OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on Functionalization of Stimuli-Responsive Network Materials Based on Cellulose through Morphology Control
Author(s)	Roopsung, Nontarin
Citation	大阪大学, 2023, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/92934
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

Form 3

Abstract of Thesis

Name (ROOPSUNG NONTARIN)	
Title	Studies on Functionalization of Stimuli-Responsive Network Materials Based on Cellulose through Morphology Control (セルロースを基盤とした刺激応答性ネットワーク材料の形態制御による機能化に関する研究)

Abstract of Thesis

Stimuli-responsive materials have received considerable attention due to their wide variety of applications. In response to environmental stimuli, stimuli-responsive polymers in these materials generate functions based on their physicochemical features. While the performance of stimuli-responsive materials created solely from responsive polymers could be inadequate due to their poor mechanical strength and shape retention capacity. A feasible technique for expressing stimuli-responsive materials with remarkable mechanical stability is to construct materials consisting of responsive polymers and stable networks. However, there is frequently a trade-off between stimuli-responsive characteristics and mechanical stability of materials. Therefore, it is essential to create materials that establish a reasonable balance between them. In this dissertation, three studies are presented to produce functional stimuli-responsive materials based on morphological control of network structures, that focused on the unique characteristics of cellulose-based materials and thermoeresponsive polymers. The common aim of these studies is to develop materials in which cellulose domains and responsive polymers contribute to their functionality in synergistic manners.

In Chapter 1, a thermoresponsive polymer was incorporated into a porous supporting material to fabricate stiffness-changing materials with high structural stability. Poly(stearyl methacrylate) (PSMA) was utilized as the responsive domain owing to the phase-changing behavior of its long alkyl side chain. A cellulose monolith (CM) was selected as the support owing to its outstanding chemical and physical stability despite its high porosity. The PSMA-modified CM (PSMA-CM) exhibited clearly detectable stiffness changes in response to temperature as a result of melting and crystallization of the PSMA domain. PSMA-CM exhibited decrease in their stiffness above the melting temperature of PSMA. Furthermore, during cyclic compressive loading-unloading tests, PSMA-CM displayed good shape recoverability, and the changes in its thermoresponsive stiffness were highly repeatable owing to both the stability of CM and the reversible responsive properties of PSMA. The establishment of a PSMA-cellulose intermingled structure facilitates PSMA-CM to express its stimuli-responsive properties based on PSMA.

In Chapter 2, composite hydrogels based on bacterial cellulose (BC) and PSMA were designed for the preparation of thermoresponsive hydrogels. The incorporated PSMA domain in the BC network exhibited particle-shaped morphology. Also, the robust network of the BC led to the shape stability of the hydrogel composites. The incorporation of PSMA particles into a hydrogel network was a valuable method for enhancing thermoresponsiveness because the particles served as effective reinforcing filler in the materials in a stiff state, while providing less effect on the mechanical strength of the supporting network in a soft state. Furthermore, the density and distribution of PSMA particles influence the responsiveness, and they were controlled with preparation conditions such as solvents and feed concentration of stearyl methacrylate. Additionally, the responsiveness of the composite gels was tunable by simply tailoring the amount of PSMA, and an increase in the amount of incorporated PSMA led to an enhanced gap between the stiff and soft states of the final product.

In Chapter 3, thermoresponsive single-layer hydrogel actuators were produced by generating a gradient distribution of cellulose nanocrystals (CNCs) in a poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) hydrogel network by electrophoresis of negatively charged CNC. Tunable bending properties of the composite hydrogels, such as the thermoresponsive bending speed and angle, were realized by varying the electrophoresis time, applied voltage, and CNC concentration. By varying these conditions, the gradient distribution of the CNCs could be optimized, leading to fast bending and large bending angles of the hydrogels. Bending properties are attributed to the gradient distribution of CNCs causing different deswelling rates across the hydrogel network owing to reinforcing effects. Bending ability is also influenced by differences in the CNC dimensions based on the sources of cellulose, which determine the rigidity of the CNC-rich layer of the polymer composites.

In summary, stimuli-responsive network materials exhibiting sharp responsive behavior with high mechanical stability were constructed by combining thermoresponsive domain and cellulose-based components with morphology control to function cooperatively. The author believes that presented strategies in this thesis will open the research for the sustainable development of the next generation of smart stimuli-responsive materials.

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名	（　Roopsung Nontarin　）	
	(職)	氏　名
論文審査担当者	主 査　教授	宇山 浩
	副 査　教授	櫻井 英博
	副 査　教授	能木 雅也
	副 査　教授	桑畑 進
	副 査　教授	藤内 謙光
	副 査　教授	林 高史
	副 査　教授	南方 聖司
	副 査　教授	今中 信人
	副 査　教授	佐伯 昭紀
	副 査　教授	中山 健一
	副 査　教授	古川 森也
	副 査　教授	古澤 孝弘

論文審査の結果の要旨

本論文は、セルロースを基盤とした刺激応答性ネットワーク材料の形態制御による機能化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、セルロースモノリス（CM）とポリ(メタクリル酸ステアリル)（PSMA）を基盤とした力学強度を制御可能な複合モノリス材料を開発している。長鎖アルキル基を側鎖に有するPSMAを温度応答性ドメインとして利用することで複合材料においてPSMAの融解-結晶化による相変化に基づいた温度に応答した剛性変化を実現している。また、支持ネットワークとしてセルロースモノリスを用いることで複合材料の高い力学強度および形状復元性に寄与している。本複合材料が明瞭な温度応答性を示すのはCM骨格の外部だけでなく内部においてもPSMAが効果的に導入された構造を有しているためであると考察されている。

第二章では、PSMAをバクテリアルセルロース（BC）ハイドロゲルに導入した複合ゲルを開発している。BCのセルロースナノファイバー（CNF）表面にPSMAをグラフトしたところCNFネットワーク中にPSMA粒子が形成することを明らかにしている。また、PSMA粒子の粒径および導入率をグラフト時の反応条件によって制御している。複合材料は温度に応答した剛性変化を発現し、PSMAの相変化に由来した硬化・軟化挙動を示している。このように、BCを支持ネットワークとして利用し、PSMA粒子を温度応答ドメインとして導入することで、明瞭な剛性変化を発現する刺激応答性ハイドロゲルを作製可能であることが示されている。

第三章では、温度応答性ハイドロゲル中に分散したセルロースナノクリスタル（CNC）の分布に勾配を付与することで、収縮時に屈曲を示すハイドロゲルアクチュエーターを開発している。電気泳動法を利用することで電場印加によりCNCをアノード側に集積し、その直後にネットワークを形成することで勾配構造を保持したゲル材料を作製している。なお、温度応答性ゲルにはポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)（PNIPAAm）ゲルを用いている。ゲルアクチュエーターの屈曲挙動はCNC濃度、印加電圧、電気泳動時間により制御可能であることが明らかにされている。さらに、CNCの繊維長が屈曲挙動に与える影響についても評価されている。温度応答性ゲルはCNC濃度が高い場合に収縮速度が遅くなることを明らかにしており、このことからCNCの勾配分布によりゲルのアノード・カソード側において収縮速度に差異が生じることでゲルの屈曲が誘起される機構が提案されている。

以上のように、本論文はセルロースを基盤とした刺激応答性ネットワーク材料の新たな合成戦略が示されており、新しい機能材料の設計指針を与えるものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。