁾や合成高分子鎖に糖鎖をグラフトさせる方法^{6,7)}、糖鎖と合成高分子鎖を末端同士で結合させることでブロック共重合体 (BCP) 化する方法などが報告されている⁸⁻¹¹⁾。このうち、BCPは自己組織化によるマイクロ相分離やミセル形成などの興味深い性質を示すことから、特に注目されている。実際、重合技術の進展により糖鎖と合成高分子を組み合わせた多様なBCP (糖鎖BCP) が開発され、エラストマー材料、リソグラフィ材料、ドラッグデリバリー材料などへの応用が検討されている。しかしながら、過去に報告されている糖鎖BCPの糖鎖セグメントは、専らアミロースやデキストランならびにその誘導体をベースとしたものに限られてきた。これに対し、アミロースとグルコースユニットの結合様式のみが異なるセルロースをベースとした

糖鎖BCPに関しては、合成例がいくつか報告されているのみであり¹²⁻¹⁴⁾、それらの自己組織化挙動や物性は殆ど検討されていない。セルロース (またはその誘導体) セグメントの高い結晶性や剛直性により、セルロースベースの糖鎖BCPは、他の糖鎖BCPと比較して特徴的な自己組織化挙動や優れた物性を示すことが強く期待される。

そこで本研究では、セルロース (β -1,4グルカン) を糖鎖セグメントとしたBCPの合成を行い、そのエラストマー材料への応用を検討した。一般的に熱可塑性エラストマーは、両端が室温でガラス状態のハードセグメント (Aブロック) と中間鎖がゴム状態のソフトセグメント (Bブロック) からなるABA型トリブロック共重合体をベースとしている。このABA型トリブロック共重合体がマイクロ相分離することで、ハードセグメントからなるマイクロドメインがゴム状態鎖を物理架橋し、エラストマーとしての性質が発現する (Figure 1)。こうした分子設計に従い、本研究ではセルロースベースのトリアセチルセロオリゴ糖 (AcCel_n) をハ



砂川直輝

東京大学大学院農学生命科学研究科
特任講師

2008年 北海道大学 工学部 応用化学科 卒業

2013年 北海道大学大学院 総合化学院 博士後期課程 修了

2013年 東京大学大学院農学生

命科学研究科 特任研究員

2019年 東京大学大学院農学生命科学研究科 特任助教

2021年より現職

専門: 生化学、遺伝子工学

趣味: 楽器



五十嵐圭日子

東京大学大学院農学生命科学研究科
教授 博士 (農学)

1999年 東京大学大学院農学生命科学研究科修了後、2002年まで日本学術振興会特別研究員 (PD)。その間2000~2001年までスウェーデン国ウプサラ大学博士研究員、2002年より東京大学大学院農学生命科学研究科助手。2007年より同上助教、2009年より同准教授、2021年より現職。2016~2019年VTTフィンランド技術研究センター客員教授。2018年よりNEDOフェロー

専門: バイオマス生物工学
趣味: クローラーラジコン、フライフィッシング、本気のガンプラ製作

ードセグメント、ポリ(δ -デカノラクトン)(PDL)をソフトセグメントとするABA型トリブロック共重合体(AcCel_n-b-PDL_x-b-AcCel_n)を合成し、そのマイクロ相分離挙動および力学特性を調査した。なお、中間鎖のPDLは、植物由来の δ -デカノラクトンを開環重合して得られるポリエステルであり、非晶性かつ室温以下のガラス転移温度(-60℃)を有することからバイオベースのソフトセグメントとして適切であると考えた。さらに、AcCel_n-b-PDL_x-b-AcCel_nの比較対象として、アミロース(α -1,4グルカン)ベースのトリアセチルマルトオリゴ糖(AcMal_n)をハードセグメントとしたABA型トリブロック共重合体(AcMal_n-b-PDL_x-b-AcMal_n)も合成した。セルロースベースおよびアミロースベースの糖鎖BCPを比較することで結合様式の違いがマイクロ相分離挙動や力学特性にどのような影響を与えるのかについて詳細に考察した。



山本拓矢

北海道大学大学院工学研究院
准教授
1999年University of Utah (BS, Chemistry) 卒業
2004年University of Utah, Graduate Program (Ph.D., Chemistry) 修了

2004年University of Utah, Postdoctoral Fellow
2005年科学技術振興機構ERATO, ERATO-SORST 研究員
2008年東京工業大学大学院理工学研究科 助教
2015年より現職
専門：高分子化学
趣味：ジョギング



