

## NaOH-チオ尿素-尿素溶液を用いた 高湿潤強度紙製造に関する研究\*<sup>1</sup>

金 光范\*<sup>2</sup>, 翟 睿\*<sup>2</sup>, 寇 順利\*<sup>2</sup>, 王 慧麗\*<sup>3</sup>, 中川明子\*<sup>4</sup>

## Production of High Wet Strength Paper Using a NaOH-thiourea-urea Aqueous Solution\*<sup>1</sup>

Guangfan JIN\*<sup>2</sup>, Rui ZHAI\*<sup>2</sup>, Shunli KOU\*<sup>2</sup>, Huili WANG\*<sup>3</sup>  
and Akiko NAKAGAWA-IZUMI\*<sup>4</sup>

In this work, paper prepared from cotton fibers was treated with a NaOH-thiourea-urea aqueous solution to provide high wet strength. Effects of alkali concentration, soaking time, cooling temperature, cooling time, and washing time were evaluated by single-factor experiments. Analysis by FT-IR, XRD, TGA, and SEM was used to examine differences of microscale properties between treated and untreated papers. The optimal conditions were determined to be an alkali concentration of 6%, a soaking time of 2 s, a cooling temperature of  $-6^{\circ}\text{C}$ , a cooling time of 10 min, and a washing time of 15 min. These optimal conditions increased dry tensile index of the treated paper by 84%, dry burst index by 368%, wet tensile index by 380%, and wet burst index by 1150% as compared to untreated paper. There were no significant changes of thermostability, structure of the functional groups, and crystallinity; however, the paper surface morphology changed significantly.

*Keywords*: cotton fiber, gelation reaction, NaOH-thiourea-urea aqueous solution, wet-strength paper.

本研究は低温のNaOH-チオ尿素-尿素水溶液で綿繊維を処理し、綿繊維パルプから湿潤強度の高い紙を調製し、処理におけるアルカリ濃度、浸漬時間、低温処理時間、および洗浄時間が紙の湿潤強度に与える影響を分析した。赤外分光分析、X線回折、熱重量分析により物質の変化を調べ、走査型電子顕微鏡を用い、処理前後の紙の微細構造の変化を調べた。その結果、繊維濃度6%、浸漬時間2s、低温処理温度 $-6^{\circ}\text{C}$ 、低温処理時間10min、洗浄時間15minの条件で調製した手すき紙の湿潤強度が最もよく、処理前の手すき紙と比較すると乾燥引張強度が84%、乾燥破裂強度が368%、湿潤引張強度が380%、湿潤破裂強度が1150%向上した。同時に、処理前後で手すき紙の表面形態の変化は著しいが、微細構造の変化はあまりないことがわかった。

\*<sup>1</sup> Received April 23, 2018; accepted June 1, 2018.

\*<sup>2</sup> 浙江科技学院 Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou, Zhejiang 310023, China

\*<sup>3</sup> 齐鲁工业大学制浆造纸科学与技术教育部/山东省重点实验室 Key Laboratory of Pulp and Paper Science & Technology of Ministry of Education/Shandong Province, Qilu University of Technology, Jinan, 250353

\*<sup>4</sup> 筑波大学生命環境科学研究科 Graduate School of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305-8572, Japan

Corresponding author: G. Jin (kinkaen2000@yahoo.co.jp)

## 1. 緒 言

紙の湿潤強度とは、完全な水飽和状態における紙の強度である。紙の繊維は親水性であり、容易に膨潤し飽和状態となる<sup>1)</sup>。紙の水による膨潤が繊維飽和点に達すると、紙の中に形成されていた繊維間の結合が破壊され、強度が著しく低下し<sup>2)</sup>、紙の湿潤強度は乾燥強度よりはるかに低くなる。しかし一部の特殊紙（湿潤ティッシュ、ペーパータオル、紙幣用紙など）では湿潤強度が高いことは非常に重要であり、その機能特徴づける重要な指標となる<sup>3)</sup>。そのため紙の湿潤強度を向上させる研究が国内外の研究者たちから注目されている<sup>4)</sup>。

