

Title	LCSTを示す様々な有機・無機複合系の固体状態における感温挙動の精密制御
Author(s)	Gupta, Surabhi
Citation	
Issue Date	2019-09
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/16186
Rights	
Description	Supervisor:松見 紀佳, 先端科学技術研究科, 博士

氏名	Surabhi Gupta
学位の種類	博士(マテリアルサイエンス)
学位記番号	博材第 475 号
学位授与年月日	令和元年 9 月 24 日
論文題目	Fine-tuning of Solid-state Thermoresponsive Behaviour of Various LCST Showing Organic-inorganic Hybrid Systems (LCST を示す様々な有機・無機ハイブリッド材料系の固体状態における感温特性の精密制御)
論文審査委員	主査 松見紀佳 (北陸先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科 教授) 松村和明 (同 准教授) 長尾祐樹 (同 准教授) 西村俊 (同 准教授) 大山俊幸 (横浜国立大学大学院工学研究院 教授)

論文の内容の要旨

Stimuli responsive properties of smart polymers have gained much attention in the recent past. Over the top, thermosensitive materials have already rendered much applications in the field of biomedical and chemistry with highly importance projected in the future than it has ever been in the past. Nowadays, environmentally benign “green” solvents ionic liquids with their enormous database of distinguished cationic and anionic counterparts have enabled the researchers over the globe to invest more time into their future applications. There have been reports about ionic liquids showing thermoresponsive properties as well, in addition to polymers. Considering the vitality of these smart materials, the present research will be addressing synthesis and study of thermoresponsive properties of various polymer-based/ ionic liquid based/ and their copolymer based materials and their tunability over critical solution temperatures.

The primary aim of this thesis work is to focus on the thermosensitivity and tunability of various polymer and ionic liquid system. In the present thesis, thermoresponsive property is examined on three kinds of states: (1) Solid-supported LCST showing materials, (2) LCST showing hydrogels and (3) LCST in liquid-liquid equilibria-Phase transitions of imidazolium based ionic liquids in water. LCST showing hydrogels- Further, dimensionally controlled plasmonic nanoparticles will be embedded into thermoresponsive PNIPAM copolymerized with polymerizable ionic liquids. Au and Ag both acts as tuning agents for phase transitions of these hydrogels. **Chapter 1** opens up to the introduction of

thermoreponsive property with respect to polymers and ionic liquids in detail. With a brief introduction about thermoresponsive phase transitions and its types, mechanism to critical solution temperature (CST) and applications corresponding to CST have been discussed.

In **Chapter 2**, the research is directed towards improving the tuning of LCST behaviour of oxazoline based thermoresponsive copolymer and creating a solid-supported hybrid material from it. The chapter describes the synthesis of novel sol-gel hybrids using thermoresponsive copolymer of 2-ethyl-2-oxazoline and 2-isopropyl-2-oxazoline with tetramethylorthosilicate as the silicate compound. It also reports the method to fine-tune the thermoresponsive property of these hybrids.

Chapter 3 describes another method to form solid-supported LCST showing materials utilizing silicon wafers and polyoxazoline as the thermoresponsive material. In this work, silicon wafers were exposed to extreme acidic conditions to covalently bind with the thermosensitive polymer of 2-ethyl-2-oxazoline. The system works as a solid-supported phase gradient.

Next, focus was made to target the applications shown by the formation of hydrogels and nanoparticles along with the thermosensitivity due to polymers. Hence, PNIPAM was copolymerized with different imidazolium based ionic liquids such as 1-allyl-3-octylimidazolium bromide and 1-hexyl-3-methyl imidazolium acrylate with tunable properties in **chapter 4** and the corresponding in-situ polymerization was done using Ag and Au nanoparticles. How the size of nanoparticles and structure of IL play a major role in LCST tunability was investigated.

Further, attention was made to study liquid-liquid phase systems in **chapter 5**. Hence, room temperature imidazolium-based ionic liquids was found to exhibit LCST and UCST properties. A more advance, superior and informative technique which is electrochemical impedance spectroscopy was used as the diagnostic tool to evaluate the phase transition temperature as clear visualization of the separation cannot be observed optically. Factors affecting the CST in ionic liquids and its mechanism was

scrutinized using Kamlet-Taft parameter studies. Also, COSMO-RS simulations were carried out which suggested a procedure to predict the occurrence of phase transitions, and if so, what type in ILs

Lastly, **chapter 6** chapter summarized the findings of each chapter. It also gave an outlook towards future for the utilization of these materials.

Keywords: Thermoresponsive polymers, Lower Critical Solution Temperature (LCST), Ionic Liquids (ILs), sol-gel materials, plasmonic nanoparticles, nanoparticles, organic-inorganic hybrids, ionic liquids

論文審査の結果の要旨

本論文においては、LCST（下限臨界溶液温度）を固体状態で示す様々な有機・無機ハイブリッド材料系の構築と評価を行った。LCST 現象はドラッグデリバリーシステムをはじめ生医学的な応用を中心に多年にわたり活発に研究されているが、本コンセプトを固体状態の材料に拡充することにより感温性を有するスマートマテリアルの創出につながる可能性がある。

まず、LCST を示すポリオキサゾリン誘導体の存在下でアルコキシシランのゾルーゲル縮合を行い種々の有機・無機ハイブリッド材料を作製したところ、示差走査熱量分析により得られた各材料は熱的相転移を示すことが分かった。また、材料中におけるポリオキサゾリン含有量の相転移温度への依存性を示す相図は、水溶液中におけるポリオキサゾリン濃度の影響を示す相図と類似し、同様の現象が固体状態で発現していることが示唆された。

また、上述の系のモデル系としてシリコンウェハ上にポリオキサゾリンを固定した系の相転移挙動に関しても検討した。末端にアルコキシシランを有するポリオキサゾリンをリビング重合法で合成した後、シリコンウェハ上に表面修飾して XPS 等でキャラクタライズした。その結果ポリオキサゾリンをコートしたシリコンウェハも熱的相転移を示すことが熱的に観測された。

次にポリ（*N*-イソプロピルアクリルアミド/イオン液体）共重合体に金ナノ粒子もしくは銀ナノ粒子を担持させた系を *in-situ* 重合法により作製し、それらの有機・無機ハイブリッド材料の水溶液中における熱的相転移挙動について検討した。その結果、金属ナノ粒子の担持は高分子のコンフォメーション変化を阻害することから熱的相転移温度の上昇につながる事が分かり、共重合体中のイオン液体構造を同時に考慮することにより LCST の精密制御につながる事が明らかとなった。

また、溶液中における LCST の分析手法として、インピーダンス測定によりイオン液体の LCST を観測する手法の有効性が確認された。同時にイオン液体の LCST、UCST が発現する系においてソルバトクロミック色素を用いて算出された Kamlet-Taft パラメータから CST の発現プロセスにおいてイオン液体の極性、水素結合供与能力、水素結合受容能力が挙動の支配因子となっていることが示唆された。

以上のように、LCSTを示す種々の有機・無機ハイブリッド型材料が開発され、系によっては固体状態で熱的相転移を発現させることが可能であることが分かった。また、他のハイブリッド材料はLCSTの精密制御の新たな手法を提供すると考えられる。いずれも感温性スマートマテリアルの創出に新たな戦略を与える知見と考えられ、学術的な重要性から博士学位に値すると認められた。