OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Mechanically Adaptive Functional Hydrogels Based on Polysaccharide Skeleton
Author(s)	銭, 晨
Citation	大阪大学, 2020, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/77483
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（QIAN CHEN）	
論文題名	Mechanically Adaptive Functional Hydrogels Based on Polysaccharide Skeleton （多糖骨格を基盤とした機械的強度を制御できる機能性ハイドロゲルの開発）

論文内容の要旨

Mechanically adaptive hydrogels are novel smart hydrogels which can change mechanical characteristics on demands. However, inevitable swelling/shrinkage of hydrogel occurs with the mechanical property change and impedes their practical applications. In this doctoral thesis, the author presented non-swellable mechanically adaptive hydrogels based on polysaccharide skeletons. The hydrogels prepared from alginate and BC showed non-swellable feature in mechanical property changes with distinct functionalities.

In Chapter 1, alginate-based mechanically adaptive hydrogels were prepared through copolymerization of alginate-methacrylate and sodium *p*-styrene sulfonate. The developed dually crosslinked alginate-poly(styrene sulfonate) (Alg-PSS) hydrogels could modulate their mechanical properties with a stable volume. The reversible ionic cross-linkers between Ca^{2+} and carboxylate/sulfonate groups in the network of Alg-PSS hydrogels would be disrupted by Na^{+}, gave rise to softening of the hydrogels. Moreover, the PSS chains crosslinked in the hydrogel network underwent a coil-globule transition in concentrated NaCl solutions and suppressed hydrogel swelling in the softening process. The optimized hydrogel showed dramatic tensile modulus changes with negligible volume changes in response to Na^{+} and Ca^{2+}.

In Chapter 2, a novel strategy for fabricating stiffness adjustable hydrogel that composed of a BC matrix and grafted PSS was presented. In deionized water, the grafted PSS chains were ionized and generated an osmotic pressure in BC-*g*-PSS hydrogel to resist external compression. However, the difference in the concentrations of movable ions between the polymeric chains and the external solution decreased in high ionic strength solutions, leading to a decrease of osmotic pressure inside the gel. Thus, BC-*g*-PSS gels drastically softened when being exposed to NaCl solutions. Importantly, the cellulosic network of BC resisted to potential volume changes. Therefore, this mechanically adaptive hydrogel shows a unique reversible stiffness change in response to ionic strength without any obvious volume changes. Moreover, the cellulosic nanofiber network of BC-*g*-PSS hydrogel could be utilized as a synthesis template in fabricating conductive BC hydrogel. Inherited the ultra-fine anisotropic structure of BC, the hydrogel showed anisotropy-dependent conductivity with high water content.

In Chapter 3, poly(acrylic acid) (PAA) and a polyampholyte (PAmph) system were grafted to BC, respectively. The BC-*g*-PAA composite hydrogels showed adjustable stiffness in response to pH changes. Based on this, the hydrogel showed interesting squat actuation to reversibly lift a weight. The BC-*g*-PAmph composite hydrogels exhibited dual pH-responsiveness. The surrounding solution-independent softening of BC-*g*-PAA hydrogel was observed under UV irradiation via a photo-triggered pH jump reaction. The spatiotemporally controllable softening with actuation was achieved in BC-*g*-PAA hydrogel by selective UV irritation.

In summary, the presented strategies for developing functional mechanically adaptive hydrogels in this thesis will contribute to developing the next generation of mechanically adaptive hydrogels. The author believes this thesis will open a door to an exploration of these materials as novel smart materials in practical applications.

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（ QIAN CHEN ）			
論文審査担当者		（職）	氏　　名
	主 査	教 授	宇山　浩
	副 査	教 授	桑畑　進
	副 査	教 授	佐伯　昭紀
	副 査	教 授	林　高史
	副 査	教 授	中山　健一
	副 査	教 授	南方　聖司
	副 査	教 授	櫻井　英博
	副 査	教 授	今中　信人
	副 査	教 授	藤内　謙光
	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

本論文は、多糖骨格を基盤とした機械的強度を制御可能な機能性ハイドロゲルの開発に関するものであり、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、アルギン酸を基盤とした機械的強度を制御可能なハイドロゲルを開発している。アルギン酸メタクリレートとスチレンスルホン酸ナトリウムの共重合によって作製されたアルギン酸-ポリ(スチレンスルホン酸ナトリウム) (Alg-PSS)ハイドロゲルは一定体積のまま、機械的強度が変化することが示されている。Alg-PSS ハイドロゲルは、共有結合による架橋点に加えて、カルボン酸やスルホン酸とカルシウムイオン (Ca^{2+})からなる可逆的なイオン架橋を有しいる。このイオン架橋はナトリウムイオン(Na^{+})の添加によって崩壊し、ゲルが柔らかくなるが、PSS 鎖は NaCl 濃度の増加に伴ってランダムコイル状態からグロビュール状態へと変化するため、軟化過程によってハイドロゲルの膨潤が抑制されるメカニズムが提案されている。

第二章では、バクテリアセルロース (BC)ペリクルに対して PSS をグラフトする新たな戦略により、機械的強度を調節可能なハイドロゲル (BC-*g*-PSS)を作製している。脱イオン水中ではグラフトした PSS がイオン化しているため浸透圧が誘起され、機械的強度が高かった。それに対して、外液のイオン強度が増加すると浸透圧が減少し、BC-*g*-PSS ハイドロゲルは劇的に軟化することが示されている。このとき、BC のセルロースナノファイバーネットワークによって膨潤・収縮が抑制され、体積変化はほとんど示さなかった。さらに、BC-*g*-PSS ゲルに導電性高分子を導入すると、セルロースナノファイバーを被覆するように導電性高分子が修飾され、高含水率を示しながら、異方性を有する導電性ハイドロゲルを合成可能であることが示されている。

第三章では、ポリアクリル酸 (PAA)または両性電解質 (PAmph)を BC にグラフトし、pH に応答して機械的強度が変化するゲルの作製について述べている。BC-*g*-PAA ゲルは、pH 変化に応答してスクワット型の運動を示し、BC-g-PAmph ゲルは二重の pH 応答性を示すことが明らかにされている。光酸発生剤を併用することで、紫外線照射によって BC-*g*-PAA ゲルは部位選択的に軟化可能であることが示されている。

以上のように、本論文では、多糖骨格を利用した機械的強度が制御可能なハイドロゲルの新たな合成戦略が示されており、新しい機能性材料の設計指針を与えるものである。よって、博士論文として価値あるものと認める。