OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Preparation of Novel Bio-Based Composite Films Reinforced with Poly(vinyl alcohol) and Their Practical Applications
Author(s)	Yao, Ying
Citation	大阪大学, 2025, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/105265
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 (YAO YING)	
Title	Preparation of Novel Bio-Based Composite Films Reinforced with Poly(vinyl alcohol) and Their Practical Applications (ポリ（ビニルアルコール）によって強化された新規バイオマス複合フィルムの開発とその応用展開)

Abstract of Thesis

With growing interest in sustainable materials, biomass-derived polymers have gained attention due to their environmental advantages and biodegradability. However, their poor mechanical strength and water resistance limit practical applications. Polyvinyl alcohol (PVA), a water-soluble and biocompatible synthetic polymer, offers excellent film-forming ability and strong interaction potential with natural macromolecules. In this dissertation, different strategies including hydrogen bonding, covalent crosslinking, and their combination were employed to reinforce natural polymer matrices using PVA, aiming to improve their mechanical properties, water stability, and functional performance.

In Chapter 1, composite films were developed by blending plant-derived starch with polyvinyl alcohol (PVA) of varying degrees of saponification (DS) and polymerization (DP). Two types of modified starch, hydroxypropyl starch (HPS) and octenyl succinate starch (OctS), were systematically compared. The effects of PVA's DS and DP on film compatibility and performance were evaluated in terms of mechanical properties, thermal stability, transparency, and water resistance. Additionally, the potential of these films for sustainable packaging was demonstrated, offering new insights into eco-friendly material development.

In Chapter 2, composite thermoset films based on microbially derived γ-polyglutamic acid (γ-PGA) and acetoacetylated polyvinyl alcohol (AAPVA) were prepared using an aqueous solution casting method. To introduce covalent crosslinking capability, γ-PGA was first modified with adipic dihydrazide (ADH), thereby generating reactive hydrazide groups. These groups subsequently reacted with the acetoacetyl groups of AAPVA via a Schiff base mechanism to form stable acylhydrazone bonds, yielding a recyclable dynamic covalent network. The resulting crosslinked films exhibited significantly enhanced mechanical performance, water stability, and environmental sustainability, demonstrating their potential as green alternatives to conventional thermoset plastics.

In Chapter 3, a pH-responsive nanofibrous wound dressing was developed by crosslinking animal-derived chitosan with AAPVA and incorporating nitrogen-doped carbon quantum dots (CQDs) synthesized from hydroxypropyl starch. The nanofibers were fabricated via electrospinning, resulting in a uniform, non-cytotoxic structure with enhanced mechanical strength and wet-state stability. Notably, the CQDs/CS/AAPVA nanofibers exhibited distinct optical changes under both visible and UV light across the pH range of 5–8, enabling real-time, visual monitoring of the wound microenvironment. This smart and environmentally friendly platform shows strong potential for chronic wound management.

In summary, this study developed a series of functional composite materials by combining PVA or its derivatives with biomass polymers from plant, microbial, and animal sources. These materials exhibited improved properties and practical potential in packaging and smart wound care.

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名	（　YAO YING　）

	（職）	氏　名
論文審査担当者	主 査　教授	宇山　浩
	副 査　教授	南方 聖司
	副 査　教授	能木 雅也
	副 査　教授	藤内 謙光
	副 査　教授	櫻井 英博
	副 査　教授	林　高史
	副 査　教授	菅 大介
	副 査　教授	佐伯 昭紀
	副 査　教授	中山 健一
	副 査　教授	古川 森也
	副 査　教授	古澤 孝弘

論文審査の結果の要旨

本論文は、持続可能な社会の実現に向けて注目されるバイオマス由来高分子に関し、その最大の課題である機械的強度および耐水性の不足に正面から取り組み、ポリビニルアルコール（PVA）の優れた特性を活用した複合化および架橋化の戦略によって性能向上を図った研究である。著者は水素結合、共有結合架橋、さらにはその組み合わせといった多角的なアプローチを駆使し、植物・微生物・動物由来の天然高分子を対象として、実用性に富む複合材料を創製した。本論文は序論と本論三章および総括からなり、その内容は以下のとおりである。

第一章では、植物由来デンプンと PVA の複合化を系統的に検討した。特に PVA のけん化度（DS）や重合度（DP）の違いがフィルム特性に与える影響を詳細に解析し、機械的強度、耐熱性、透明性、耐水性の向上を明確に示した。また、修飾デンプンであるヒドロキシプロピル化デンプン（HPS）およびオクテニルコハク酸化デンプン（OctS）を用いた比較研究を行うことで、PVA との相溶性やフィルム形成性の違いを明らかにし、複合化設計の指針を与えた。これらの成果は、植物資源と PVA を組み合わせることで、従来の石油由来プラスチックに代わりうる環境負荷低減型包装材料の開発に寄与するものである。

第二章では、微生物由来の γ-ポリグルタミン酸（γ-PGA）とアセトアセチル化 PVA（AAPVA）を用いた熱硬化性複合フィルムの開発に取り組んだ。著者はまず γ-PGA をアジピンジヒドラジド（ADH）で化学修飾し、反応性ヒドラジド基を導入した。その後、AAPVA のアセトアセチル基とシッフ塩基反応を経てアシルヒドラゾン結合を形成させ、動的共有結合を有する架橋ネットワークを構築した。この共有結合は環境条件に応答して可逆的に形成・切断可能であり、得られた複合フィルムは従来にない高い機械強度と優れた耐水性を発現した。さらに、加熱処理や化学的刺激によるリサイクル性が実証され、環境調和型熱硬化性樹脂の新たな設計指針を示した点は学術的にも高く評価できる。

第三章では、動物由来のキトサンと AAPVA を電界紡糸によりナノファイバー化し、さらにデンプン由来の炭素量子ドット（CQDs）を導入することで、pH 応答性と光学応答性を兼備した複合ナノファイバーを創製した。得られたナノファイバーは均一で緻密な形態を有し、非細胞毒性を示すとともに湿潤下でも優れた構造安定性を保持した。また、CQDs を導入した複合体は pH 5〜8 の範囲で可視光および紫外光下において明確な蛍光変化を示し、創傷部位の微小環境をリアルタイムに可視化できることが示された。この成果は、従来の単なる被覆材を超えて、診断機能と治療補助機能を兼ね備えたスマート創傷ドレッシング材の設計につながるものであり、医療分野への応用が強く期待される。

以上のように、本論文は PVA およびその誘導体を基盤としつつ、植物・微生物・動物由来の天然高分子を対象に多角的な設計と評価を行い、持続可能性と高機能性を兼備する新規複合材料の開発指針を体系的に示したものである。材料化学と環境調和型高分子研究の双方において新たな知見を提供し、学術的価値および実用的価値の両面からも高く評価できる。よって、本論文は博士の学位論文として十分に値するものと認める。