田島健次

北海道大学大学院工学研究院
准教授
1991年北海道大学工学部応用化学科卒業
1993年北海道大学大学院工学研究科修士課程修了
1993年日本学術振興会特別研究員DC1

1995年北海道大学工学部助手
2002年北海道大学大学院助教授
2004年より現職
専門：分子生物学、遺伝子工学、高分子化学
趣味：釣り

2. トリアセチルセロオリゴ糖をハードセグメントとしたトリブロック共重合体の合成

はじめに、ハードセグメントとなるAcCel_nの合成を行った(Scheme 1, 上段)。最近、還元末端を官能基化したセロピオースをプライマー、グルコースーリン酸(α GIP)を糖供与体とし、セロデキストリンホスホリラーゼ(CDP)による糖転移反応を利用した末端官能基化セロオリゴ糖の合成が報告されている¹⁵⁻¹⁹⁾。これらの手法にならない、エチニル化セロピオースをプライマーに用い、60℃、7日間酵素重合を行うことで、還元末端エチニル化セロオリゴ糖(Cel_n-C≡CH)を合成した。¹H NMRおよびマトリックス支援脱離イオン化飛行時間型質量分析(MALDI-TOF MS)測定により生成物の構造解析を行った結果、6から8量体を中心とする数平均分子量が1,300程度のCel_n-C≡CHが得られたことが分かった。続いて、このCel_n-C



磯野拓也

北海道大学大学院工学研究院
准教授
2010年 苫小牧工業高等専門学校専攻科修了
2011年 北海道大学大学院総合化学院修士課程修了
2012年 日本学術振興会特別研究員DC1

2014年 北海道大学大学院総合化学院博士後期課程修了
2014年 北海道大学大学院工学研究院特任助教
2015年 北海道大学大学院工学研究院助教
2021年より現職
専門：高分子化学
趣味：お酒を飲むこと・旅行



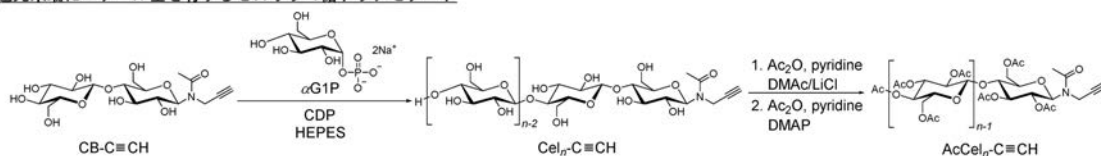
佐藤敏文

北海道大学大学院工学研究院
教授
1992年北海道大学工学部合成化学工学科卒業
1994年北海道大学大学院工学研究科修士課程修了
1994年日本学術振興会特別研究員DC1

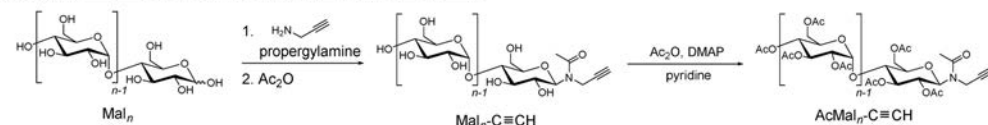
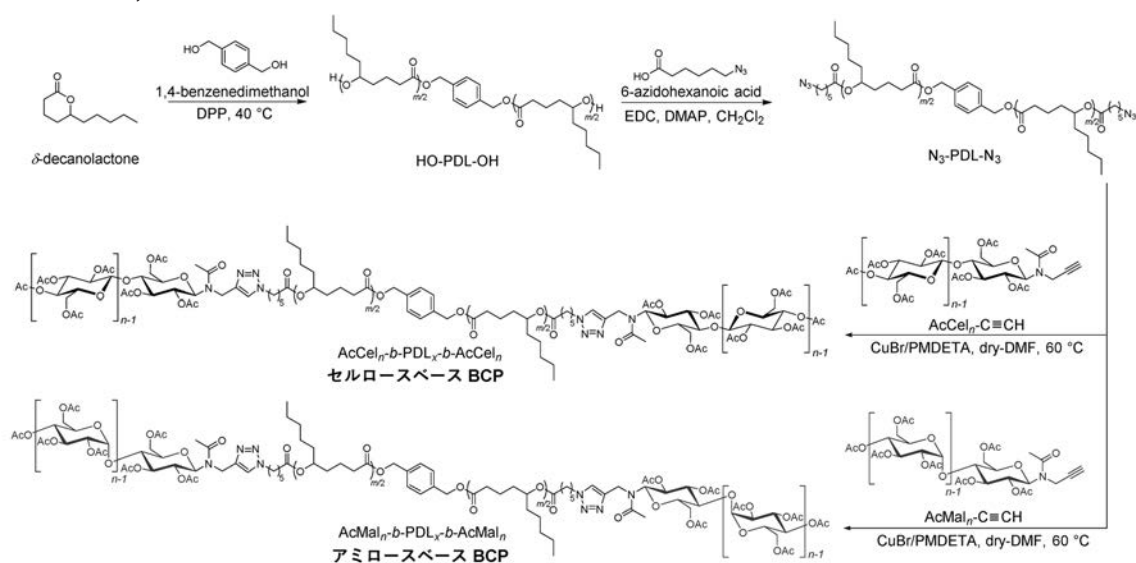
1996年北海道大学大学院工学研究科博士後期課程修了
1996年北海道大学工学部助手
2007年北海道大学大学院准教授
2013年より現職
専門：高分子合成、高分子化学
趣味：スポーツ観戦