製紙産業では通常湿潤紙力剤を使用し、湿潤強度を向上させている<sup>5)</sup>。一般に使用される湿潤強度剤には尿素ホルムアルデヒド樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、ポリアミンエポキシクロロプロパン樹脂など<sup>6)</sup>がある。その中でポリアミンエポキシクロロプロパン樹脂の効果が最も著しいが<sup>7)</sup>、その化学的安定性が不十分であるため、分解物であるアルデヒドと有機塩素を放出し、人類の健康に被害をもたらすと同時に環境を汚染する<sup>8)</sup>。そのため、近年有害物質を出さない湿潤強度剤の開発が注目されると同時に、一部の研究者らは紙に直接湿潤強度向上処理を行い、効果のある結果が得られている<sup>9)</sup>。

近年、セルロース機能材料製造のために、繊維のセルロース溶剤による処理に関する研究が行われてきた<sup>10, 11)</sup>。NaOH-尿素溶液<sup>12, 13)</sup>、NaOH-チオ尿素溶液<sup>14, 15)</sup>及びNaOH-チオ尿素-尿素溶液<sup>16)</sup>はいずれもアルカリ尿素系列であり、低温かつ低繊維濃度下では綿繊維中の $\beta$ 、 $\gamma$ -セルロースを溶解し、セルロース機能材料を製造できるクリーンなセルロース溶剤である。しかし、アルカリ尿素システムを利用し、綿繊維を中濃度及び高濃度条件下で処理すると、溶解することなく繊維表面が修飾され、湿潤強度の高い紙が製造できることが明らかとなったのでここで報告する。これまでこの方法を用いた湿潤紙力増強効果に関する研究は報告されてない。本研究では、NaOH-チオ尿素-尿素溶液を用いて綿繊維処理を行い、高湿潤強度紙を調製した。最も高い湿潤強度が得られる最適処理条件と、処理後の繊維の微細構造の変化を調べた。

## 2. 実 験

### 2.1 試料の調製

綿繊維パルプを約3 cmに切断し、水に4時間浸漬後標準離解機で十分繊維を分散させ、遠心脱水後、

48時間自然乾燥させた。その後、約60 g/m<sup>2</sup>の試験用手すき紙を調製し、デシケータの中に保存した。NaOH、チオ尿素、尿素と蒸留水を8:6.5:8:77.5の重量比で混合溶液を調製し、密閉後120時間室温で保存した。

### 2.2 実験方法

試験用手すき紙を、室温でNaOH-チオ尿素-尿素水溶液に浸漬した。取り出してから低温処理を行った。その後、無水エタノールでNaOH-チオ尿素-尿素的の洗浄と回収を行った。洗浄後の手すき紙はフタル酸ジオクチルで処理し、再度無水エタノールで手すき紙を洗浄し、自然乾燥後デシケータの中に48時間保存した。なお、フタル酸ジオクチルで処理することによって、手すき紙の可塑性性を向上させた。得られた手すき紙の乾燥引張強度、乾燥破裂強度、湿潤引張強度、および湿潤破裂強度をそれぞれ、TAPPI T404 om-82, ISO 2758-1983, TAPPI T456 om-82, およびISO 2758-1983に従って測定し、処理前の手すき紙と比較した。銅エチレンジアミンを用い、処理前後のパルプの粘度を測定後、重合度の変化を求め、NaOH-チオ尿素-尿素水溶液処理の効果を評価した。

処理前後の手すき紙それぞれを48時間低温処理乾燥後、電子顕微鏡 (SEM) で手すき紙の表面形態を観察した。残りの手すき紙は繊維粉碎機 (DFY-C-500) で粉碎し、篩で分け100メッシュ通過の粉末を取り、赤外線分光分析 (波数500-4000 cm<sup>-1</sup>)、X線回折 (XRD, 回折角 $2\theta$  走査幅0.02°(度), 走査速度2°(度)/min), および熱重量分析 (TGA, 昇温速度10°C/mim, 昇温範囲20-600°C, 空気雰囲気下, 流速20 ml/min) を行い、手すき紙の微細構造変化を分析した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 アルカリ濃度の影響

アルカリ濃度が手すき紙に与える影響を Table 1 に示す。アルカリ濃度の増加につれて、手すき紙の乾燥強度と湿潤強度はともに増加するが、アルカリ濃度が6%を超えると、強度は著しく低下する傾向が確認された。

NaOH-チオ尿素-尿素水溶液は低温、低繊維濃度、高いアルカリ濃度、高いアルカリ使用量と高速攪拌の条件下で、綿繊維に対する溶解能力を持つ。しかし、本研究では低アルカリ濃度と低アルカリ総量、高繊維濃度と低速攪拌の条件下で処理を行ったので、綿繊維パルプは溶解されず、膠化反応を起こし、膠化繊維になったと考えられる。そのため手すき紙

Table 1. Effect of alkali concentration on mechanical properties.

