



Title	Fabrication of Poly(ethylene-co-vinyl alcohol) Monoliths via Thermally Induced Phase Separation and Their Applications
Author(s)	王, 国偉
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/54010
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 (王 国 偉)

論文題名

Fabrication of Poly(ethylene-*co*-vinyl alcohol) Monoliths *via* Thermally Induced Phase Separation and Their Applications
(熱誘起相分離を利用したエチレンービニルアルコール共重合体モノリスの作製と応用)

論文内容の要旨

In this doctoral thesis, EVOH-based monoliths with mesoporous structure and high surface area were fabricated. The monoliths were applied for various applications including SERS substrates, catalyst carrier, enzyme immobilization, and copper ions adsorption.

In Chapter 1, mesoporous EVOH monoliths were fabricated from the EVOH solution in a mixed solvent of IPA and water by TIPS. The morphology of the monoliths could be controlled by altering the fabrication conditions such as the cooling temperature and the concentration of EVOH. The resulting EVOH monoliths possessed large specific surface area and uniform mesoporous structure. In addition, the EVOH monoliths were successfully activated by CDI.

In Chapter 2, a unique method was developed for the generation of AgNPs embedded mesoporous EVOH monoliths. The existence of AgNPs was confirmed by TEM and EDX observation. The monoliths with uniformly dispersed AgNPs could detect MBA solution of low concentration (10^{-13} M). Moreover, the monoliths showed high Raman signal reproducibility toward MBA. Compared with conventional porous SERS substrates, which need complicated fabrication processes, the proposed method enabled facile one-pot fabrication of the substrates.

In Chapter 3, a one-pot method to fabricate PdNPs captured in mesoporous EVOH monoliths has been developed using TIPS method. The created PdNPs with diameters of 5-10 nm were dispersed uniformly in the PdNPs-EVOH monoliths. The XRD result showed the characteristic peaks of PdNPs. In addition, the monoliths demonstrated outstanding SMC catalytic performance toward various substrates. Furthermore, the monoliths exhibited low leaching property and high reusability.

In Chapter 4, catalase was immobilized onto the CDI activated EVOH monoliths. The immobilized catalase retained 75% of its initial activity after eleven successive cycles of decomposition

of hydrogen peroxide. In addition, both the pH and temperature profiles of the free and immobilized catalase were confirmed. The immobilized catalase showed same maximum pH and temperature values to that of the free catalase. Moreover, the immobilized catalase exhibited better thermal stability than free catalase.

In Chapter 5, a monolithic material based on biocompatible EVOH and chitosan was fabricated by TIPS for the first time. The blend monolith showed mesoporous structure. FT-IR suggests the successful blend of the two polymers. The chitosan layer was interestingly located on the inner surface of the monoliths. Additionally, the blend monoliths showed good adsorption and desorption properties toward copper ions.

In conclusion, EVOH monoliths were successfully fabricated from the EVOH solution by TIPS technique using the unique affinity of EVOH toward IPA and water. The fabricated monoliths with interconnected porous structure have been applied for various applications. The monoliths will find applications in many other fields and contribute to the sustainable development.

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (王 国 偉)			
論文審査担当者	(職)	氏 名	
	主 査	教授	宇山 浩
	副 査	教授	古澤 孝弘
	副 査	教授	井上 豪
	副 査	教授	桑畑 進
	副 査	教授	林 高史
	副 査	教授	南方 聖司
	副 査	教授	町田 憲一
	副 査	教授	今中 信人
	副 査	教授	櫻井 英博

論文審査の結果の要旨

本論文は高分子溶液の熱誘起相分離 (TIPS) によりエチレンービニルアルコール共重合体(EVOH)モノリスを作製し、多様な分野で利用できる材料に応用展開した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。

第1章では、親水性ポリマーである EVOH を用いて TIPS 法により高分子モノリスを作製している。加熱により EVOH をイソプロピルアルコールと水の混合溶媒に溶解させ、それを冷却するといった簡便な手法で機能材料として有望な反応性モノリスを得ている。得られた EVOH モノリスは三次元の連通孔構造を有し、高い表面積を示した。また、溶媒組成や温度などの相分離条件がモノリスのモルフォロジーに与える影響を詳細に調べ、それにより骨格径や孔径などの微細構造を精密に制御している。

第2章では、銀ナノ粒子存在下に EVOH の相分離を進行させることにより、有機－無機ハイブリッド EVOH モノリスを作製している。このモノリスは銀ナノ粒子の凝集を抑制したことで表面増強ラマン散乱(Surface Enhanced Raman Scattering, SERS)活性を示し、微量のメルカプト安息香酸を高感度で検知可能であることが明らかにされている。また、SERS スペクトルは優れた再現性を示した。これらの結果は有機－無機ハイブリッド EVOH モノリスが環境汚染物質の検知等を目的としたセンサーへの応用可能であることを示している。

第3章では、Pd を担持した新規な有機－無機ハイブリッド EVOH モノリスを一段階で作製している。また、この Pd 担持 EVOH モノリスを鈴木・宮浦カップリング(SMC)反応の触媒として利用し、その特性を評価した。SMC 反応中に Pd の漏出はほとんどなく、様々な基質に対して Pd 担持 EVOH モノリスは優れた反応加速作用を示した。これらの結果は安価な原料から簡便に作製できる Pd 担持 EVOH モノリスが高付加価値な固定化触媒として利用できる可能性を示唆している。

第4章では、EVOH のヒドロキシ基の反応性を利用して酵素の固定化を行っている。EVOH とカルボニルジイミダゾールと反応させることで EVOH のヒドロキシ基を活性化し、これを基点にカタラーゼを固定している。得られたカタラーゼ固定化モノリスの酵素活性は非固定化カタラーゼと比べて熱的安定性が著しく向上し、更に繰り返し使用による酵素活性の低下も大幅に抑制された。これらの結果は酵素固定化担体としての EVOH モノリスの高い潜在性を示している。

第5章では、バイオポリマーであるキトサンを添加した **EVOH** 溶液の相分離により高分子ブレンドモノリスを作製している。キトサンは多孔体骨格の表面に集積し、高い表面積を保持していることが明らかにされている。また、キトサンのアミノ基を利用することで、高い金属イオン吸着能を示した。これらの結果より、重金属イオンの除去を目的とした排水処理用フィルターとして高分子ブレンドモノリスの応用が期待される。

以上のように、本論文は熱誘起相分離を基盤技術とした **EVOH** モノリスの作製法と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。