Scheme 1. Synthesis of ethynyl-functionalized celooligosaccharide triacetate and maltooligosaccharide triacetate

還元末端にエチニル基を有するセロオリゴ糖トリアセテート



還元末端にエチニル基を有するマルトオリゴ糖トリアセテート

Scheme 2. Synthesis of AcCel_n-*b*-PDL_x-*b*-AcCel_n and AcMal_n-*b*-PDL_x-*b*-AcMal_nTable 1. Molecular characteristics of AcCel_n-*b*-PDL_x-*b*-AcCel_ns and AcMal_n-*b*-PDL_x-*b*-AcMal_ns

| polymer | M_n | D^c | f_{PDL}^d |
|--|---------------------|-------|-------------|
| AcCel _n -C≡CH | 2,090 ^a | 1.06 | - |
| AcMal _n -C≡CH | 2,020 ^a | 1.09 | - |
| AcCel _n - <i>b</i> -PDL _{6k} - <i>b</i> -AcCel _n | 10,100 ^b | 1.04 | 0.65 |
| AcCel _n - <i>b</i> -PDL _{10k} - <i>b</i> -AcCel _n | 14,500 ^b | 1.04 | 0.77 |
| AcCel _n - <i>b</i> -PDL _{22k} - <i>b</i> -AcCel _n | 26,100 ^b | 1.06 | 0.87 |
| AcMal _n - <i>b</i> -PDL _{6k} - <i>b</i> -AcMal _n | 9,900 ^b | 1.04 | 0.64 |
| AcMal _n - <i>b</i> -PDL _{10k} - <i>b</i> -AcMal _n | 14,300 ^b | 1.04 | 0.76 |
| AcMal _n - <i>b</i> -PDL _{22k} - <i>b</i> -AcMal _n | 25,900 ^b | 1.04 | 0.87 |

^aDetermined by ¹H NMR spectroscopy in CDCl₃. ^bCalculated from the molecular weight of AcCel_n-C≡CH or AcMal_n-C≡CH determined by MALDI-TOF MS measurement and the molecular weight of the corresponding N₃-PDL-N₃ determined by ¹H NMR spectroscopy in CDCl₃. ^cDetermined by SEC in THF using polystyrene standards. ^dCalculated using the density of each block: 1.29 g cm⁻³ for AcCel_n-C≡CH, 1.20 g cm⁻³ for AcMal_n-C≡CH, and 0.97 g cm⁻³ for PDL.

≡CHに対して完全アセチル化を行い、エチニル基を有するアセチル化 $\text{Cel}_n\text{-C}\equiv\text{CH}$ ($\text{AcCel}_n\text{-C}\equiv\text{CH}$)を調製した。MALDI-TOF MS測定による構造解析の結果、アセチル化が定量的に進行したことが明らかとなり、目的通り置換度が3.0の $\text{AcCel}_n\text{-C}\equiv\text{CH}$ が得られたことを確認した。また、 $\text{AcCel}_n\text{-C}\equiv\text{CH}$ と同程度の重合度を有するアミロースベースの還元末端エチニル化トリアセチルマルトオリゴ糖 ($\text{AcMal}_n\text{-C}\equiv\text{CH}$) も合成した (Scheme 1, 下段)。