Alkali concentration (%)	Dry tensile index (N·m/g)	Wet tensile index (N·m/g)	Dry burst index (kPa·m <sup>2</sup> /g)	Wet burst index (kPa·m <sup>2</sup> /g)
4	33.6	5.1	2.5	0.4
5	40.1	7.8	4.0	0.8
6	48.8	10.6	5.2	1.2
7	45.4	9.0	4.2	1.1
8	39.2	7.0	3.0	0.7
Significance	*	*	**	**

Impregnation time: 2 s, Freezing temperature: -8 °C, Freezing time: 12 min, Washing time: 20 min

Notes: \*: Significance at 3 % level, \*\*: Significance at 5 % level.

は透明なゲル状態になり、乾燥強度、湿潤強度と耐水性が処理前より大きく向上した。しかし、アルカリ濃度が高くなると、綿繊維の溶解性が向上し、より多くの綿繊維が溶解する。アルカリ濃度が6%のときの取率は94%、アルカリ濃度が8%のときの取率は82%、アルカリ濃度が10%のときの取率は71%となり、膠化繊維の含有量が著しく減少し、手すき紙の表面にひび割れと空洞が現れ、強度と耐水性改善には不利であった。アルカリ濃度が11%に達すると、手すき紙は低温処理過程で分散され、手すき紙の形態を保てなかった。以上の実験結果から見ると、NaOH-チオ尿素-尿素水溶液の最適なアルカリ濃度は6%であると考えられる。

### 3.2 浸漬時間の影響

浸漬時間の影響を Table 2 に示す。浸漬時間が2 s のとき、手すき紙の強度は最大値を示し、2 s を

超えると手すき紙の強度は著しく低下した。60 g/m<sup>2</sup> の手すき紙は厚さが比較的薄く、また NaOH-チオ尿素-尿素水溶液の浸透性が高いので、浸漬時間が短い場合は手すき紙の NaOH-チオ尿素-尿素水溶液吸収量が少なく、消費されるアルカリ総量が減るので繊維の比率が高くなる。そのため綿繊維は主に膠化反応を起こし、手すき紙の強度向上と耐水性改善に有利である。浸漬時間が長くなると、手すき紙の NaOH-チオ尿素-尿素水溶液吸収量が多く、液が繊維に接触しやすくなって繊維の溶解性が増加するので、逆に膠化反応を起こす綿繊維の量が減少し、手すき紙の強度アップと耐水性改善には不利であった。浸漬時間を6 s まで増やすと、浸漬過程で手すき紙の形状が崩れ、次の処理ができなくなった。以上の結果からみると2 s が最適な浸漬時間である。

Table 2. Effect of impregnation time on strength properties.

Impregnation time (s)	Dry tensile index (N·m/g)	Wet tensile index (N·m/g)	Dry burst index (kPa·m <sup>2</sup> /g)	Wet burst index (kPa·m <sup>2</sup> /g)
1	38.4	6.7	3.5	0.5
2	49.1	10.8	5.1	1.2
3	46.3	9.3	4.6	0.9
4	41.8	6.3	3.7	0.6
Significance	*	*	**	**

Alkali concentration: 6 %, Freezing temperature: -8 °C, Freezing time: 12 min, Washing time: 20 min

Note: \*: Significance at 3 % level, \*\*: Significance at 5 % level.

Table 3. Effect of cooling temperature on strength properties.

Freezing temperature (°C)	Dry tensile index (N·m/g)	Wet tensile index (N·m/g)	Dry burst index (kPa·m <sup>2</sup> /g)	Wet burst index (kPa·m <sup>2</sup> /g)
-2	36.6	5.9	3	0.5
-4	44.1	8.6	4.3	0.8
-6	51.4	11.6	5.9	1.2
-8	49.2	10.7	5.2	1.1
-10	42.6	6.7	3.7	0.8
Significance	*	*	**	**

Alkali concentration: 6 %, Impregnation time: 2 s, Freezing time: 12 min, Washing time: 20 min

Note: Standard Deviation: \*: Significance at 3 % level, \*\*: Significance at 5 % level.

Table 4. Effect of cooling time on strength properties.

