



Title	Studies on Controlling the Dissolution/disintegration Behavior of Polysaccharide-based Blend Films by Incorporating Intermolecular Crosslinks
Author(s)	Jia, Yuxiang
Citation	大阪大学, 2023, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/92931">https://doi.org/10.18910/92931</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

## 論文内容の要旨

氏名 ( JIA YUXIANG )

## 論文題名

Studies on Controlling the Dissolution/disintegration Behavior of Polysaccharide-based Blend Films by Incorporating Intermolecular Crosslinks  
(分子間架橋の導入による多糖ベース混合フィルムの水中崩壊挙動の制御に関する研究)

## 論文内容の要旨

In the past decades, a wide variety of biodegradable plastics such as polylactic acid (PLA) have been developed, and have been widely considered to be the solution of environmental and ecological issues caused by single-use plastics. However, they may not properly address the marine plastics issue caused by single-use plastics mainly due to their slow biodegradation in seawater. Therefore, it is necessary to develop new alternatives to the current single-use plastics.

Starch, a natural polysaccharide that is mass-producible and biodegradable in seawater, has been considered a promising starting material for the development of marine ecosystem-friendly polymeric materials. In the past, a variety of starch-based blend films have already been developed by blending starch with different polymers, and these films generally have shown suitable overall physical properties for single-use plastic films. These films tend to swell, dissolve, or disintegrate rapidly in water, after which their mechanical strength is severely degraded. While this rapid dissolution/disintegration renders these films low risk for marine wildlife after them being discarded and leaked to the marine environment, it can also be interpreted as lack of water resistance, which may limit their application prospect as single-use plastics.

Crosslinking method connects polymer chains with chemical bonds, by which a strong 3D molecular network is generated. In particular, the introduction of crosslinks has been considered as an effective means of improving the water resistance of polysaccharide-based materials: By crosslinking, the naturally occurring intermolecular interactions (e.g., hydrogen bonds) are strengthened, which contributes to improved water resistance. In this thesis, intermolecular crosslinks including covalent and non-covalent crosslinks were utilized to fabricate starch films with improved water resistance, and starch films with controllable dissolution/disintegration behavior in seawater were also developed by exploiting the stimuli-responsive properties of non-covalent crosslinks. In the first chapter, the water resistance of a hydroxypropyl starch (HPS)/poly(vinyl alcohol) (PVA) blend film, was improved by the introduction of hemiacetal/acetal bond crosslinks. While non-crosslinked HPS/PVA blend film prepared by simple blending dissolved immediately in water, the crosslinked HPS<sub>ox</sub>/PVA blend film was stable and did not disintegrate in water. In the second chapter, a tapioca starch-g-poly(acrylic acid) (TS-g-PAAc) was first prepared by grafting polymerization, then a hydrogen bond-crosslinked TS-g-PAAc/PVP blend film was prepared by blending the TS-g-PAAc with poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) and solution casting. While owing to the hydrogen bond crosslinks, the water stability of the film was higher than that of unmodified starch film in fresh water, in seawater the film dissolved quickly as a result of disruption of the hydrogen bond crosslinks at the presence of weak acid anions. In the last chapter, a dialdehyde starch (DAS)/carboxymethyl cellulose (CMC) blend film crosslinked by both acetal bonds and ionic bonds, was prepared via a modified solution casting process. In solutions of low ionic strength encountered in daily life, such as freshwater, the film remained stable due to both types of crosslinks. In high ionic strength solutions, such as seawater, the film swelled rapidly and disintegrated owing to the cleavage of ionic crosslinks. This study showed that the dissolution/disintegration behavior of starch-based blend films can be effectively controlled via the introduction and the disruption of intermolecular crosslinks, and dissolution/disintegration behavior control of starch-based blend films can be a potential strategy for balancing their ecological risk to the marine ecosystem and the ease of use in daily life.

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( JIA YUXIANG )		
	(職)	氏 名
論文審査担当者	主 査	教授 宇山 浩
	副 査	教授 林 高史
	副 査	教授 南方 聖司
	副 査	教授 桑畑 進
	副 査	教授 藤内 謙光
	副 査	教授 櫻井 英博
	副 査	教授 今中 信人
	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 能木 雅也
	副 査	教授 古澤 孝弘
<b>論文審査の結果の要旨</b>		
<p>本論文は、分子間架橋の導入による多糖ベース混合フィルムの水中崩壊挙動の制御に関する研究をまとめたものであり、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。</p> <p>第一章では、共有結合架橋であるヘミアセタール/アセタール架橋を導入することにより、デンプンベースのフィルムの耐水性向上に対する分子間架橋の有効性を検討している。ヒドロキシプロピルデンプン (HPS) は過ヨウ素酸酸化法によって酸化され、酸化 HPS (HPSOx)/PVA ブレンドフィルムは構造材料と架橋剤の両方として HPSOx を使用してヘミアセタール/アセタール結合架橋によって架橋されたことを明らかにしている。単純なブレンドで製造された非架橋 HPS/PVA ブレンドフィルムは水にすぐに溶解することに対して、架橋フィルムである HPSOx/PVA フィルムは、架橋の存在により耐水性と機械的強度が大幅に向上したことを明らかにしている。したがって、HPS/PVA ブレンドフィルムの耐水性が、ヘミアセタール/アセタール結合架橋の導入によって改善されたことが示唆されている。</p> <p>第二章では、海水に不安定な水素結合架橋をフィルムに導入することで、淡水と海水におけるデンプンベースブレンドフィルム材料の溶解/崩壊挙動が制御できることを明らかにしている。デンプンベースのグラフトポリマーであるデンプン-g-ポリ(アクリル酸)(TS-g-PAAC) とポリ(ビニルピロリドン)(PVP) と混合し、溶液キャスト法により作製したフィルムが水素結合により架橋されたことを判明している。水素結合架橋により、フィルムは脱イオン水中では未変性デンプンフィルムよりも優れた耐水性を示したことに對し、海水中では弱酸アニオンの存在下で水素結合架橋が解離し、フィルムは急速に溶解できる。したがって、淡水および海水中でのデンプンベースのブレンドフィルムの溶解/崩壊挙動が、分子間架橋の形成と破壊によって制御できることを実証している。</p> <p>第三章では、淡水および海水におけるデンプンベースのブレンドフィルムの溶解/崩壊挙動が海水応答性水素結合架橋の導入によって制御できることを明らかにしている。ジアルデヒドデンプン(DAS)/カルボキシメチルセルロース(CMC)ブレンドフィルムを溶液キャスト法により作製し、アセタール結合とイオン結合の両方によって架橋されたことを明らかにしている。淡水など日常生活で使用しているイオン強度の低い溶液では、アセタール結合とイオン結合により膜は安定であることにたいし、海水などのイオン強度の高い溶液中では、フィルムは急速に膨張し、イオン架橋の切断により崩壊したことを明らかにしている。デンプンベースのブレンドフィルムの溶解/崩壊挙動が、分子間架橋の導入と解離によって効果的に制御できることを示している。この溶解/崩壊挙動の制御は、海洋ごみ問題の解決のための新規なプラスチックに応用できることを示している。</p> <p>以上のように、本論文は分子間架橋の導入による多糖ベース混合フィルムの水中崩壊挙動の制御を実証しており、新たな機能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。</p>		