続いて、 AcCel_n または AcMal_n を両末端に有するABA型トリブロック共重合体の合成を行った。まず、1,4-ベンゼンジメタノールを開始剤、ジフェニルリン酸を触媒に用いた δ -デカノラク톤の開環重合によりPDLを合成し、続くアジド化により両末端アジド化PDL ($\text{N}_3\text{-PDL-N}_3$)を合成した (Scheme 2)。本研究では、開始剤とモノマーの仕込み比を変えることで分子量が約6,000, 10,000および22,000の3種類のPDLセグメントを合成した。最後に、3種類の $\text{N}_3\text{-PDL-N}_3$ をそれぞれ $\text{AcCel}_n\text{-C}\equiv\text{CH}$ または $\text{AcMal}_n\text{-C}\equiv\text{CH}$ とクリック反応させることで、合計6種類のセルロースベースおよびアミロースベースのABA型トリブロック共重合体 ($\text{AcCel}_n\text{-}b\text{-PDL}_x\text{-}b\text{-AcCel}_n$ および $\text{AcMal}_n\text{-}b\text{-PDL}_x\text{-}b\text{-AcMal}_n$ ($x=6k, 10k, 22k$))の合成を達成した。それぞれのサンプルの数平均分子量 (M_n)、分子量分散度 (D)、ならびにPDLセグメントの体積分率 (f_{PDL})をTable 1に示す。

3. 小角X線散乱 (SAXS) 測定によるマイクロ相分離構造の解析

合成した6種類のトリブロック共重合体のマイクロ相分離構造を調べるためにSAXS測定を行った。測定サンプルの調製は、各BCPをトルエンに溶解し、溶媒キャストすることで行った。また、マイクロ相分離を誘起するため、各ポリマーフィルムを減圧下、130°Cで6時間または24時間熱アニーリングしたサンプルも調製した。SAXS測定の結果をFigure 2に示す。アニーリングを行わなかったサンプルのSAXSプロファイルでは、セルロースベース、アミロースベースポリマーのいずれにおいても1次散乱ピーク (q^*)のみしか示さなかったことから、規則的なマイクロ相分離構造を形成して

いないことが分かった。一方で、アニーリングを行ったサンプルのSAXSプロファイルでは、明確な差異が確認された。具体的には、アミロースベースの $\text{AcMal}_n\text{-}b\text{-PDL}_x\text{-}b\text{-AcMal}_n$ ($x=6k, 10k, 22k$)はアニーリング後も明確なマイクロ相分離構造は形成されなかったのに対し、アニーリングを行ったセルロースベースの $\text{AcCel}_n\text{-}b\text{-PDL}_x\text{-}b\text{-AcCel}_n$ ($x=6k, 10k, 22k$)のSAXSプロファイルでは、高次散乱ピークが見られ、規則的なマイクロ相分離構造の形成が確認された。また、マイクロ相分離構造のモルフロジーは f_{PDL} が大きくなるに従い、ラメラからヘキサゴナルシリンダー、スフィアへと変化した。なお、ブラッグの式より算出したマイクロ相分離構造の周期間隔 (d)は約10nmであった。

以上の結果から、セルロースベースのトリブロック共重合体がアミロースベースのものよりも高いマイクロ相分離構造形成能を有していることが明らかになった。これは、セルロース骨格を有する AcCel_n セグメントの高い剛直性と配列性に起因するものと考えられる。実際 β グルカンの一種であるセルロースは、 α グルカンであるアミロースよりも長いクーン長 (または持続長) を有することが報告されている^{11, 20, 21})。この高い剛直性が AcCel_n セグメントにも反映され、セルロースベースBCPの配列性を向上させることでマイクロ相分離構造形成が促進されたものと推察される。

4. 引張試験による力学特性の調査

最後に、各BCPの力学特性を調査するため、引張試験を行った。引張試験用のサンプルは、SAXS測定と同様に溶媒キャストすることでフィルムを作製し、ドッグボーン型に切り抜くことで調製した。なお、6種類のBCPのうち、 $\text{AcMal}_n\text{-}b\text{-PDL}_{22k}\text{-}b\text{-AcMal}_n$ は粘着性が非常に高かったため、引張試験サンプルの作製は困難であった。

