



Title	Preparation and Applications of Smart Composite Hydrogels Using Cellulose
Author(s)	王, 娟
Citation	大阪大学, 2024, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/98765">https://doi.org/10.18910/98765</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

## Abstract of Thesis

Name ( WANG JUAN )	
Title	Preparation and Applications of Smart Composite Hydrogels Using Cellulose (セルロースを用いたスマート複合ハイドロゲルの創製と応用)
<p><b>Abstract of Thesis</b></p> <p>In this dissertation, the author incorporated biomass cellulose into polymer matrices to prepare three types of smart hydrogel sensors with excellent physical properties, and investigated the applications in information storage, strain sensors, and actuators. This thesis is expected to provide new avenues for the development of next-generation smart anti-counterfeiting materials, intelligent information storage and recognition devices, flexible electronic health monitoring equipment, and soft robotics.</p> <p>Chapter 1: To overcome the shortcomings of nanoparticle leaching, avoiding the migration of carbon dots (CDs) outside the gel when swollen, a facile fabrication of chemistry bonding fluorescent nanocomposite hydrogel based on green-synthesized CDs and fibrillated citric acid-modified cellulose (F-CAC) was reported in this chapter. Through the stupendous chemical interaction between the CDs and F-CAC, CDs/F-CAC was incorporated into a biocompatible, flexible hydrogel matrix of acrylamide (AAm) and the hydroxyethyl methyl acrylate (HEMA) copolymer, P(AAm-<i>co</i>-HEMA). The CDs/F-CAC not only significantly improved the mechanical properties and anti-fatigue performance of P(AAm-<i>co</i>-HEMA) but also endowed the hydrogels with excellent fluorescence properties. Satisfyingly, the fluorescence of the CDs/F-CAC hydrogels was quenched by Fe<sup>3+</sup> ions and recovered in an ascorbic acid/EDTA-2Na mixture solution. Thus, the as-prepared display platform of fluorescent hydrogel via ionprinting technique could be used repeatedly.</p> <p>Chapter 2: A multi-functional hydrogel-based flexible sensor was developed through an “one-pot” strategy benefiting from lignin sulfonate (LS)-metal ions (Fe<sup>3+</sup>) dynamic redox system and reversible non-covalent cross-linking formed between 3-acrylamidophenoxyboronic acid (APBA) and cellulose nanocrystals (CNC). In detail, the LS-Fe<sup>3+</sup> dynamic catalytic system resulted in rapid copolymerization of acrylamide (AM), sodium acrylate (AAS) and APBA at room temperature in the presence of ammonium persulfate (APS) as the initiator. The synergistic interactions of massive hydrogen bonding, the boronic ester bond between APBA and CNC as well as the metal-ligand complexation of Fe<sup>3+</sup> and polymer chain endowed the hydrogel with reliable and efficient self-healing properties. The AAS offered physical crosslinking sites, contributing to the significant toughness and anti-fatigue performance. Apart from facilitating the rapid preparation system, an appropriate amount of LS avoided implosion as a dispersant and enhanced mechanical strength. Furthermore, the intermediate catechol groups generated by LS enabled the hydrogel with repeatable self-adhesive behavior.</p> <p>Chapter 3: The author proposed a versatile conductive composite hydrogel with integrated near-infrared light (NIR)-driven deformation and strain sensing behaviors by combining a synthetic process of incorporation of metal-organic coordination bond into carbon nanotubes with a post <i>in-situ</i> polymerization. Specifically, the Fe<sup>3+</sup>-tannic acid (TA) complex-modified single-walled nanotubes (Fe-TA@SWNT) was introduced into a hydrogel network composed of carboxymethylcellulose (CMC), copolymer of acrylic acid (AA) and [2-(methacryloyloxy)ethyl]dimethyl-(3-sulfopropyl) ammonium hydroxide (SBMA) (P(AA-SBMA)), followed by <i>in-situ</i> polymerization of polypyrrole (PPy) in the hydrogel network using Fe-TA@SWNT, CMC, and P(AA-SBMA) as the skeletons. Through the synergistic interactions of chemical cross-linking bonds and various dynamic bonds (hydrogen bonds, ion coordination bonds, cation-<math>\pi</math> interactions, and electrostatic interactions), the prepared hydrogel exhibited significant stretchability, toughness, self-recovery, and repeatable self-adhesive properties. Moreover, the NIR photothermal effect exhibited by Fe-TA@SWNT and PPy, in conjunction with the interconnected conductive channels formed, enabled the integration of sensing and actuation functionalities within the hydrogel.</p>	

