OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on Cellulose Nanofiber Reinforced Starch Films with Water Durability and Marine Degradability
Author(s)	Soni, Raghav
Citation	大阪大学, 2021, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/85370
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 (SONI RAGHAV)	
Title	Studies on Cellulose Nanofiber Reinforced Starch Films with Water Durability and Marine Degradability (耐水性と海洋生分解性を有するセルロースナノ繊維強化デンプンフィルムに関する研究)

Abstract of Thesis

In this thesis, the author has proposed a starch crosslinker to enhance mechanical properties, and water durability of cellulose nanofiber reinforced starch film. The blending of starch with oxidized cellulose nanofiber in the optimized concentration was found to improve film properties. The formation of hemiacetal crosslinking between hydroxyl groups of starch and aldehyde groups of oxidized cellulose has a crucial role in elevated water durability. Further, comprehensively analyzed the role of different kinds of starches as HPS, AS, AOS, Di-aldS, and differently oxidized cellulose nanofibers as TEMPO-oxidized, sodium periodate oxidized, sodium bromide oxidized. Moreover, starch paste crystallinity was optimized to synergize crystallization and hemiacetal crosslinking to enhance film properties. In addition, enzymatic degradation and marine microbial degradation were analyzed to confirm the degradability of the films. Therefore, starch crosslinker elevated the film properties and increased the microbial degradability of the films. This thesis is composed of 3 chapters as

In chapter 1, the formation of hemiacetal crosslinking between starch and cellulose nanofiber has studied. TEMPO-oxidized cellulose nanofiber (TCNF) was blended with three different types of modified starch: hydroxypropyl starch (HPS), acetyl starch (AS), and acetyl oxidized starch (AOS), respectively. It was demonstrated that the TCNF/starch film exhibited reduced swelling in water and enhanced mechanical strength in wet condition compared to neat TCNF or starch film because hemiacetal bonding was formed between TCNF and starch. Thus, the formation of hemiacetal crosslinking has a dominating role in elevate water durability of TCNF/starch film.

In chapter 2, synergistic effect to starch paste crystallinity and hemiacetal crosslinking has studied. TCNF/starch films prepared by mixing different-storage-duration native tapioca starch (NTS), hydroxypropyl starch (HPS), and di-aldehyde starch (Di-aldS) with TCNF. We demonstrate that the films prepared with the stored starch pastes exhibit improved mechanical properties and wet strength owing to the synergistic effect of enhanced crystallinity and hemiacetal crosslinking. However, long-term storage of the starch pastes negatively affected their properties.

In chapter 3, we used a wet pulverization process to prepare mechanically fibrillated cellulose nanofiber (MCNF). They were further followed by sodium periodate oxidation to prepare oxidized cellulose nanofiber (OMCNF). MCNF and OMCNF were converted into a film by a solvent casting process. OMCNF film prepared with 1 h oxidized cellulose nanofiber had significantly higher wet tensile strength than MCNF film. Also, water durability can further be enhanced by adding starch (Hydroxypropyl starch, HPS) with OMCNF. Moreover, starch addition enhanced microbial growth that increased the degradability of OMCNF/HPS film in marine conditions. Thus, OMCNF/HPS film had adequate freshwater durability with marine degradability and has the potential to serve as next-generation packaging material.

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名	（　　SONI RAGHAV　　）	
	（職）	氏　　名
論文審査担当者	主 査　　教　授	宇山　浩
	副 査　　教　授	桑畑　進
	副 査　　教　授	佐伯　昭紀
	副 査　　教　授	林　　高史
	副 査　　教　授	中山　健一
	副 査　　教　授	南方　聖司
	副 査　　教　授	櫻井　英博
	副 査　　教　授	今中　信人
	副 査　　教　授	藤内　謙光
	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、耐水性と海洋生分解性を有するセルロースナノ繊維 (CNF)強化デンプンフィルムに関する研究成果をまとめたものであり、序論と本論 3 章、総括からなる。その内容を要約すると以下の通りである。

第 1 章では、デンプンと CNF を複合化することで、機械的強度、透明性、耐水性に優れた複合フィルムを作製している。デンプンフィルムと CNF フィルムを水に浸漬するとそれぞれ水を吸収して機械的強度が著しく低下するのに対して、デンプン/CNF 複合フィルムは機械的強度が保持されることが示されており、機能発現のためのデンプンと CNF 間の相互作用が議論されている。CNF として TEMPO 酸化 CNF を用いており、CNF 表面のアルデヒド基とデンプンの水酸基がヘミアセタール結合を形成して界面を安定化するメカニズムが提案されている。さらに、化学修飾デンプンとして、ヒドロキシプロピル化デンプン (HPS)、アセチル化デンプン (AS)、アセチル化酸化デンプン (AOS)を用いて複合フィルムを作製し、デンプンの化学組成が耐水性と機械的強度に及ぼす効果が検討され、HPS を用いた複合フィルムが最も優れた耐水性を示すことを明らかにしている。

第 2 章では、デンプンの結晶化と複合フィルムの耐水性、機械的強度の関係を詳細に検討している。糊化デンプンを一定期間静置してデンプンを結晶化させ、CNF と複合化することで複合フィルムの機械的強度と耐水性が向上することを明らかにしており、第 1 章で明らかにしたヘミアセタール結合による界面安定化とデンプン結晶化の相乗効果によるメカニズムが提案されている。一方、糊状デンプンを長時間静置したのちに CNF と複合化したフィルムはデンプンの凝集によって機械的強度と耐水性が低下し、成膜時のデンプンのナノ構造の重要性が示されている。

第 3 章では、第 1 章で得られた知見をもとに、CNF の表面設計により複合フィルムのさらなる耐水性の向上を実現している。機械的解繊によって CNF を作製し、酸化反応によって表面にアルデヒド基が導入された CNF を複合フィルムの作製に用いている。架橋点としてのヘミアセタール結合を積極的に形成させることによって、耐水性が著しく向上することが示されている。さらに、耐水性を有するデンプン/CNF 複合フィルムは、バクテリアが繁殖する海洋を模した環境下で分解することを明らかにしている。

以上のように、本論文はとデンプンと CNF を用いて機械的強度と耐水性に優れた海洋生分解性フィルムを作製しており、循環型資源である多糖類を用いた新たな環境調和型材料の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。