引張試験の結果および応力-ひずみ曲線をそれぞれTable 2およびFigure 3に示す。まず、 f_{PDL} が小さい $\text{AcCel}_n\text{-}b\text{-PDL}_{6k}\text{-}b\text{-AcCel}_n$ および $\text{AcMal}_n\text{-}b\text{-PDL}_{6k}\text{-}b\text{-AcMal}_n$ の応力-ひずみ曲線は、いずれも降伏点を示したことからハードプラスチック様の力学特性を有していることが分かった。一方、 f_{PDL} が大きい $\text{AcCel}_n\text{-}b\text{-PDL}_{10k}\text{-}b\text{-AcCel}_n$, $\text{AcCel}_n\text{-}b\text{-PDL}_{22k}\text{-}b\text{-AcCel}_n$ および $\text{AcMal}_n\text{-}b\text{-PDL}_{10k}\text{-}b\text{-AcMal}_n$ の応力-

ひずみ曲線では、降伏点を示さず、良く伸びる性質を示し、エラストマー様の力学特性を有していることが判明した。こうした性質は、本BCPの分子設計を一般的な熱可塑性エラストマーと同様にABA型トリブロック共重合体としたことに起因していると考えられ、両端の糖鎖セグメントが物理的架橋点として作用したことが示唆された。以上の結果から、柔軟鎖であるPDLセグメントの割合

(f_{PDL}) を変えることで、力学特性を制御できることが分かった。さらに興味深いことに、同程度の f_{PDL} を有するサンプル間で比較すると、セルロースベースサンプルの方が優れた力学特性を示したことが分かる。例えば、 $\text{AcCel}_n\text{-}b\text{-PDL}_{10k}\text{-}b\text{-AcCel}_n$ のヤング率、破断伸び、破断強度および靱性は $\text{AcMal}_n\text{-}b\text{-PDL}_{10k}\text{-}b\text{-AcMal}_n$ よりもそれぞれ2.3、1.8、4.4および6.8倍となっている。このようにセルロー

