

( 続紙 1 )

京都大学	博士 ( 農 学 )	氏名	劉 皓月
論文題目	Reinforcing the wet strength of paper by CNFs/refiner-treated pulp and NaOH treatment (CNFs/リファイナー処理パルプと水酸化ナトリウム処理の複合による紙の湿潤強度の向上)		
(論文内容の要旨)			
<p>Paper is an environmentally friendly, renewable material and is often used in our daily life. Usually, the strength of paper is about 40 MPa in dry state. When the paper becomes wet, its strength is about 1 MPa, which limits the application of paper in daily life. The objective of this thesis was to develop high-wet strength paper by simple and eco-friendly methods.</p> <p>In Chapter 1, traditional ways to improve the wet strength of paper was summarized. Then, the reinforcing potential of cellulose nanofibers (CNFs) for the wet strength of the paper was highlighted.</p> <p>In Chapter 2, fine CNFs were first produced by grinding method, and then they were added to pulp to make paper sheets. Young's modulus and tensile strength in the dry and wet states were measured and compared. In the dry state, the Young's modulus increased with the increase of CNF addition (10–100%). However, the dry specific Young's modulus was constant for all CNF additions. The tensile strength increased as the CNF addition increased to 70%, and there was no further improvement when the CNF addition was greater than 70%. In the wet state, although the Young's modulus decreased when the CNF addition was greater than 20%, the wet tensile strength of the sheets increased almost linearly with increasing CNF addition up to 50%, followed by a slight decline. The maximum wet strength retention reached nearly 10% with 40% CNF addition.</p> <p>In Chapter 3, a method of combining CNFs and NaOH treatment was tried. Grinder treated CNFs were added to the pulp in varying amounts (20-100%), and the resulting dried sheets were treated with 8 wt% and 16 wt% NaOH. When only CNFs were added in pulp, the sheet exhibited a wet tensile strength of 10.3 MPa. In contrast, when NaOH treatments were combined, the maximum wet tensile strength reached 23.1 MPa (8 wt% NaOH) and 22.1 MPa (16 wt% NaOH) at 60% CNF, 26 and 24 times higher than that of sheet without CNFs and NaOH treatments (0.87 MPa), respectively. Two hypotheses to explain the improved wet strength by CNFs and NaOH treatment were proposed. One is the mercerization mechanism, so-called interdigitation, and the other is hornification that probably occurred among CNFs and pulp fibers.</p> <p>In Chapter 4, the co-reinforcing effect of refiner treatment of the pulp and NaOH treatment on the wet strength of paper was examined. The refiner treatment and NaOH treatment improved the paper wet strength to 45 MPa, which was higher than that obtained by the CNFs and NaOH treatment and comparable to the dry strength of an unrefined pulp sheet without NaOH treatment. Moreover, the refiner-treated pulp suspension was dewatered considerably faster than the CNF-added pulp. And the reinforced paper by refiner-treated pulp and NaOH</p>			

treatment can keep high wet strength even after a long soaking time at room temperature and also have good durability in hot water. These results demonstrated that refiner-treated pulp is more suitable than CNF-mixed pulp for improving the wet tensile strength of paper from commercial view point.

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)

パルプを抄紙して製造する紙は、身近な素材として、印刷物や包装材料、食品容器など幅広い用途に大量に利用されている。近年では、土中や水中における生分解性が評価され、環境負荷の少ない素材としても注目されているが、吸湿や吸水によりパルプ間の結合が弱まることで強度が低下することから、その湿潤強度の向上は、環境素材である紙の用途を拡大する上で重要な課題である。その際、生分解性を有しない合成樹脂などの添加剤を用いた湿潤強度の改善は、環境素材としての特徴を損ないかねない。このことから、本研究では、パルプのフィブリル化、ナノ化といった形態変化、およびパルプ中に残留しないアルカリ処理によるセルロース間の結合による湿潤強度の向上を目指した。本研究で得られた主な成果を以下に示す。

(1) パルプ間の結合力を向上させる目的で、グラインダーによるナノ解繊で製造した比表面積の大きいセルロースナノファイバー(CNF)を、水中でパルプに混合し、脱水、シート化した。水中に浸漬後に評価したシートの湿潤強度はCNF添加率50%まで直線的に増大し、乾燥時の10%程度の強度となることを明らかにしている。

(2) 湿潤強度をさらに向上させる目的で、CNFを混合し、脱水、乾燥したパルプシートを8%濃度および16%濃度の水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、洗浄後、脱水、シート化した。8%濃度の処理ではセルロースⅠ型の結晶構造を保っていたが、16%濃度の処理ではセルロースⅡ型の結晶構造となった。(1)と同様にして評価したシートの湿潤強度は、いずれのアルカリ濃度でも大きく向上し、最も高い湿潤強度はCNF添加率60%において、CNF添加無しでアルカリ処理を行わないシートに対して、26倍(8%濃度処理)および24倍(16%濃度処理)になることを明らかにしている。このような湿潤強度の大幅な向上の機構について、マーセル化によるセルロース結晶間の相互嵌合およびシート乾燥時の熱プレスで生じる角質化効果を推測している。

(3) 続いて、より低い製造コストでの補強を目指して、上記で検討してきたCNF複合パルプの代わりに、ディスクタイプのリファイナーで製造したフィブリル化パルプを使用し、アルカリ処理後の湿潤強度がCNF複合パルプシートと同等もしくはフィブリル化の程度によってはそれ以上になることを明らかにしている。さらに、リファイナー処理パルプはCNF複合パルプより濾水性に優れ、脱水時間を大きく低減できることを明らかにしている。また、長時間の水中浸漬や温水浸漬に対しても高い湿潤強度が保たれることを示している。

以上のように、本論文は紙の湿潤強度をパルプのフィブリル化とフィブリル化パルプシートへのアルカリ処理で大きく向上できることを見出し、合成樹脂等を使用しない、商業生産可能な耐水性紙の新規製造法を提案するものであり、材料科学、セルロース科学および製紙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6年1月16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)