

# 学位論文の要旨

ハイドロゲルの機能化とシリカ表面の修飾と解析

Development of functionalized hydrogels and analysis of silica surface treatment

氏名 川守 崇司 印

本論文は、全6章からなり、ポリエチレンオキシド鎖を主鎖骨格に持つポリマーの構造と物性の関係を把握することを目的に、以下の内容について報告している。まず、構造を変化させたポリエチレンオキシドを合成し、その特性を観察した。また、合成したポリマーを用いてハイドロゲルの機能化を行った。更に、ハイドロゲルの貯蔵弾性率向上を目的に、2つの結合方式を骨格中に持つポリマーを用いてハイドロゲルを作成した。また、貯蔵弾性率向上手法の一環として、ハイドロゲルに相互作用させるシリカフィラー表面への効率的なシランカップリング剤の表面修飾方法、および効果的な解析方法について検討した。

第1章では本研究の技術的背景と研究動機について述べた。

第2章ではポリエチレンオキシド鎖を主鎖骨格とするポリマーの構造と特性の関係を把握することを目的に、ポリ(エチレンオキシド-*co*-アリルグリシジルエーテル) (P(EO-*co*-AGE))を用いて側鎖を化学修飾したポリマーについて検討した。アリルグリシジルエーテル含有率及び側鎖修飾した *n*-アルカンチオールの変化させることで LCST (下限臨界共溶温度) を調整できることを見出した。

第3章ではポリエチレンオキシド鎖を主鎖骨格とするポリマーを用いて作製したハイドロゲルの機能化を目的とし、第2章で作製したポリマーをトリブロックポリマーへ応用した。LCSTを持つブロックとして *n*-アルカン修飾 P(EO-*co*-AGE)を用い、親水性ミッドブロックに PEO を用いたトリブロックポリマーを合成した。合成したトリブロックポリマーは温度変化で可逆的にハイドロゲルになることを見出した。更に小角 X 線散乱測定を用い、温度上昇により、分子間で凝集し、ゲル化していることを見出した。

第4章ではポリエチレンオキシド鎖を主鎖骨格とするポリマーを用いたハイドロゲルの貯蔵弾性率の向上を目的に、ポリ(スチレン-*b*-アリルグリシジルエーテル) (P(S-*b*-AGE))にスルホン酸ナトリウムを修飾したブロックポリマーとグアニジニウム塩酸塩を修飾した、

ポリ(アリルグリシジルエーテル-*b*-エチレンオキシド-*b*-アリルグリシジルエーテル)(P(AGE-*b*-EO-*b*-AGE))を組合せ、ジブロックポリマー間に働く疎水性相互作用とイオン官能基間に働く静電相互作用を利用し、配合比に依存せず、貯蔵弾性率を維持することが可能なハイドロゲルを作製した。

第5章ではハイドロゲル中に2種類の結合様式を組合せる材料設計方針を更に応用し、疎水性基として、*n*-アルキル基を持ち、イオン性官能基として、カルボン酸ナトリウム塩を修飾したポリアリルグリシジルエーテル(PAGE)を合成し、グアニジニウム塩酸塩を修飾したP(AGE-*b*-EO-*b*-AGE)を組合せ、*n*-アルキル鎖の長さを変化させることで、容易に貯蔵弾性率をコントロールすることが可能なハイドロゲルを設計した。

第6章ではハイドロゲルの貯蔵弾性率向上手法の一環として、シリカフィラーを用いた有機・無機ハイブリッドの可能性に着目した。第5章まではポリマーの骨格、構造、置換基を変化させることで物性の向上を目指してきたが、貯蔵弾性率、機械的強度においては、対象となる既存のポリマーに対して十分な物性を得られていない。そのため、ポリマーの構造変化に加え、フィラーを加えることで、更に高い機能を示すことを考え、本性ではシリカフィラーの表面修飾を効率的に行うために、より簡便な手法により修飾状態、密度などを定量的に測定する方法を検討した。シリカフィラーとポリマーマトリックスの界面の相互作用の重要性を考え、ハイドロゲルに配合するためのシリカフィラー表面へのシランカップリング剤の効率的な修飾方法と効果的な分析方法の探索を行い、非極性溶媒を用い触媒として水を少量加えることで、効率的にシリカフィラー表面にシランカップリング剤を修飾できることを見出した。また、その分析方法として、X線光電子分光が最適であることが分かった。

