



Title	Preparation and Application of Functionalized Materials based on Poly( $\epsilon$ -caprolactone)
Author(s)	曹, 玉
Citation	大阪大学, 2024, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/101444">https://doi.org/10.18910/101444</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

## 論文内容の要旨

氏 名 ( CAO YU )	
論文題名	Preparation and Application of Functionalized Materials based on Poly( $\epsilon$ -caprolactone) (ポリカプロラク톤を基盤とする機能性材料の創製と応用)
論文内容の要旨	
<p>As people's demands for materials continue to evolve, it is becoming increasingly challenging for any single material to fully satisfy these needs, which has promoted the development of new polymers with specific functions. Such polymers are referred as advanced functional polymers, which hold significant potential for applications in various fields. However, the extensive use of polymer materials also imposes a significant burden on the environment due to their persistence and difficulty in degrading, resulting in some harmful problems such as plastic pollution and textile pollution. This highlights the importance of biodegradable polymers. Moreover, the functionalization of biodegradable polymers is crucial for practical applications. In this thesis, extensive research was undertaken to explore the functionalization of Poly(<math>\epsilon</math>-caprolactone) (PCL) using surface modification and filler modification methods. These methods involved introducing diverse functional groups onto the surfaces or throughout PCL-based materials.</p> <p>In Chapter 1, PCL was functionalized by surface oxidation method using chlorine dioxide radical (<math>\text{ClO}_2^\cdot</math>) gas, facilitated by ultraviolet (UV) light irradiation. The study investigated the effects of oxidation duration and UV light intensity on elemental ratios, chemical components, and morphology. Additionally, a dye test was conducted to confirm the presence of carboxyl groups and to elucidate the underlying mechanism. In addition, electroless metal plating was employed on oxidized PCL film to explore its potential applications. This approach is expected to expand the range of available materials suitable for polymer substrates coated with metal layers.</p> <p>In Chapter 2, a porous monolithic material was fabricated with a PCL matrix using the non-solvent thermally-induced phase separation (N-TIPS) method. Subsequently, surface modification of the PCL monolith was achieved using polydopamine (PDA) due to its strong adhesion property. The PDA-coated PCL monolith (PDA-PCL monolith) served as a catalyst support for dye wastewater treatment. In this study, gold (Au) particles were immobilized onto the surface of the PDA-PCL monolith, leveraging PDA's adhesion properties akin to double-sided tape. Furthermore, the catechol groups within PDA acted as reducing agents to convert <math>\text{Au}^{3+}</math> ions to Au, facilitating the formation of Au particles. The resulting Au@PDA-PCL monolith was employed as a flow reactor using a peristaltic pump to degrade azo dyes in water.</p> <p>In Chapter 3, a photoluminescent film incorporating PCL and nitrogen-doped carbon quantum dots (N-CQDs) with the function of information protection and encryption was prepared. The N-CQDs were synthesized from citric acid with urea as a dopant for the enhancement of fluorescent properties. Then, the synthesized N-CQDs was utilized as a filler for the modification of PCL film, providing an enhanced hydrophilicity and mechanical properties. The good photoluminescent properties of N-CQDs was preserved in PCL/N-CQDs composite film. Based on this, the information encryption and decryption were achieved using UV light.</p> <p>In summary, functionalization of PCL was prepared with various methods, demonstrating different application potentials. This thesis aims to contribute to the development of the next generation of functionalized PCL materials and explores their applications in various fields.</p>	

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( CAO YU )		
	(職)	氏 名
論文審査担当者	主 査	教授 宇山 浩
	副 査	教授 藤内 謙光
	副 査	教授 櫻井 英博
	副 査	教授 南方 聖司
	副 査	教授 佐伯 昭紀
	副 査	教授 中山 健一
	副 査	教授 能木 雅也
	副 査	教授 古澤 孝弘

## 論文審査の結果の要旨

本論文では、ポリカプロンラクトン（PCL）の親水性や機械的な強度といった物性の向上に着目し、PCLを基盤とする機能性材料の設計と作製に関する研究をまとめたものであり、序論と本論三章、総括からなる。その内容を要約すると以下のとおりである。

第一章では、紫外線照射することで光活性化二酸化塩素ラジカル（ $\text{ClO}_2\cdot$ ）ガスを用いた表面酸化法により、PCLフィルムの表面に極性官能基を導入して機能化することを検討した。光活性化 $\text{ClO}_2\cdot$ により極性官能基がPCLフィルムの表面に導入し、酸化後に酸素比と酸素含有成分が増加し、水接触角が減少することでPCLフィルム表面が疎水性から親水性に変化したことを確認された。PCLフィルムでは薄い表面層のみが酸化されたため、引張強度、結晶線形特性に変化なく、分解性が向上したことが判明した。酸化されていないPCLフィルムと比較して、酸化されたPCLフィルムはトルイジンブルーに対して優れた吸着能力を示し、カルボキシル基が導入した。さらに、無電解銅めっきにより、酸化された PCL と銅層の間により強固な結合が観察された。したがって、金属接着性が弱いPCLは光活性化 $\text{ClO}_2\cdot$ により官能基が導入して金属接着性が向上したことを示唆された。

第二章では、非溶媒熱誘起相分離法（N-TIPS）によりPCLを基盤とした多孔質モノリス材料を作製し、接着特性を持つポリドーパミン（PDA）を用いて表面修飾によりPCLモノリスの機能化を検討した。PDA-PCLモノリスは触媒固定化マトリックスとして利用するため、モノリスに導入した接着性を持つPDAによって金（Au）粒子を固定した。さらに、PDAのカテコール基が還元剤として作用し、金イオンが金に還元してAu粒子を生成したことが確認された。作製したAu粒子を固定したPDA-PCLモノリスは、メチルオレンジ に対して高い触媒効率（98.54%）を示した。さらに、洗浄と還元することにより優れた再利用性を示し、水中のアゾ染料を分解するために応用できることを示唆された。

第三章では、カーボン量子ドット（CQDs）をフィラーとして使用し、PCLフィルムに組み込むことでPCLを機能化することを検討した。CQDsはクエン酸から合成し、尿素でドーブすることで蛍光特性が向上され、尿素の添加量によりN-CQDsの化学構造および発光特性への影響が判明した。さらに、合成されたN-CQDsとPCLを混合することで、親水性と機械的特性が向上した。PCLの結晶化温度と結晶化度により、複合フィルムは室温で不透明な特性を持ち、情報暗号化に応用できることを可能にした。N-CQDsの優れた発光特性はPCL/N-CQDs複合フィルム内で保持され、紫外線（UV）光を用いて情報の暗号化および復号化に応用できることが示唆された。

以上のように、本論文はPCLを基盤とする材料の機能化を実現し、導電材料、触媒支持体、情報の暗号化材料等用途が想定される機能化材料を創製している。これらの結果から機能化PCL材料の様々な分野における応用の面から重要な知見を与えている。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。