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏名 (WANG JUAN)		
論文審査担当者	(職)	氏名
	主査	教授 宇山 浩
	副査	教授 中山 健一
	副査	教授 能木 雅也
	副査	教授 藤内 謙光
	副査	教授 櫻井 英博
	副査	教授 林 高史
	副査	教授 南方 聖司
	副査	教授 佐伯 昭紀
	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、セルロースを用いたスマート複合ハイドロゲルの創製と応用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、膨潤時にハイドロゲル外への炭素量子ドット (CDS) 漏出を抑制するために、グリーン合成された CDs とフィブリル化したクエン酸修飾セルロース (F-CAC) に基づく化学結合蛍光ナノコンポジットハイドロゲルの作製と蛍光特性を検討した。CDs と F-CAC 間のアシル化反応により、CDs/F-CAC が生体適合性で柔軟なアクリルアミド (AAm) とヒドロキシエチルメチルアクリレート (HEMA) の共重合体である P(AAm-co-HEMA) のハイドロゲルマトリックスに組み込まれた。CDs/F-CAC は P(AAm-co-HEMA) の機械的性質を大幅に向上させたことだけでなく、ハイドロゲルに優れた蛍光特性を付与した。さらに、CDs/F-CAC ハイドロゲルの蛍光は鉄イオンによって消光され、アスコルビン酸/EDTA-2Na 混合溶液中で回復できた。したがって、イオノプリンティング技術による蛍光ハイドロゲルの製造プラットフォームは、繰り返し使用することができるこを示唆された。

第二章では、リグニンスルホン酸 (LS)-Fe<sup>3+</sup>の動的レドックスシステムと 3-アクリルアミドフェニルボロン酸 (APBA) とセルロースナノクリスタル (CNC) 間の可逆的非共有結合架橋を利用して「ワンポット」法により、多機能ハイドロゲルベースの柔軟なセンサーの開発を検討した。LS-Fe<sup>3+</sup>動的触媒システムにより、アクリルアミド (AM)、アクリル酸ナトリウム (AAS)、APBA がアンモニウムパーサルフェート (APS) を開始剤として室温で迅速に共重合できた。水素結合、APBA と CNC 間のボロン酸エステル結合、および Fe<sup>3+</sup>とポリマー鎖の金属-配位子錯体化の相乗効果により、ハイドロゲルには効率的な自己修復特性が付与されている。また、AAS は物理的な架橋を提供し、優れた強靭性と圧縮特性を示した。さらに、LS によって生成される中間カテコール基は、ハイドロゲルに繰り返し自己接着特性を付与することを見出されている。

第三章では、金属有機配位結合をカーボンナノチューブに組み込む合成プロセスとその後のインサイチュー重合を組み合わせて、近赤外光 (NIR) により変形およびひずみ検出挙動を統合した多用途の導電性複合ハイドロゲルを検討した。Fe<sup>3+</sup>-タンニン酸 (TA) 複合体修飾単層ナノチューブ (Fe-TA@SWNT) を、カルボキシメチルセルロース (CMC)、アクリル酸 (AA) および [2-(メタクリロイルオキシ)エチル]ジメチル-(3-スルホプロピル)アンモニウム水酸化物 (SBMA) の共重合体 (P(AA-SBMA)) で構成されるハイドロゲルネットワークに導入した。その後、Fe-TA@SWNT、CMC、および P(AA-SBMA) を骨格としたハイドロゲルネットワーク内でポリピロール (PPy) をインサイチュー重合し、水素結合、イオン配位結合、カチオン-π相互作用、および静電相互作用の相乗効果により、調製されたハイドロゲルは優れた伸縮性、強靭性、自己回復性、および繰り返し自己接着特性を示した。さらに、Fe-TA@SWNT および PPy によって示される NIR 光熱効果と、形成された相互接続された導電性チャネルにより、ハイドロゲル内での検出および作動機能の統合が可能になることを示唆された。

以上のように、本論文はセルロースベースの多機能複合ハイドロゲルの新規合成戦略が示されており、次世代フレキシブルスマート材料の新たな設計指針を提供するものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。