以上の結果から、ポリエチレンオキシド鎖を主鎖骨格に持つ、ポリマーの構造と特性の関係を把握することができた。また、ハイドロゲルの貯蔵弾性率向上のための材料設計方針を見出すことができた。また、ハイドロゲルに相互作用させるためのシリカフィラーに修飾するシランカップリング剤の効果的な修飾方法と分析方法を見出した。これらの結果によって、産業用途やドラッグデリバリーシステムに適用可能な機能性材料の開発を行うにあたっての重要な基礎的知見を得ることができた。

## Summary

### Development of functionalized hydrogels and analysis of silica surface treatment

This thesis describes the study about the relationship between polymer structures and polymer properties. Several polymers bearing different main chain based on the polyethylene oxide were synthesized and I observed their thermal responsiveness. Furthermore, hydrogels were functionalized by using new polymer architecture. I synthesized triblock polymers with LCST-property units in end block structure. The synthesized triblock polymers were able to become temperature responsive polymeric hydrogels. In addition, I synthesized polymers having different chemical bond (ionic and hydrophobic interaction) in polymer backbone. I revealed that the elastic modulus could be controlled for hydrogels using functionalized polymers. In addition, the reactivity of phenyl silane coupling agents to silica fillers was investigated for the basic research for the development of enhanced hydrogel elastic modulus.

I describe the technical background of this study and research motivation in chapter 1.

In chapter 2, in order to reveal the relationship between polymer structures and polymer properties based on the polyethylene oxide backbone, I synthesized several polymers and observed their thermal response. And I developed a new versatile platform to precisely tune the lower critical solution temperature (LCST) of poly(ethylene glycol-*co*-allyl glycidyl ether) (PEG-*co*-PAGE) copolymers. Facile thiol-ene functionalization of the pendant allyl groups with *n*-alkane thiols allows the accurate adjustment of the LCST by varying the length of the *n*-alkane chain. Increasing the number of *n*-alkane carbons from zero (i.e. unreacted AGE units) to eight (i.e. functionalization with 1-octanethiol) results in a decrease of LCST from 93.8 °C to 18.8 °C.

Next, in chapter 3, in order to apply P(EO-*co*-AGE)-*b*-PEO-*b*-P(EO-*co*-AGE) functionalized with *n*-alkane thiol for temperature responsive polymeric hydrogels, I synthesized the triblock polymers and observed the polymer characteristics by the

measurement of UV/vis transmittance, rheological properties, and SAXS. The results showed that P(EO-*co*-AGE)-*b*-PEO-*b*-P(EO-*co*-AGE) with 12.0 mol% AGE contents in each end block and functionalized with 1-hexanethiol has LCST (52 °C) and is able to become hydrogels at the temperature above LCST. SAXS analysis revealed that hydrophobic interaction existing between polymers controlled hydrogel formation at the temperature above LCST.

In chapter 4, in order to control hydrogel elastic modulus, I applied a strategy of the formation of diblock polymer with sulfonate based on P(S-*b*-AGE), and triblock polymer with guanidinium based on P(AGE-*b*-EO-*b*-AGE). The key of this strategy is mixing ionic and hydrophobic interaction in hydrogel. A combination of the interactions realized the hydrogel with an ability of self-standing shape. Furthermore, the hydrogel has high elastic modulus under the rich negative ionic charge circumstances.

In chapter 5, I found that the combination of PAGE functionalization with both ionic and *n*-alkane pendant groups, and triblock polymers functionalized with counter ionic units can control the physical property of hydrogels by varying the length of the *n*-alkane chain and the ratio of modified *n*-alkanethiol.

In chapter 6, in part of the basic research for enhanced hydrogel elastic modulus, I focused on the silane coupling agents because interaction between filler and polymer is important for the improvement of materials features. Therefore, I intend to compare the reactivity quantitatively and perform the reaction analysis of silane coupling agents to the surface of inorganic filler. By using UV, FT-IR, and XPS, I have investigated various analytical methods to find the most useful method to compare the modification quantity of the silane coupling agents. The result I found was that quantitative comparison is possible with XPS measurement and I found the effective modified method on silica filler surface.

With the results shown in this thesis, I could achieve development of functional materials, and future application to the industrial usage and drug delivery system can be expected.