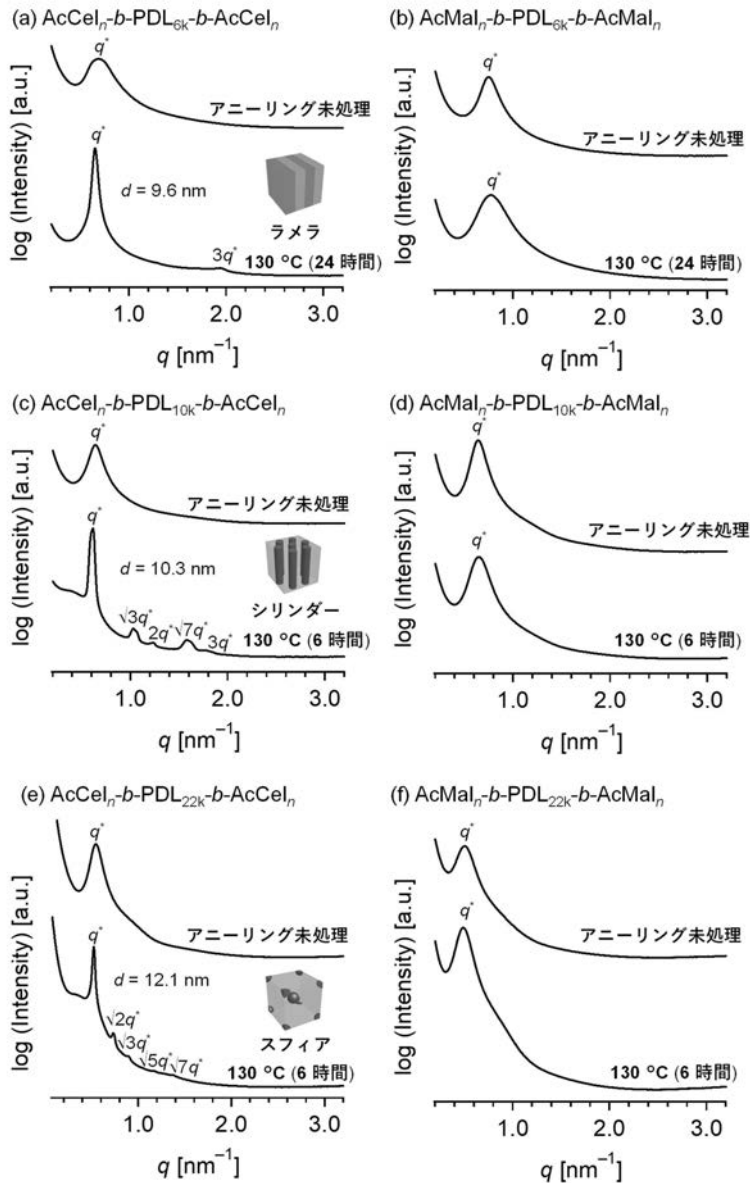


Figure 2. SAXS profiles of (a) $\text{AcCel}_n\text{-}b\text{-PDL}_{6k}\text{-}b\text{-AcCel}_n$, (b) $\text{AcMal}_n\text{-}b\text{-PDL}_{6k}\text{-}b\text{-AcMal}_n$, (c) $\text{AcCel}_n\text{-}b\text{-PDL}_{10k}\text{-}b\text{-AcCel}_n$, (d) $\text{AcMal}_n\text{-}b\text{-PDL}_{10k}\text{-}b\text{-AcMal}_n$, (e) $\text{AcCel}_n\text{-}b\text{-PDL}_{22k}\text{-}b\text{-AcCel}_n$, and (f) $\text{AcMal}_n\text{-}b\text{-PDL}_{22k}\text{-}b\text{-AcMal}_n$ before thermal annealing and after annealing at 130 °C for 6 or 24 h.

Table 2. Tensile properties of the block copolymers specimens^a

| BCP | young's modulus (MPa) | strain at break (%) | stress at break (MPa) | toughness (MJ m ⁻³) |
|--|--------------------------|------------------------|--------------------------|------------------------------------|
| AcCel _n -b-PDL _{6k} -b-AcCel _n | 69±5.1 | 209±17.6 | 5.8±0.082 | 8.9±0.90 |
| AcCel _n -b-PDL _{10k} -b-AcCel _n | 13±1.7 | 356±8.99 | 7.1±0.47 | 15±1.2 |
| AcCel _n -b-PDL _{22k} -b-AcCel _n | 1.3±0.062 | 385±16.0 | 1.7±0.047 | 3.8±0.17 |
| AcMal _n -b-PDL _{6k} -b-AcMal _n | 61±6.8 | 150±14.6 | 2.8±0.12 | 4.2±0.48 |
| AcMal _n -b-PDL _{10k} -b-AcMal _n | 5.6±5.1 | 198±13.6 | 1.6±0.14 | 2.2±0.29 |

^aTensile properties are shown as average values (with standard deviations) for three specimens.

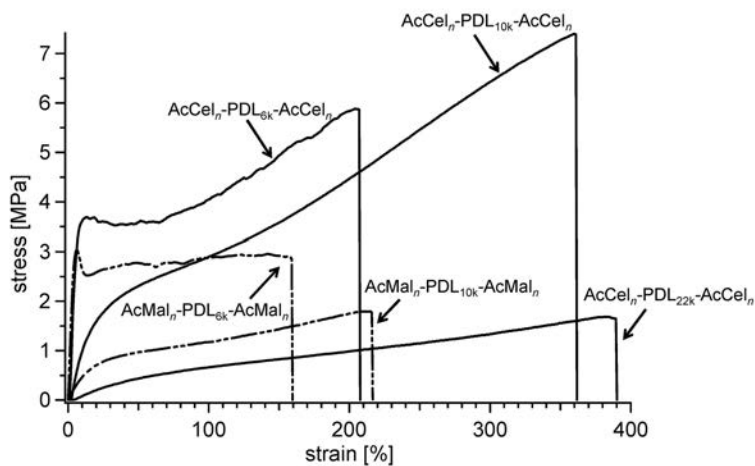


Figure 3. Typical stress-strain curves of the AcCel_n-b-PDL_{6k}-b-AcCel_n, AcCel_n-b-PDL_{10k}-b-AcCel_n, AcCel_n-b-PDL_{22k}-b-AcCel_n, AcMal_n-b-PDL_{6k}-b-AcMal_n, and AcMal_n-b-PDL_{10k}-b-AcMal_n specimens (crosshead speed: 10 mm min⁻¹).

スペースBCPが優れた力学特性を示した原因として、ハードセグメントの構造の違いが挙げられる。過去のX線構造解析の結果から、セルローストリアセテートはシート状の、アミローストリアセテートはらせん状の構造を形成することが知られている²²⁻²⁵⁾。このシート構造によりAcCel_nセグメント間で強い分子間相互作用が誘起され、物理的架橋点がより強固になり、AcCel_n-b-PDL_x-b-AcCel_nの優れた力学特性の発現に寄与したものと考えられる。

