



Title	Studies on Fabrication of Fully Single-charged Layer-by-layer Nanofilms by Stepwise Crosslinking
Author(s)	章, 朱迎
Citation	大阪大学, 2024, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/98767
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 (Z H A N G Z H U Y I N G)	
Title	Studies on Fabrication of Fully Single-charged Layer-by-layer Nanofilms by Stepwise Crosslinking (段階的架橋による単一電荷の交互積層ナノフィルムの作製に関する研究)
<p>Abstract of Thesis</p> <p>The layer-by-layer (LbL) assembly between polyelectrolyte (PE) with opposite charges is a simple and versatile method for generating multilayered nanofilms. The mind conditions and variety of choices of polymers make it convenient to control the film thickness, composition, and property in a precise way. LbL between PE is driven by the electrostatic interactions of positive and negative charges along the PE, so the prepared nanofilms are usually charge-balanced inside the films, only remain the charge on the surface. Thus, to increase the charge density of LbL nanofilms, preservation of the charges during film fabrication is essential. If this could be achieved, the nanofilms would be fully same type of charge, both inside and on the surface</p> <p>Due to the electrostatic repulsive forces, LbL assembly between single-charged polyelectrolytes is difficult to achieve. so the key point is to introduce new covalent bonding to overcome the electrostatic repulsions. To facilitate the LbL assembly, the electrostatic repulsion between same-charged PE can be reduced by changing the pH. Specifically, decrease the pH value for polyanions to partially protonate the anion groups and increase the pH for polycations to deprotonate the cation groups. After the assembly of nanofilms driven by stepwise crosslinking by the new covalent bond, the pH can be adjusted back to regain the charges along the polymer chains.</p> <p>In this research, a series of fully single-charged (FSC) LbL assembly between PE was successfully prepared. To overcome the electrostatic repulsion, Cu-catalyzed click reactions (CuAAC) with efficient reaction rate and stable reaction product were introduced as the new interactions to drive the LbL assembly. In chapter 1 and chapter 2, both fully negative-charged (FNC) and fully positive-charged (FPC) LbL nanofilms were prepared. The resulting nanofilms were with higher charge density compared with traditional PE nanofilms, makes them possess the pH responsiveness and the ability to absorb molecules with opposite charges. In addition, the covalent bonding inside the nanofilms enhance the stability, making them able to maintain the structure in harsh pH environment. In chapter 3, to expand the application of FSC nanofilms in biomedical fields, by utilizing the Cu-free click reaction, strain promoted alkyne-azide cycloaddition (SPAAC), a biocompatible Cu-free FNC nanofilms were successfully deposited on living cell surface. The nanofilms markedly reduced the cell surface adhesion without affecting the cell viability and morphology. The surface modification on the cell with FNC nanofilms with abundant negative charges allows them to possess a higher capacity of positively-charged molecules for further applications.</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (ZHANG ZHUYING)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	松崎 典弥
	副 査	教授	平野 康次
	副 査	教授	劔 隼人
	副 査	教授	木田 敏之
	副 査	教授	安田 誠
	副 査	教授	正岡 重行
	副 査	教授	生越 専介
	副 査	教授	鳶巣 守
	副 査	教授	菊地 和也
	副 査	教授	芝田 育也
	副 査	教授	藤塚 守
	副 査	教授	家 裕隆

論文審査の結果の要旨

反対電荷を有する高分子電解質の組み合わせで形成される交互積層ナノ薄膜 (LbL) は、多層ナノ薄膜を作製するためのシンプルで汎用性の高い手法である。LbL 法は、高分子の種類を自由に選択可能であり、膜厚や組成、性質をテーラーメイドで制御可能な魅力的な方法であり、一般的には、正電荷と負電荷の静電相互作用によって形成されるナノ薄膜が用いられる。そのため、作製されたナノ薄膜の内部電荷の多くは高分子電解質同士の相互作用に消費されるため、電荷密度は薄膜表面が最も高く、内部は低くなる。従って、作製された LbL ナノ薄膜の電荷を用いた応用は表面電荷のみに制限される場合が多い。もし、LbL ナノ薄膜の内部電荷を利用できれば、静電相互作用による薬物の担持や膨潤－収縮特性、物質透過性などへの応用が期待される。

本研究では、単一に荷電した高分子電解質を用いて LbL ナノ薄膜を作製することで完全に単一荷電 (FSC) で構成された LbL ナノ薄膜の調製に取り組んだ。静電反発を克服するために、効率的な反応速度と安定な反応生成物を有する銅触媒クリック反応 (CuAAC) を用いた。電荷反発が抑えられる pH やイオン強度条件でクリック反応により高分子電解質間を段階的に架橋して中性条件にすることで、完全正電荷型 (FPC) と完全負電荷型 (FNC) の両方の LbL ナノ薄膜が調製可能であった。得られたナノ薄膜は、従来の静電相互作用による高分子電解質ナノ薄膜と比較して電荷密度が高く、pH に応答した極めて高い膨潤－収縮特性を有していた。また、ナノ薄膜とは反対の電荷を有する低分子を静電相互作用により吸着することが可能であり、薄膜の荷電官能基のプロトン化に伴い吸着した低分子を徐放制御できることを見出した。さらに、銅フリーのクリック反応 (SPAAC) を利用することで、FNC ナノ薄膜を生きた細胞表面に作製可能であり、細胞の生存や形態に影響を与えることなく細胞表面の電荷を調節できることを見出した。

以上のように、本論文は交互積層ナノ薄膜の従来の定説を覆すものであり、独創的かつ新規性の高い研究内容である。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。