Freezing time (min)	Dry tensile index (N·m/g)	Wet tensile index (N·m/g)	Dry burst index (kPa·m <sup>2</sup> /g)	Wet burst index (kPa·m <sup>2</sup> /g)
6	41.6	6.3	4.1	0.6
8	47.3	8.7	5.1	0.9
10	53.5	12.2	6.4	1.3
12	51.2	11.2	5.8	1.2
14	46.9	7.1	4.3	0.9
Significance	*	*	**	**

Alkali concentration : 6 %, Impregnation time : 2 s, Freezing temperature : -6 °C, Washing time : 20 min

Note : \* : Significance at 3 % level, \*\* : Significance at 5 % level.

### 3.3 低温処理の影響

低温処理温度が手すき紙に与える影響を Table 3 に示す。低温処理温度が下がるにつれて、手すき紙の強度は向上するが、-6 °C 以下になると、強度は著しく低下した。NaOH-チオ尿素-尿素水溶液は低温の条件では繊維の溶解性があるので、本研究では-6 °C までの低温処理を行った。この範囲では温度の低下につれて、NaOH-チオ尿素-尿素水溶液の綿繊維パルプに対する膠化反応が進行し、繊維の膠化量が増加し、手すき紙の強度と耐水性が向上した。しかし、低温処理温度が低すぎると、NaOH-チオ尿素-尿素水溶液の繊維に対する溶解性が上がり、膠化繊維の割合が少なくなり、手すき紙の強度と耐水性が下がることを確認した。温度を-13 °C まで下げると、手すき紙の表面に亀裂が現れ、洗浄時には繊維が崩壊し、手すき紙の形態を保てなかった。以上の結果から、低温処理温度は-6 °C が最適であると考えられる。

### 3.4 低温処理時間の影響

低温処理時間の影響を Table 4 に示す。Table 4 で示すように、低温処理時間の増加につれて、手すき紙の強度は向上した。しかし、10 min を超えると強度は低下した。低温処理過程で手すき紙と NaOH-チオ尿素-尿素水溶液は温度が下がるが、低温処理時間が短いと温度の低下は少なく、NaOH-

チオ尿素-尿素水溶液が綿繊維に対する溶解性は高くないので、主に膠化反応が起こり、膠化繊維の量が増え、手すき紙の強度と耐水性改善に有利である。しかし、低温処理時間が長くなると、温度の低下が大きく、綿繊維の溶解反応が進行して繊維の損失が増え、膠化繊維の量が減少して手すき紙の強度が著しく低下した。以上の実験結果から、最適な低温処理時間は10 min である。

### 3.5 洗浄時間の影響

洗浄時間の影響を Table 5 に示す。洗浄時間の増加につれて、手すき紙の強度は増加するが、洗浄時間が15 min を超えると強度が下がった。洗浄は二つの役割がある。一つは、手すき紙に残っている NaOH, チオ尿素と尿素を取り除くとともに回収し再利用する。もう一つは手すき紙の固化である。低温処理の過程で手すき紙は溶膠化反応を起こし、溶膠化手すき紙になるので、手すき紙は強度を持たず、更なる凝膠化処理、洗浄が必要である。洗浄時間が短いと、手すき紙は完全に固化されていないので、強度は依然低く、洗浄時間が増加するにつれて、固化が進み、凝膠化手すき紙になり、手すき紙の強度と耐水性が発現する。洗浄時間が長すぎると、繊維の硬度と脆性が増加し、手すき紙の強度が下がる。しかし、強度の変化はほか四つの条件に比べると大きくなかった。以上の実験結果から、最適な洗浄時間

Table 5. Effect of washing time.

Washing time (min)	Dry tensile index (N·m/g)	Wet tensile index (N·m/g)	Dry burst index (kPa·m <sup>2</sup> /g)	Wet burst index (kPa·m <sup>2</sup> /g)
5	43.9	7.2	4.1	0.7
10	49.3	8.9	5.5	1.1
15	54.7	12.7	6.6	1.4
20	53.3	12	6.3	1.3
25	51.6	10.5	5.9	1.2
Significance	*	*	**	**

Alkali concentration : 6 %, Impregnation time : 2 s, Freezing temperature : -6 °C, Freezing time : 10 min

Note : \* : Significance at 3 % level, \*\* : Significance at 5 % level.

