

(続紙 1)

京都大学	博士（農学）	氏名	榮村拓史
論文題目	Effect of distributions of polyacrylamide-based dry strength resin within paper and a fiber wall on development of strength properties of paper (ポリアクリルアミド系乾燥紙力増強剤の紙中および繊維壁内分布が紙の強度的性質の向上に及ぼす影響)		
(論文内容の要旨)			
紙は、近年その軽量化と共にリサイクル率の向上に伴い、最終紙製品の強度品質の低下が非常に懸念されている。そのため、その強度向上効果の機構の詳細は不明のままで、製紙工程ではポリマー系乾燥紙力増強剤が通常添加される。本論文では、代表的な乾燥紙力増強剤であるポリアクリルアミド系樹脂（PAM）の、紙中におけるパルプ繊維表面および繊維壁内、繊維間結合周辺および紙全体における分布が、紙の力学的性質の向上に及ぼす影響について詳しく検討されている。本論文は8章より構成されており、各章の概要は以下の通りである。 第1章では、製紙工程において、紙の強度を向上させるために乾燥紙力増強剤を添加する必要性およびその強度向上効果発現の機構に関する既往の研究を示した上で、本研究の目的および本研究において乾燥紙力増強剤としてPAMを用いた背景について述べている。 第2章では、本論文の第3章以降に共通する使用原料や実験方法について説明している。 第3章では、カチオン性PAMを添加した紙の表面に対して、画像化処理ソフトを備えた顕微ATR/FT-IRおよび走査型ESCAによる測定を行い、紙表面の紙面方向におけるPAM分布を観察している。顕微ATR/FT-IR測定の結果から、添加されたPAMは繊維上に均一に分布している様子が観察されている。一方、分析深さの極く浅い走査型ESCAの結果から、PAMは繊維のごく表面ではまだらに分布している様子が観察されている。また、走査型ESCAによる繊維の極く表面のPAM濃度の定量測定から、添加されたPAMは紙全体に比べて繊維表面に濃縮されていること、およびこの濃縮の程度は叩解度が増加すると低下傾向にあることを明らかにしている。 第4章では、PAMの添加による紙の強度向上の機構を理解するために、種々の程度に叩解した広葉樹漂白クラフトパルプ（LBKP）にカチオン性PAMを内部添加した手抄き紙を作製し、繊維表面や繊維壁内におけるPAM分布と、叩解やPAM添加による紙の力学的、光学的性質の変化との関係について検討している。一方紙表面の機器分析（スパッタエッチングとATR/FT-IRを組み合わせた分析方法及びESCA）により、繊維表面や繊維壁内でのPAM分布を測定し、叩解度の増加に伴って繊維表面付近のPAM濃度は減少することを明らかにしている。軽度叩解パルプの場合、PAMは繊維と繊維の単位結合面積当たりの結合強度を増加させることで紙の強度を向上させていること、さらに高度叩解パルプではPAMの強度向上効果が低下することを示し、繊維の叩解による繊維表面や繊維壁内でのPAM分布の変化とPAMの強度向上効果の相関関係についても検討している。 第5章では、リサイクルしたLBKPおよび針葉樹漂白クラフトパルプ（NBKP）にカチオン性PAMを内部添加した手抄き紙を作製し、リサイクル回数が繊維表面や繊維壁内におけるPAM分布およびPAMの強度向上効果に及ぼす影響を調査している。第4章と同様の機器分析から、リサイクル回数の増加に伴ってPAMは繊維表面付近に分布しやすくなる傾向を明確にしている。一方で湿潤繊維ウェブを凍結乾燥したシートのSEM観察と光散乱係数測定から、リサイクル回数の増加に伴い繊維の外部フィブシルが減少することを示し、これがPAM分布の変化の主因であると推測している。リサイクル回数の増加に伴い紙全体としてのPAM含有量は一定あるいは減少傾向にあるもの			

の、PAMによる強度向上効果は増加傾向にあることを、繊維表面付近のPAM含有量の変化と関連づけて、それらの相関関係を論じている。第4章と第5章の結果を踏まえて、繊維表面付近のPAM分布が紙の強度向上効果に顕著に影響することを示している。

第6章では、PAMの添加方法（内部添加法、含浸法）、PAMのイオン性（カチオン性、両性）および添加時の状態（溶液、懸濁液）の違いがPAM添加紙の力学的性質や繊維間結合周辺および繊維表面付近におけるPAM分布に与える影響について検討している。PAM含有紙の動力学的性質を測定し、PAMに由来する動的粘弾性挙動を検出することで、添加方法の違いによる繊維間結合周辺のPAM分布の差異を推定し、PAMの強度向上効果の差異と関連させて、強度向上効果の発現には繊維同士が結合している領域内にPAMが分布していることの重要性を示している。また、PAMの化学構造の違いが繊維表面付近における分布の違いを生じさせ、それが強度向上効果にも影響することを示している。