5. 結論

酵素重合、開環重合、およびクリック反応を駆使することでセルロースペーストリブロック共重

合体 (AcCel_n-b-PDL_x-b-AcCel_n) の精密合成に成功した。さらに、その比較対象となるアミロースペースのトリブロック共重合体 (AcMal_n-b-PDL_x-b-AcMal_n) の精密合成も達成した。SAXS測定や引張試験により、AcCel_n-b-PDL_x-b-AcCel_nの高いマイクロ相分離構造形成能や力学特性を明らかにした。興味深いことに、同等分子量のAcCel_n-b-PDL_x-b-AcCel_nとAcMal_n-b-PDL_x-b-AcMal_nを比較することでトリアセチルグルコースユニットの結合様式の違いがマイクロ相分離挙動および物性に大きな影響を与えることが判明した。さらに、本研究で合成したAcCel_n-b-PDL_x-b-AcCel_nのヤング率は、熱可塑性ゴムやポリスチレン系熱可塑性エラストマーなどの市販品に匹敵するものであった。本研究で

得られた知見を基に、今後は中間鎖の最適化やセルロースアセテートセグメントの重合度・置換度の調整などを通じてより強靱なエラストマーや強固なプラスチック材料の創製に挑んでいきたい。また、アミロースベースサンプルとの比較により判明したセルロースベースポリマーのユニークな性質が、新しい高機能バイオベース高分子材料創製につながることを期待している。

謝辞

本研究の遂行において、多大なご協力をいただいた新潟大学農学部 北岡本光 教授 (pET28a-CDP プラスミドの提供)、北海道大学大学院工学研究院 松本謙一郎 教授 (引張試験) および日本食品化工様 (マルトオリゴ糖の提供) にこの場を借りて感謝申し上げます。また、本研究はJSPS科研費 (19H02549, 20H02792, 19H02769)、フロンティア化学教育研究センター (北海道大学)、フォトエキサイトニクス研究拠点 (北海道大学)、創成特定研究事業 (北海道大学)、公益財団法人 池谷科学技術振興財団、公益財団法人 旭硝子財団および公益財団法人 豊田理化学研究所の助成により行われました。合わせて感謝申し上げます。

参考文献

- 1) Zhu, Y.; Romain, C.; Williams, C. K. Sustainable polymers from renewable resources. *Nature* **2016**, *540*, 354–362.
- 2) Östmark, E.; Nyström, D.; Malmström, E. Unimolecular Nanocontainers Prepared by ROP and Subsequent ATRP from Hydroxypropylcellulose. *Macromolecules* **2008**, *41*, 4405–4415.
- 3) Nouvel, C.; Frochot, C.; Sadtler, V.; Dubois, P.; Dellacherie, E.; Six, J. -L. Polylactide-Grafted Dextran: Synthesis and Properties at Interfaces and in Solution. *Macromolecules* **2004**, *37*, 4981–4988.
- 4) Palumbo, F. S.; Pitarresi, G.; Mandracchia, D.; Tripodo, G.; Giammona, G. New graft copolymers of hyaluronic acid and polylactic acid: Synthesis and characterization. *Carbohydr. Polym.* **2006**, *66*, 379–385.
- 5) Colinet, I.; Dulong, V.; Hamaide, T.; Le Cerf, D.; Picton, L. New amphiphilic modified polysaccharides with original solution behaviour in salt media. *Carbohydr. Polym.* **2009**, *75*, 454–462.
- 6) Maruyama, A.; Ishihara, T.; Kim, J. -S.; Kim, S. W.; Akaike, T. Nanoparticle DNA Carrier with Poly(L-Lysine) Grafted Polysaccharide Copolymer and Poly(D,L-Lactic Acid). *Bioconjug. Chem.* **1997**, *8*, 735–742.
- 7) Asayama, S.; Nogawa, M.; Takei, Y.; Akaike, T.; Maruyama, A. Synthesis of Novel Polyampholyte Comb-Type Copolymers Consisting of a Poly(L-Lysine) Backbone and Hyaluronic Acid Side Chains for a DNA Carrier. *Bioconjug. Chem.* **1998**, *9*, 476–481.
- 8) Aissou, K.; Otsuka, I.; Rochas, C.; Fort, S.; Halila, S.; Borsali, R. Nano-Organization of Amylose-*b*-Polystyrene Block Copolymer Films Doped with Bipyridine. *Langmuir* **2011**, *27*, 4098–4103.
- 9) Isono, T.; Kawakami, N.; Watanabe, K.; Yoshida, K.; Otsuka, I.; Mamiya, H.; Ito, H.; Yamamoto, T.; Tajima, K.; Borsali, R.; Satoh, T. Microphase separation of carbohydrate-based star-block Copolymers with sub-10 nm periodicity. *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 1119–1129.
- 10) Isono, T.; Komaki, R.; Lee, C.; Kawakami, N.; Ree, B. J.; Watanabe, K.; Yoshida, K.; Mamiya, H.; Yamamoto, T.; Borsali, R.; Tajima, K.; Satoh, T. Rapid access to discrete and monodisperse block co-oligomers from sugar and terpenoid toward ultrasmall periodic nanostructures. *Commun. Chem.* **2020**, *3*, 1–9.
- 11) Schatz, C.; Lecommandoux, S. Polysaccharide-Containing Block Copolymers: Synthesis, Properties and Applications of an Emerging Family of Glycoconjugates. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 1664–1684.
- 12) Arrington, K. J.; Haag, J. V.; French, E. V.;

