

(続紙 1)

京都大学	博士 (農 学)	氏名	Ku Ting-Hsuan
論文題目	Mechanical Fibrillation Capability of Kraft Pulp for Obtaining Cellulose Nanofibers (セルロースナノファイバー製造におけるクラフトパルプの機械的フィブリル化特性)		
(論文内容の要旨)			
<p>Cellulose nanofibers (CNFs), which exist in the wood cell wall, are packed densely with the hemicellulose and lignin matrix to support the mechanical strength of the tree. Due to CNF's structural characteristics, it owns excellent features of mechanical strength, lightweight, high specific surface area, and low coefficient of thermal expansion. These outstanding features made CNFs potential raw materials in various areas and were appealing to use as reinforcement in nanocomposites. The CNF fabrication is processed by chemical and mechanical methods, including isolating cellulose from raw material and disintegration cellulose into nanoscale fibers, CNFs. In order to upscale and promote the practical usage of CNFs, cost-effective and efficient methods are needed. To obtain high aspect ratio fibers that induce greater mechanical strength, the mechanical disintegration methods were focused for interest. In previous studies, the dried commercial pulp could be disintegrated with a grinder and homogenizer with extensive energy input. Later, it was reported that uniform CNFs could easily be obtained from the never-dried pulp with grinder treatment. The easiness in mechanical fibrillation of pulps was thought to be attributed to the never-dried pulps in yet hornified and yet formed irreversible aggregation by hydrogen bonds during the drying process; hence the pulp could be easily disintegrated. However, it was found that the disintegration of commercial chemical pulp is hard to process with excessive mechanical treatment, even in its never-dried state. It was then considered that if it was the manufacturing process of the raw material pulp for making cellulose nanofibers affects the nanofibrillation process. Therefore, the motivation of the current study is to understand whether the chemical pulp-making process influences never-dried pulp fibrillation.</p> <p>In this study, the pulp prepared by Kraft cooking was analyzed to identify the issue of why the never-dried state pulp is still hard to fibrillate into uniform CNFs. Kraft cooking was chosen in this study since it is the world's dominant pulping method, and it is the most abundant commercial pulp. This study aims to optimize kraft cooking condition for fabricating never-dried pulp, which is feasible for mechanical fibrillation at ease.</p> <p>In Chapter 2, the nanofibrillation capability was compared between the kraft cooking processed pulp (kraft-based pulp) and ambient-made Wise-based pulp. The kraft-based pulp has less fibrillation tendency than the Wise-based pulp even in the never-dried state, indicating that the kraft cooking process itself, rather than the drying history, hinders the nanofibrillation of the pulp.</p> <p>In Chapter 3, the Wise-based pulp, which is more easily fibrillated, was analyzed to identify the influence of alkaline and high-temperature conditions (equivalent to the kraft cooking) on the pulp nanofibrillation. The results showed that the lignin-less pulp prepared by Wise-based method has as low nanofibrillation capability as the kraft-pulp after the alkaline and high-temperature condition, indicating that alkaline and/or high-temperature condition themselves inhibit nanofibrillation of the pulp, whichever lignin is included or not.</p> <p>In Chapter 4, three different kraft cooking conditions were tested for better pulp nanofibrillation capabilities. Cooking time and temperature were varied given an H-factor, an indicator of the energy input, and the obtained kraft pulp was examined for their nanofibrillation capability. Some differences were found in the samples that were prepared with the conditions with a similar H-factor.</p> <p>The main findings of this study are summarized as follows: (1) The kraft cooking will hinder the pulp nanofibrillation process even in its never-dried state. (2) The high temperature and pressure could deteriorate the nanofibrillation capability of the never-dried pulps even without lignin in it. Also, the direct</p>			

agglomeration of cellulose nanofibers under kraft cooking conditions is proved. (3) The nanofibrillation of the pulp will not be affected by the temperature variation under similar energy input. (4) The matrix of hemicellulose and lignin remaining during the pulp cooking does not prevent the aggregations among cellulose microfibrils. The aggregations between CNFs happen even if a matrix exists during the pulping process. (5) The kraft cooking process is not suitable for producing pulp for making CNFs. The development of the pulp-making process oriented for CNF fabrication is needed in the future.