第7章では、紙の厚さ方向におけるPAMの分布が紙の強度に与える影響を評価するために、内部添加法および含浸法により均一なPAM分布を、さらに紙の片面および両面にPAM水溶液を塗る（塗工法）ことで不均一な分布をもつ試料をそれぞれ作製し、それらの力学的性質を比較している。ここでは引張強度を測定するとともに、アコースティックエミッション（AE）法を用い、AEの最大振幅分布と発生タイミングに注目して引張負荷下での微小破壊の発生挙動を解析している点が注目される。紙の厚さ方向のPAM分布による引張強度の差異からすると、強度向上効果の観点からは内部添加法が最適であるが、外部添加法（含浸法、塗工法）に限れば、紙の厚さ方向のPAM分布を適切にコントロールすることで強度向上効果を改善しうる可能性を示している。

第8章では、本研究で得られた成果や知見をまとめるとともに、それらの適用範囲の可能性について述べ、本論文を総括している。

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。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

乾燥紙力増強剤による紙の強度向上効果の発現の機構について理解を深めることは、高性能な紙力増強剤のポリマー設計や効率的な使用に関して有益な知見を与える。また、紙の乾燥強度を紙力増強剤の添加により効率的に向上させることは、今後ますます進んでいくと予想される紙のリサイクル率の上昇にともなう原料パルプの低品質化に対応する上で重要になってくる。本論文は、乾燥紙力増強剤としてポリアクリルアミド系樹脂(PAM)を用い、湿潤時におけるパルプ繊維の状態(外部フィブリルの状態)、PAMの添加方法、PAMの化学的な構造などの要因について幅広く検討し、それら要因が紙中に含有されたPAMのパルプ繊維表面および繊維壁内、繊維間結合周辺および紙全体における分布に与える影響、さらにPAM分布の差異とPAMによる紙の力学的性質の向上効果の関連性について論じたものである。成果として評価できる点は以下のとおりである。

1. 画像化処理技術と機器分析(顕微ATR/FT-IRおよび走査型ESCA)により、紙の表面にある繊維上におけるカチオン性PAMの面内方向分布を観察しうることを示し、繊維の叩解程度が繊維表面のPAM含有量の変化に影響することを明らかにした。
2. 繊維の叩解およびリサイクルにより、湿潤状態で繊維表面に存在する外部フィブリルの状態を変化させたパルプ繊維のスラリーにカチオン性PAMを添加して作製した紙について、ATR/FT-IR測定とスパッタエッチングを組み合わせた分析方法およびESCA測定を行い、外部フィブリルが乾燥後の繊維表面付近のPAM分布に影響することを明確にした。さらに、PAM分布の変化とPAMによる紙の力学的性質の向上効果との相関関係を示し、効率的な強度向上には繊維表面付近に分布するPAMが重要な役割を担うことを明らかにした。
3. PAMの化学構造や添加方法の違いが、繊維表面付近および繊維間結合周辺のPAM分布の違いを生じうることを、動的粘弾性挙動およびスパッタエッチングを組み合わせたATR/FT-IR測定分析法により評価することで示し、これらのPAM分布の差異がPAMによる強度向上効果に顕著に影響することを明らかにした。
4. 紙の厚さ方向でのPAM分布が引張強度に影響することを示し、引張過程における微小破壊挙動をAE法で解析し、厚み方向における適切なPAM分布のコントロールにより紙の強度を改善できる可能性を示した。

以上のように、本論文は、乾燥紙力増強剤としてPAMの紙中での分布とPAMによる紙の強度向上効果との関連性について多くの基礎的な知見を与え、乾燥紙力増強剤による強度向上の機構の理解を深めるとともに、紙中におけるポリマーの分布に注目した性能評価、ポリマー設計の重要性を示したものであり、紙・パルプ学、製紙科学および高分子化学に寄与するところが大きい。また、本研究で得られた知見は、PAM以外の乾燥紙力増強剤ポリマー、さらにそれらに限らず製紙産業において用いられる他の機能性化学品の紙中分布と機能の発現効率の関連性についても適用できることが期待される。

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、平成22年3月23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。

注) Webでの即日公開を希望しない場合は、以下に公開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