- Murayama, M.; Edgar, K. J.; Matson, J. B. Toughening Cellulose: Compatibilizing Polybutadiene and Cellulose Triacetate Blends. *ACS Macro Lett.* **2019**, *8*, 447–453.
- 13) Kamitakahara, H.; Enomoto, Y.; Hasegawa, C.; Nakatsubo, F. Synthesis of diblock copolymers with cellulose derivatives. 2. Characterization and thermal properties of cellulose triacetate-clock-oligoamide-15. *Cellulose* **2005**, *12*, 527–541.
- 14) Chen, J.; Kamitakahara, H.; Edgar, K. J. Synthesis of polysaccharide-based block copolymers via olefin cross-metathesis. *Carbohydr. Polym.* **2020**, *229*, 115530.
- 15) Hiraishi, M.; Igarashi, K.; Kimura, S.; Wada, M.; Kitaoka, M.; Samejima, M. Synthesis of highly ordered cellulose II in vitro using cellodextrin phosphorylase. *Carbohydr. Res.* **2009**, *344*, 2468–2473.
- 16) Nohara, T.; Sawada, T.; Tanaka, H.; Serizawa, T. Enzymatic Synthesis of Oligo(ethylene Glycol)-Bearing Cellulose Oligomers for in Situ Formation of Hydrogels with Crystalline Nanoribbon Network Structures. *Langmuir* **2016**, *32*, 12520–12526.
- 17) Pylkkänen, R.; Mohammadi, P.; Arola, S.; De Ruijter, J. C.; Sunagawa, N.; Igarashi, K.; Penttilä, M. *In Vitro* Synthesis and Self-Assembly of Cellulose II Nanofibrils Catalyzed by the Reverse Reaction of *Clostridium Thermocellum* Cellodextrin Phosphorylase. *Biomacromolecules* **2020**, *21*, 4355–4364.
- 18) Serizawa, T.; Kato, M.; Okura, H.; Sawada, T.; Wada, M. Hydrolytic activities of artificial nanocellulose synthesized via phosphorylase-catalyzed enzymatic reactions. *Polym. J.* **2016**, *48*, 539–544.
- 19) Sugiura, K.; Sawada, T.; Tnaka, H.; Serizawa, T. Enzyme-catalyzed propagation of cello-oligosaccharide chains from bifunctional oligomeric primers for the preparation of block co-oligomers and their crystalline assemblies. *Polym. J.* in press.
- 20) Jiang, X.; Kitamura, S.; Sato, T.; Terao, K. Chain Dimensions and Stiffness of Cellulosic and Amylosic Chains in an Ionic Liquid: Cellulose, Amylose, and an Amylose Carbamate in BmimCl. *Macromolecules* **2017**, *50*, 3979–3984.
- 21) Seger, B.; Aberle, T.; Burchard, W. Solution Behaviour of Cellulose and Amylose in Iron-Sodiumtartrate (FeTNa). *Carbohydr. Polym.* **1996**, *31*, 105–112.
- 22) Roche, E.; Chanzy, H.; Boudeulle, M.; Marchessault, R. H.; Sundararajan, P. Three-Dimensional Crystalline Structure of Cellulose Triacetate II. *Macromolecules* **1978**, *11*, 86–94.
- 23) Takahashi, Y.; Nishikawa, S. Crystal Structure of Amylose Triacetate I. *Macromolecules* **2003**, *36*, 8656–8661.
- 24) Sikorski, P.; Wada, M.; Heux, L.; Shintani, H.; Stokke, B. T. Crystal Structure of Cellulose Triacetate I. *Macromolecules* **2004**, *37*, 4547–4553.
- 25) Zugenmaier, P.; Steinmeier, H. Conformation of some amylose triesters: The influence of side groups. *Polymer* **1986**, *27*, 1601–1608.
-