



Title	Studies on Functional Films Using Biodegradable Poly(ethylene glycol)-Poly(L-lactide) Multiblock Copolymer
Author(s)	何, 曼傑
Citation	大阪大学, 2024, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/98766
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 (HE MANJIE)	
Title	Studies on Functional Films Using Biodegradable Poly(ethylene glycol)-Poly(L-lactide) Multiblock Copolymer (生分解性ポリエチレングリコール-ポリ(L-ラクチド)マルチブロック共重合体を用いた機能性フィルムに関する研究)
<p>Abstract of Thesis</p> <p>In this doctoral dissertation, poly(L-lactide) (PLA) and polyethylene glycol (PEG) were employed as building blocks to design the multiblock copolymer backbone. Through facile, sequence-controlled, and systematic tailoring of the copolymer segment structure, composition, and topological architecture at the molecular level, the author has precisely tuned various properties, including hydrophilicity, crystallization behavior, biodegradability, mechanical properties, etc. There are three chapters, each corresponding to the author's published research findings. Each Chapter presents a different set of conditions, demonstrating the potential for tuning the properties of PEG-PLA multiblock copolymers and their wide range of applications.</p> <p>In Chapter 1, the novel PEG-PLA bioplastics with either sequence-controlled alternating or random structures were developed using a facile ring-opening and coupling reaction energy-efficient method. The molecular structure was carefully controlled and modified to explore the balance between using hydrophilic PEG as a building block to modify PLA in terms of thermal behavior, mechanical properties, deionized water durability, and marine biodegradability. The resulting bioplastic maintains durability in wet environments while degrading quickly in seawater, which is crucial for preventing marine pollution after disposal. A thorough characterization was conducted to analyze their crystallization and mechanical properties, ensuring their reliable performance. This makes PEG-PLA an excellent material for packaging, medicine, and agriculture applications to combat marine plastic pollution.</p> <p>In Chapter 2, a biodegradable shape memory PEG-PLA multiblock copolymer stent with precise control over transition temperatures and water was designed, which enables its suitability for in vivo applications. This research introduces an innovative approach that combines shape memory polymers with body temperature- and biofluid-responsive behavior, utilizing the inherent stimuli of human physiological conditions. The PEG-PLA stent demonstrates exceptional toughness, pH-dependent and gastrointestinal biodegradability, and a dual-shape memory effect triggered by temperature and water. Additionally, in vitro simulated evaluations revealed that the self-expanding stent could locally and sustainably release drugs, potentially impacting disease treatment significantly. The development of this innovative multiblock copolymer stent, capable of responding to the body temperature and biofluids while serving as a drug carrier, holds promise for localized and sustained drug delivery, addressing inflammation, and inhibiting tumors.</p> <p>In Chapter 3, a novel approach directly blends separate components in different solvents via evaporation-induced co-assembly by introducing water-insoluble PEG-PLA copolymers into cellulose nanocrystals (CNCs) to create a composite film with exceptional toughness and reversible structural color changes, making them easier to handle and manipulate. These composite films exhibit responsiveness and reversibility to various stimuli, including left-handed CPL, different backgrounds, viewing angles, and changes in environmental relative humidity. Additionally, they respond rapidly to environmental humidity and solvent presence, proving ideal for methanol detection sensors. The elaboration of mechanical toughness and the potential for intricate encryption applications suggest a promising avenue for developing green, flexible CNC-based materials for multifaceted optical devices and color sensors. This research contributes a new perspective to the field of biodegradable photonic materials with controllable and multi-responsive structural colors.</p> <p>In summary, functional films based on PEG-PLA multiblock copolymers were comprehensively developed. This doctoral dissertation is expected to contribute to developing high-performance biodegradable copolymers with advanced functionality and exploration of these materials in diverse applications via facile design.</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (HE MANJIE)		
論文審査担当者	(職)	氏 名
	主 査 教 授	宇山 浩
	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	中山 健一
	副 査 教 授	古川 森也
	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、ポリエチレングリコール-ポリ(L-ラクチド)マルチブロック共重合体 (PEG-PLA) の合成及び多機能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、容易な開環重合およびカップリング反応によって親水性 PEGセグメントを疎水性 PLAセグメントに組み込み、シーケンスを制御された交互またはランダム PEG-PLA 共重合体を合成して革新的な生分解性バイオプラスチックの設計を検討した。共重合体の分子構造を精密に制御および改変することにより、熱的特性、機械的特性、脱イオン水での耐水性を制御することができた。湿潤状態と乾燥状態の両方で優れた機械的特性を示し、PEG の導入により PLA 分子鎖の柔軟性が高まり、ガラス転移温度が低下したことを見出した。さらに、交互 PEG-PLAマルチブロック共重合体が短時間で完全に酵素分解でき、海洋生分解性試験でもPLAが分解できないことに対し、28日間約72 %分解することを見出した。したがって、本研究で合成した交互PEG-PLAマルチブロック共重合体は新たなバイオプラスチックとして、包装、医療、農業用途向けの調整可能で、海洋生分解が速く、再生可能な次世代高性能グリーン材料に応用できることを示唆された。

第二章では、分子鎖セグメントを制御することにより、形状記憶を持つ生分解性交互PEG-PLAマルチブロック共重合体ステントを設計し、温度応答性と水に対する膨潤性を精密に制御してバイオマテリアルへの応用として検討した。異なる交互PEG-PLAマルチブロック共重合体はワンポット開環重合およびカップリング反応により合成し、異なるPEGとPLAセグメント比を制御することができた。合成した交互PEG-PLAマルチブロック共重合体は、調整可能な転移温度と優れた耐水性を示し、高い破断伸びと優れた pH 依存性および胃腸生分解性を示した。in vitro ドラッグデリバリー評価では、合成した交互PEG-PLAマルチブロック共重合体は局所的に持続的に薬剤を放出できることが示された。このように、体温応答性と水膨潤性を利用することとともに、薬剤のキャリアとして機能する新しい形状記憶マルチブロック共重合体ステントの開発は、食道狭窄の治療などの応用をはじめ、シンプルな材料設計により多数のバイオマテリアルに応用できることを示唆された。

第三章では、水で不溶であるPEG-PLA共重合体を蒸発誘導自己集合化を利用してセルロースナノクリスタル (CNC) に導入する新しい方法を検討し、超高靱性および可逆的な構造色変化を持つ複合フィルムの作製を検討した。作製したPEG-PLA共重合体/CNC複合フィルムは、左回り円偏光によって異なる色の背景、異なる視角、および環境相対湿度の変化を含むさまざまな刺激に応答し、可逆性構造色変化を示した。作製したPEG-PLA共重合体/CNC複合フィルムは機械的靱性の向上と可逆的な構造色変化を持つため、光学機器や色センサーに応用でき、制御可能かつ多応答性の構造色を持つ新たな生分解性複合フィルムとして応用を拡張することが可能である。

以上のように、本論文はポリ(L-ラクチド)にポリエチレングリコールを導入する合成戦略によって構造と物性を制御できることを実証し、持続可能な開発目標 (SDGs) に貢献する有望な機能材料の設計指針を示したものである。よって、博士論文として価値あるものと認める。