注) 論文内容の要旨と論文審査の結果の要旨は1頁を38字×36行で作成し、合わせて、3,000字を標準とすること。

論文内容の要旨を英語で記入する場合は、400～1,100 wordsで作成し

審査結果の要旨は日本語500～2,000字程度で作成すること。

(論文審査の結果の要旨)

セルロースナノファイバー (CNF) は、すべての植物の基本骨格物質である。伸び切り鎖結晶の構造に起因し、軽量、高強度、低線熱膨張など構造用途として優れた特性を有しており、カーボンニュートラル社会の基盤を支える大型産業資材としての期待が大きい。

CNFの構造用途における社会実装課題の一つは、製造コストである。一般に、CNFは木材やタケといったバイオマス材料からパルプを製造し、それを機械解繊することで得られる。その際、代表的なパルプは、紙・パルプ産業において、最も生産量が多く、機械的特性に優れたクラフトパルプである。しかしながら、クラフトパルプについては、解繊性に優れた未乾燥状態 (ネバードライ) においても、ナノ化しない繊維が残ることが、CNFの生産性向上の課題となっている。

本研究の目的は、クラフトパルプの解繊特性について明らかにし、ナノ解繊を促進するクラフトパルプ製造条件を見出すことである。本研究で得られた主な成果を以下に記す。

(1) ナノ化が容易なワイズ法で製造したパルプとクラフトパルプのナノ解繊性を、電子顕微鏡による形態観察、水中での沈降性、保水率、比表面積から検討し、未乾燥状態でクラフトパルプがワイズ法パルプと比較して解繊性に劣ることを明らかにしている。

(2) 未乾燥状態のワイズ法パルプについて、クラフト蒸解をイメージした水中での高温、高圧処理を行い、クラフトパルプと同程度にまで解繊性が低下することを明らかにしている。さらに、グラインダー処理で均一ナノ解繊したワイズ法ベースのCNFについて、水溶液スラリーの状態での高温、高圧処理を行い、CNFが凝集することを明らかにしている。以上から、水中での高温、高圧処理により、パルプの解繊性を阻害する構造がパルプ内部に形成されることを推測している。

(3) クラフト蒸解時の投入エネルギーを一定にし、蒸解温度を140℃、160℃、170℃と変化させて解繊性を評価した結果、比較的低温の140℃での蒸解でも160℃、170℃と同程度に解繊性が低下することを明らかにしている。さらに、水だけを用いてクラフトパルプ蒸解と同じ温度、圧力で木材に温水処理を行い、リグニンがほぼ原料木材と同程度に残留している状態でも、リグニン除去後のパルプはクラフト蒸解パルプと同程度に解繊しにくいことを明らかにしている。

(4) 以上の結果から、高温、高圧でパルプ製造を行うクラフト蒸解では、本質的にナノ解繊を阻害する構造がCNF間に形成されることを見出し、ナノファイバー製造用のパルプ製造については、より低温で、商業的に利用可能なパルプ化技術の開発が必要であることを述べている。

以上のように、本論文は産業的に最も生産量が多い化学パルプ、クラフトパルプについて、そのナノ解繊性を蒸解条件や残留マトリックス成分との関係から幅広く考察したものであり、セルロースナノファイバーの効率的製造に資する有用な知見を通じて、セルロース科学および材料科学の発展に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士 (農学) の学位論文として価値あるものと認める。

なお、令和5年2月15日、論文並びにそれに関連した分野にわたり試問した結果、博士 (農学) の学位を授与される学力が十分あるものと認めた。

また、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

注) 論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。

ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降 (学位授与日から3ヶ月以内)