

A Thesis for the Degree of Ph.D. in Engineering

Gel Characteristics and Viscoelasticity  
of Semi-crystalline Polymers and Copolymers  
for the Fabrications of Nanofibers and Hydrogels

January 2016

Graduate School of Science and Technology  
Keio University

Tomoki Maeda

# 主 論 文 要 旨

報告番号	甲 乙 第	号	氏 名	前田 知貴
主 論 文 題 目： Gel Characteristics and Viscoelasticity of Semi-crystalline Polymers and Copolymers for the Fabrications of Nanofibers and Hydrogels (結晶性および共重合ポリマー溶液のゲル特性と粘弾性評価による ナノファイバーおよびハイドロゲルの作製)				
(内容の要旨) 3次元ネットワーク構造を有するナノファイバーシートやハイドロゲルは、次世代の複合材料や医療デバイスの開発に向けて有用な材料であることから、国内外で盛んに研究されている。 ナノファイバーシートは、ナノファイバーの3次元ネットワークにより構成される。このナノファイバーの有力な作製手法として、エレクトロスピンニング (ES) 法と呼ばれる静電気力を利用した紡糸方法がある。しかし、結晶性および共重合ポリマーでは溶液がゲル化してしまうため、ES 法において、それら有用な材料により直径 300 nm 以下という微細なナノファイバーを作製することが困難であった。 ハイドロゲルは、ポリマー分子鎖の3次元ネットワークに水を含ませた材料である。特に、再生医療用途を目指したハイドロゲルでは、温度応答性 (25℃から 37℃で昇温ゾル-ゲル転移すること) が重要なファクターである。このような温度応答性ハイドロゲルの現状の課題として、10 wt%以下という低濃度の溶液を用いて、ハイドロゲルを作製できないことが挙げられる。 そこで、本論文では、溶液のゲル特性と粘弾性を制御することで上記課題に取り組んだ結果をまとめている。すなわち、ナノファイバー作製では、溶媒選定により溶液のゲル化を抑えることでファイバーを微細化した。また、温度応答性ハイドロゲル形成では、クレイナノシート (ラポナイト) の添加により疎水性相互作用を高めることで低濃度溶液を実現した。以下に、本論文の具体的な内容を示す。 第1章では、ナノファイバーシートおよびハイドロゲルの現状と課題について述べている。第2章では、ポリマー溶液、エレクトロスピンニング法、ゲルに関する基礎原理および背景について述べている。第3章では、結晶を架橋点としてゲル化する結晶性ポリマーのナノファイバー化を実施している。具体的には、溶媒としてメチルシクロヘキサンを用いて、ポリプロピレン (PP) の相互作用を抑制した溶液を用意し、直径約 230 nm の PP ナノファイバーを作製した。第4章では、分子鎖中に2種のモノマーがランダムに存在するランダムコポリマーのナノファイバー化を実施している。その結果として、直径約 160 nm の生体適合性の高い2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン (MPC) コポリマーナノファイバーを作製した。第5章では、分子鎖中に2種のモノマーがブロック状に存在するブロックコポリマーのナノファイバー化を実施している。具体的には、一方のブロックの相互作用を抑制することでゲル特性を制御し、直径約 350 nm のスチレン系エラストマー (SIS) ナノファイバーを作製した。第6章では、温度応答性を示すブロックコポリマー水溶液に対して、ラポナイトを添加することで、低濃度でありながら温度応答性を示すハイドロゲルを作製している。その結果、2.75 wt%という低溶質濃度の温度応答性ハイドロゲルを得た。第7章では、各章の結果をまとめるとともに、今後の展望を述べている。				

## SUMMARY OF Ph.D. DISSERTATION

School Science for Open and Environment Systems	Student Identification Number	SURNAME, First name MAEDA, Tomoki
<b>Title</b>  Gel Characteristics and Viscoelasticity of Semi-crystalline Polymers and Copolymers for the Fabrications of Nanofibers and Hydrogels		
<b>Abstract</b>  <p>Nanofiber-sheets and hydrogels with 3D-network structures are attractive materials for the next-generation composite materials and medical devices, having been actively studied in order to enhance the functionalities of the 3D-networked materials towards the practical use.</p> <p>In this work, nanofibers with semi-crystalline polymers and copolymers, and thermo-responsive hydrogels with a low concentration of polymer were fabricated. Nanofibers were produced from polymer solution by electrospinning, a powerful nanofiber-fabrication method using an electrostatic force. It is highly demanded to apply the electrospinning process to semi-crystalline polymers and copolymers with high functionalities, which readily form gel in solution. As for the thermo-responsive hydrogels, the networked polymer and water form gel in response to the temperature increase. It is widely expected for the practical use in regenerative medicine that thermo-responsive hydrogels will be obtained at a lower concentration of polymer (<math>&lt; \sim 10</math> wt%). Based on these background and purposes, the main results studied in this work are as follows:</p> <p>In Chapter 1, the previous studies, the current situation, and the requirements on nanofibers and hydrogels were introduced. In Chapter 2, the fundamentals of polymer solution, electrospinning, and gels were described. In Chapter 3, the fabrication of polypropylene (PP) nanofibers with the diameter of 230 nm was discussed and achieved by suppressing the gelation of the semi-crystalline PP solution. In Chapter 4, 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine (MPC) copolymer nanofibers with the diameter of 160 nm were successfully produced. In Chapter 5, the fabrication of styrene-based tri-block copolymer nanofibers with the diameter of 350 nm was investigated by controlling the moderate gelation of the tri-block polymer solution. In Chapter 6, the thermo-responsive hydrogels with low concentrations of polymers around 2.75wt% were achieved by the addition of clay sheet (laponite) to the thermo-responsive tri-block copolymer aqueous solution. In Chapter 7, the fabrication procedures of the semi-crystalline polymer and the copolymer nanofibers and the low-concentration hydrogels were summarized with the prospect for the future work.</p>		