OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on pH-Responsive and Recyclable Cellulose Nanofiber-Reinforced Starch Films as Durable Materials for a Circular Economy
Author(s)	Haji Abdul Hamid, Izzah Durrati Binti
Citation	大阪大学, 2026, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/107109
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 （IZZAH DURRATI BINTI HAJI ABDUL HAMID）	
Title	Studies on pH-Responsive and Recyclable Cellulose Nanofiber–Reinforced Starch Films as Durable Materials for a Circular Economy （循環型社会を志向した pH 応答性・リサイクル可能なセルロースナノファイバー強化デンプンフィルムの耐久性材料としての研究）

Abstract of Thesis

The growing environmental burden of conventional petroleum-based plastics has intensified the need for sustainable materials that combine durability, recyclability, and environmental compatibility. Renewable polysaccharides such as cellulose and starch have emerged as promising alternatives owing to their abundance, biodegradability, and versatile chemistry. However, their poor water resistance and limited recyclability restrict broader applications. This thesis addresses these limitations through the development of pH-responsive cellulose nanofiber-reinforced starch films utilizing dynamic crosslinking interactions to produce durable materials suitable for a circular economy. By exploiting reversible hemiacetal and imine bonding, the work demonstrates how dynamic interactions can impart environmental responsiveness, facilitate material recovery, and broaden the functionality of polysaccharide-based materials for both environmental and biomedical applications.

Chapter 1 demonstrates that incorporating mechanically fibrillated cellulose nanofibers (MCNF) and TEMPO-oxidized cellulose nanofibers (TCNF) into starch matrices enhances wet strength and water durability, while maintaining biodegradability. The films exhibit pH-responsive behaviors, with improved strength in acidic conditions and reduced strength in alkaline conditions, attributed to the reversible nature of hemiacetal crosslinks. Additionally, rheological and FTIR analyses confirm dynamic interactions within the polymer network, showing starch composites are more susceptible to microbial degradation than neat TCNF films, emphasizing the importance of starch for functionality and environmental impact.

In Chapter 2, the research builds on the concept of reversibility to investigate the recyclability of TCNF-reinforced starch films through alkaline processing. The study finds that the dynamic polysaccharide network allows for disassembly and regeneration of films under alkaline conditions without harsh chemicals, showcasing that starch-reinforced composites retain superior tensile strength, crystallinity, and morphology post-recycling compared to neat TCNF films. Hydroxypropyl starch is noted for its high recycling efficiency, achieving around 60% yield while preserving structural integrity across five cycles, indicating the potential for closed-loop material recovery.

Chapter 3 extends the research to pH-sensitive drug delivery applications, where TEMPO-oxidized cellulose nanofibers are amide-functionalized to form imine bonds with dialdehyde starch. This dual dynamic crosslinking system enhances wet mechanical properties while maintaining pH responsiveness. Doxorubicin-loaded films demonstrate controlled drug release, with limited release under neutral pH and rapid release in acidic conditions due to the behavior of imine bonds. Overall, the thesis asserts that dynamic crosslinking enables the integration of pH responsiveness, recyclability, durability, and biodegradability in cellulose nanofiber-reinforced starch materials, contributing to the advancement of multifunctional bio-based solutions for circular economy and biomedical applications.

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名	（IZZAH DURRATI BINTI HAJI ABDUL HAMID）

	（職）	氏　名
論文審査担当者	主査　教授	宇山　浩
	副査　教授	佐伯　昭紀
	副査　教授	中山　健一
	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	南方　聖司
	副査　教授	菅　大介
	副査　教授	古川　森也
	副査　教授	能木　雅也
	副査　教授	古澤　孝弘

論文審査の結果の要旨

本論文は、セルロースおよびデンプンといった再生可能多糖類を基盤とし、動的架橋の概念を体系的に導入することで、耐久性・環境応答性・再生利用性・生分解性を統合した新規バイオベース材料を構築したものである。従来の多糖類材料は、資源性や生分解性に優れる一方で、耐水性の低さ、表面不活性、再生利用の困難さが応用範囲を制限していた。本研究は、ヘミアセタール結合およびイミン結合の可逆性を巧みに利用し、pH 応答性と材料再生性を両立させたセルロースナノファイバー強化デンプンフィルムを開発し、循環型材料設計に新たな方向性を示した点に高い独創性が認められる。

第 1 章では、機械的解繊セルロースナノファイバー（MCNF）および TEMPO 酸化セルロースナノファイバー（TCNF）をデンプンマトリックスに導入することで、湿潤強度と耐水性が大幅に向上した。得られたフィルムは、酸性条件で強度が増し、アルカリ条件で低下する pH 応答性を示し、これはヘミアセタール結合の可逆性に起因する。レオロジー解析および FTIR 測定により、複合ネットワーク内での動的相互作用が確認され、デンプンを含む複合体が TCNF 単体よりも微生物分解を受けやすいことが示された点は、環境適合性の観点から重要である。

第 2 章では、動的架橋の可逆性を利用し、TCNF 強化デンプンフィルムの アルカリ条件下での再生利用（リサイクル）を検討した。穏和な条件でフィルムの解体・再構築が可能であり、強度・結晶性・形態を維持したまま再生できることが示された。特にヒドロキシプロピルデンプンは高い再生効率を示し、約 60% の収率を保ちながら 5 回の再生後も構造的安定性を維持した。これは、多糖類複合材料による 閉ループ型材料循環の実現可能性を示す重要な成果であり、循環型社会に資する材料設計として高く評価される。

第 3 章では、動的架橋の概念を pH 応答型ドラッグデリバリーシステムへ拡張した。TCNF をアミド化し、ジアルデヒドデンプンとイミン結合を形成させることで、湿潤強度を維持しつつ pH 応答性を示す二重動的架橋ネットワークを構築した。抗がん剤ドキソルビシンを担持したフィルムは、中性条件では薬物放出が抑制され、酸性条件ではイミン結合の挙動により急速な薬物放出が生じ、腫瘍環境を模倣した刺激応答型薬物放出が可能であることが示された。これらの成果は、環境応答性材料の概念を医療分野へ拡張した点で学術的意義が大きい。

総じて、本論文は、セルロースナノファイバー強化デンプン材料における 動的架橋の活用による pH 応答性、耐久性、再生利用性、生分解性の統合を体系的に示し、循環型材料およびバイオメディカル応用に向けた新しい設計指針を提示したものである。多糖類材料の機能拡張に関する学術的・応用的貢献は大きく、博士論文として十分に価値あるものと認められる。