



Title	Functionalization of Chitosan-Cellulose Composite Materials Utilizing Cross-Links as Key Structures
Author(s)	Madhurangika Panchabashini, Horathal Pedige
Citation	大阪大学, 2024, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/101445">https://doi.org/10.18910/101445</a>
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 ( H ORATHAL P EDIGE M ADHURANGIKA P ANCHABASHINI)

Title	Functionalization of Chitosan-Cellulose Composite Materials Utilizing Cross-Links as Key Structures (架橋を鍵構造として利用したキトサン-セルロース複合材料の機能化)
-------	--

### Abstract of Thesis

Interest in environmentally friendly polymers has surged due to concerns over fossil fuel depletion and global warming. Bio-based polymers are appealing for their recyclability, sustainability, biocompatibility, and carbon neutrality. Polysaccharides, abundant natural polymers, come from diverse sources, making them useful in various applications like biomedical, food, energy, and textiles. Chitosan (CS), derived from chitin, is biocompatible, non-toxic, and biodegradable, with a cationic nature that allows solubility in acidic solutions and enables functionalization and cross-linking. Cellulose, a primary plant component, and its derivatives, like cellulose nanofibers (CNFs) and water-soluble carboxymethyl cellulose (CMC), offer mechanical strength and stability, effectively cross-linking with chitosan to enhance material properties. This doctoral thesis presents the fabrication of chitosan-cellulose composite materials functionalized with multiple cross-linking techniques for different applications.

In Chapter 1, stimuli-responsive all-polysaccharide composites were prepared using CNFs and CS. Bacterial cellulose (BC), as a natural hydrogel based on CNFs, was oxidized to dialdehyde BC (DABC) and combined with CS to create a pH-sensitive hydrogel composite. These composites exhibited higher mechanical properties under acidic conditions and lower mechanical properties under basic conditions due to the difference in protonation and deprotonation of chitosan. Osmotic pressure was built up under acidic conditions, increasing the mechanical strength of the composites. The composites maintained three-dimensional stability in varying pH environments, owing to the rigid network of CNFs. This research addressed the limitation in applying pH-responsive hydrogels due to their concomitant swelling and shrinking.

In Chapter 2, sponge materials comprising chitosan nanofibers (CSNFs) and dialdehyde carboxymethyl cellulose (DACMC) were synthesized using a freeze-thaw method and post-cross-linking during thawing. This novel approach used ice crystals for pore formation, in the freezing steps of CSNFs media, leading to condensation of the CSNFs-rich phase with stable porous structures. In the thawing step, gradual diffusion of DACMC from the melted part of CSNFs media enables to form stable porous structures through the cross-linking formation via ionic interaction and imine bond. The resulting sponges have enhanced mechanical stability, shape recoverability in wet state, stable porosity, and are lightweight in dry state. Compared to commercial foams, these materials offer superior fire retardancy, thermal insulation, and effective adsorption of dyes and metal ions. This eco-friendly technique presents a promising avenue for creating multifunctional materials with various industrial applications.

In Chapter 3, co-assembled micro-clusters (MCs) were fabricated using CSNFs cross-linked with DACMC. These MCs form stable structures under aqueous conditions due to imine bonds, ionic interactions, and hydrogen bonds, enabling clusterization-triggered emission (CTE). MCs exhibit stable fluorescence behavior under aqueous conditions. Composite gels of MCs and poly(vinyl alcohol) was synthesized to create CTE hydrogels. The gels demonstrated the ability to detect specific metal ions like  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  by emission quenching. This strategy broadens the application of water-containing fluorescent materials in sensing and biomedicine.

Multiple strategies have been used to construct polysaccharide-based materials utilizing cross-links as key structures. The usage of cross-linking and multiple interactions was crucial in achieving these functionalities. This approach enables a wide range of functionalities to be realized, expanding the scope of practical applications, and improving the environmental benefits of using sustainable resources in material engineering.

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( HORATHAL PEDIGE MADHURANGIKA PANCHABASHINI )	
	(職) 氏 名
論文審査担当者	主査 教授 宇山 浩
	副査 教授 能木 雅也
	副査 教授 林 高史
	副査 教授 櫻井 英博
	副査 教授 佐伯 昭紀
	副査 教授 古澤 孝弘

### 論文審査の結果の要旨

本論文は架橋を鍵構造として利用したキトサン-セルロース複合材料の機能化に関するものであり、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、セルロースナノファイバー (CNFs) とキトサン (CS) を利用した刺激応答性ハイドロゲルを開発している。CNFsから構成される天然由来のハイドロゲルであるバクテリアセルロース (BC) を酸化することでジアルデヒドBCを (DABC) 合成している。DABCのアルデヒド基とCSのアミノ基との間でイミン結合を形成し、これを還元することでBCのネットワーク中にCSを固定化することに成功している。本複合ゲルは酸性条件下では高い機械的強度を示す一方、塩基性条件下では柔軟性が向上している。このような機械的強度の変化はポリカチオンであるCSの性質に由来しており、酸性条件下ではCSのアミノ基がプロトン化されハイドロゲル内の浸透圧が上昇することで機械的強度が高くなっていると考えられる。さらに、本材料はCNFの強固なネットワーク構造に由来する3次元安定性を示し、異なるpH下におけるゲルの体積変化が顕著に抑制されている。本材料設計はゲルの膨潤・収縮に起因する課題を克服することで刺激応答性ゲルの応用を拡大する潜在性を有する。

第二章では、凍結融解法および融解過程における架橋形成を利用することでキトサンナノファイバー (CSNFs) とジアルデヒドカルボキシメチルセルロース (DACMC) から構成されるスポンジ材料を開発している。凍結過程において氷晶は空孔の生成に寄与し、相分離によりCSNFs濃厚相が生成することで安定な多孔構造が得られている。さらに、融解過程においてDAMCを導入することでDAMCが融解部分よりネットワーク中に拡散し、CSNFsとDAMCとの間にイミン結合およびイオン性相互作用を介した架橋を形成している。本スポンジ材料は高い機械的強度を示し、湿潤状態では形状回復性を発現し、乾燥状態では低いかさ密度を有している。さらに、本材料は優れた難燃性、断熱性および色素や金属イオンに対する吸着能を示している。このように、バイオマスを原料として環境に優しい方法で作製される多機能スポンジ材料は様々な用途での応用が期待される。

第三章では、CSNFs-DAMC間の架橋形成を利用してマイクロクラスター (MCs) を作製し、Clusterization-triggered emission (CTE) を発現する蛍光材料を開発している。本材料はイミン結合、イオン性相互作用による架橋を形成することで水環境下においても安定な蛍光を示している。さらにMCsをポリビニルアルコールゲル中に複合化することでCTEハイドロゲルを作製している。本ゲルはCu<sup>2+</sup>イオンやFe<sup>3+</sup>イオンに対する検出能を有することを明らかにしている。本材料設計は水中で駆動する環境調和型の蛍光材料の応用範囲の拡大に寄与と考えられる。

以上のように、本論文はキトサン・セルロースを基盤とした複合材料の新たな合成戦略が示されており、多糖資源を利用した機能材料の新たな設計指針を与えるものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。