

Title	Fabrication of Monolithic Materials Based on Poly(vinyl alcohol) and Their Applications
Author(s)	孫, 曉霞
Citation	大阪大学, 2014, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/34500">https://doi.org/10.18910/34500</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

## 論 文 内 容 の 要 旨

氏 名 ( 孫 曉 霞 )

論文題名

Fabrication of Monolithic Materials Based on Poly(vinyl alcohol) and Their Applications  
(ポリビニルアルコールを基盤とするモノリスの合成と応用)

## 論文内容の要旨

This thesis addressed fabrication of poly(vinyl alcohol) (PVA) monolith via thermally impacted non-solvent induced phase separation method. By appropriate modifications, these materials could be used in various fields. The results obtained through this study were shown as follows.

In Chapter 1, PVA monoliths with uniform interconnected porous structures and large specific surface area in a single piece were prepared by TINIPS for the first time. The morphology of fabricated monolith was observed by SEM, the surface area was determined by BET method, the pore size distribution was obtained through NLDFT method, and the microcrystallinity was investigated via XRD. The pore and skeleton sizes of the monolith were controlled by varying the fabrication parameters such as molecular weight, polymer concentration and cooling temperature. The PVA monolith was successfully crosslinked with glutaraldehyde (GA) and become water-insoluble. The crosslinking density could be easily tuned by changing the concentration of GA, and the crosslinking time. The PVA monolith possessing relatively large surface area and mesoporous structures could offer various bio-related applications.

In Chapter 2, a stimuli-responsive PVA/sodium alginate (SA) blend monolith was fabricated by TINIPS method. The blend monolith with stimuli-responsive properties was prepared by selection of appropriate phase separation conditions for the first time. The blend monoliths with different ratios of PVA and SA were fabricated. The surface area was measured by BET method and the pore size distribution was investigated via NLDFT method. The interaction between PVA and SA was analyzed by FT-IR analysis. The stimuli-responsive properties of the obtained monolith were also discussed.

In Chapter 3, a PVA/hydroxyapatite composite monolithic scaffold was designed and prepared. The PVA monolith was prepared by TINIPS as porous matrix; the hydroxyapatite (HAp) mineralization on the PVA monolith was realized by an alternative soaking method. The morphology of HAp mineralized on the PVA monolith was observed by SEM. The characteristics of the composite monolith were investigated by XRD, EDX, and FR-IR analysis. The effect of soaking time and reaction cycle on the formation of HAp was also discussed. The obtained composite monolith was a candidate for the application of tissue engineering.

In Chapter 4, an acetoacetylated PVA monolith with acetoacetyl groups was fabricated via TINIPS method. By appropriate selection of solvent/non-solvent and precisely tuning of the solvent composition, the monolith is successfully obtained. The obtained monolith was selected as a support for enzyme immobilization. It was modified with branched polyethylenimine (PEI), a common used polycation with amine-rich structure, and subsequently with glutaraldehyde (GA), a famous reagent for enzyme immobilization. The modified monolith was finally used as a support for the enzyme immobilization.

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( 孫 曉 霞 )		
	(職)	氏 名
論文審査担当者	主 査	教 授 宇山 浩
	副 査	教 授 井上 豪
	副 査	教 授 南方 聖司
	副 査	教 授 平尾 俊一
	副 査	教 授 古澤 孝弘
	副 査	教 授 桑畑 進
	副 査	教 授 林 高史
	副 査	教 授 今中 信人
	副 査	教 授 町田 憲一
	副 査	教 授 安藤 陽一
<b>論文審査の結果の要旨</b>		
<p>本論文は熱影響貧溶媒誘起相分離法 (TINIPS) によるポリビニルアルコール (PVA) モノリスの作製に関するものであり、他の樹脂とのブレンドや適切な修飾を通して多様な分野で利用できる多孔質材料に関する研究成果をまとめたものであり、その内容を要約すると以下のとおりである。</p>		
<ol style="list-style-type: none"> <li>1 三次元の連通孔構造を有する PVA のモノリスを TINIPS 法で作製している。水を良溶媒に、アセトンを貧溶媒に用いる相分離条件を構築することで、均一なモノリスの作製条件を明らかにしている。このモノリスは高い比表面積を有し、モルフォロジーはモノリスの作製パラメーターで制御されている。ポリマー濃度、分子量を増大させることで、また、静置温度を低くすることで孔径と骨格径が小さくなることを見出している。PVA モノリスがグルタルアルデヒドで架橋され、不溶性になったモノリスが形成することを示している。架橋剤濃度や架橋時間の影響が調べられている。これらの結果から、開発された非イオン性かつ親水性の PVA モノリスにはバイオ用途における高い潜在性が示されている。</li> <li>2 PVA とアルギン酸ナトリウム (SA) ブレンドモノリスを含水メタノール中、TINIPS 法で作製している。通常、ポリマー種により相分離条件が異なるためにブレンドモノリスの作製は困難であるが、共通する適切な相分離条件を見出すことでブレンドモノリスを得ている。このブレンドモノリスは高い比表面積を有し、モルフォロジーはモノリスの作製パラメーターで制御されている。FT-IR 分析から PVA と SA の間の相互作用を明らかにしている。また、このブレンドモノリスの刺激応答特性も議論している。</li> <li>3 PVA とハイドロキシアパタイト (Hap) の複合モノリスを開発している。PVA モノリスを TINIPS 法で作製し、その表面への HAp の形成を交互浸漬法により行っている。複合モノリス表面の HAp の形態が電子顕微鏡により観察され、複合モノリスの特性は XRD、EDX、FR-IR により調べている。アパタイトの形成における浸漬時間とサイクル数の影響が調べられている。得られた複合モノリスは組織工学における足場材料としての高い潜在性を有している。</li> <li>4 アセトアセチル基を側鎖に有する PVA 誘導体を用いることで反応性モノリスを作製している。その合成には上述の PVA モノリスと同様の条件が適用されている。このモノリスを分岐ポリエチレンイミンと反応させることでア</li> </ol>		

ミノ基を導入し、続いて過剰量のグルタルアルデヒド修飾することでモノリス表面にアルデヒド基が導入されている。このアルデヒド基は酵素固定化に利用され、反応性モノリスの担体としての潜在性を示している。

以上のように、本論文は熱影響貧溶媒誘起相分離法によるポリビニルアルコールモノリスの作製法の開拓とバイオ用途を中心とする機能材料への応用を検討している。これらの結果は多孔質材料の分野における基礎・応用の両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。