Table 6. Comparison of strength properties of papers.

performance index	Untreated paper	treated paper	Increase (%)
Dry tensile index (N·m/g)	29.7	54.7	84
Wet tensile index (N·m/g)	2.6	12.7	380
Dry tensile index/ Wet tensile index (%)	8.9	23.5	164
Dry burst index (kPa·m <sup>2</sup> /g)	1.4	6.6	368
Wet burst index (kPa·m <sup>2</sup> /g)	0.1	1.4	1150
Dry burst index/ Wet burst index (%)	7.8	21.2	172
Degree of polymerization	1176	1154	-2

は15 min である。

### 3.6 処理前後手すき紙の強度変化

処理前後手すき紙の強度変化を Table 6 に示す。Table 6 で示すように処理前手すき紙は比較的高い乾燥引張強度と乾燥破裂強度を示すが、湿潤引張強度と湿潤破裂強度は非常に低い。また、湿潤引張強度/乾燥引張強度比は8.9%、湿潤破裂強度/乾燥破裂強度比は7.8%であった。一般に、湿潤強度紙の基準ではいずれの比についても15%以上<sup>17)</sup>が必要であり、この基準を満たしていない。

手すき紙を NaOH-チオ尿素-尿素水溶液と無水エタノールで処理すると、膠化繊維になり、結合強度と耐水性が大きく向上した。本実験では湿潤引張強度/乾燥引張強度比は23.5%、湿潤破裂強度/乾燥破裂強度比は21.2%であり、高湿潤強度紙基準を十分に満たし、処理後得られた手すき紙は高乾燥強度と高湿潤強度の両機能を有していた。処理条件が穏やかなので、セルロースの加水分解は起こらず、セルロースの重合度はほとんど変化しなかったことで乾燥及び湿潤強度の両方を向上させることができたと考えられる。

### 3.7 赤外線分析

Fig. 1 に NaOH-チオ尿素-尿素水溶液で処理後手すき紙の FT-IR スペクトルを示す。処理前後で大

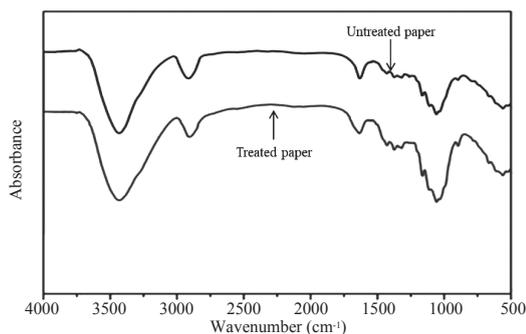


Fig. 1. FT-IR Analysis.

きな変化は見られなかった。3500 cm<sup>-1</sup>付近の水酸基の吸収、1700 cm<sup>-1</sup>付近のアルデヒド基の吸収、1300 cm<sup>-1</sup>付近の C-O の吸収のピーク強度は処理前後ほぼ同じであった。これは処理によってセルロースに対する副反応や分解反応が起こらなかったことを意味する。つまり、NaOH-チオ尿素-尿素水溶液はセルロースの溶媒としても機能するし、溶解することなく紙の強度を向上させる機能も有していることになる。

### 3.8 X線回折

Fig. 2 に処理前後の手すき紙の X 線回折パターンを示す。処理前後で主要なピーク位置は変わっていない。回折角16°のところに現れるピークは天然セルロース Iβ の (110) 面及びピークであり、回折角22°に現れるピークは (200) 面のピークを示している。回折角は処理前後でほぼ一致しており、この処理は天然セルロースの結晶構造を変化させなかったことを意味している。処理前の結晶化度は0.66、処理後の結晶化度は0.63で、大きな変化は見られなかった。この結果からみると、NaOH-チオ尿素-尿素水溶液は、本研究の条件下では、繊維中のセルロースの結晶領域には変化を与えないことが分かった。NaOH-チオ尿素-尿素水溶液は、低繊維濃度、高ア

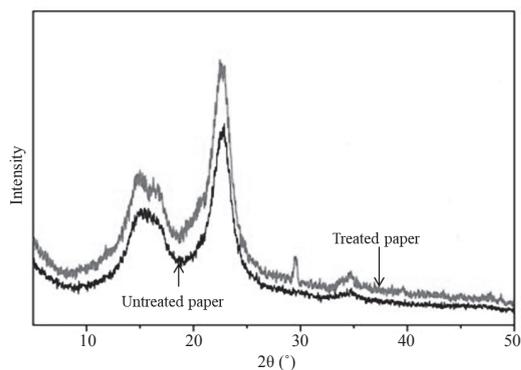


Fig. 2. X-ray diffraction analysis.

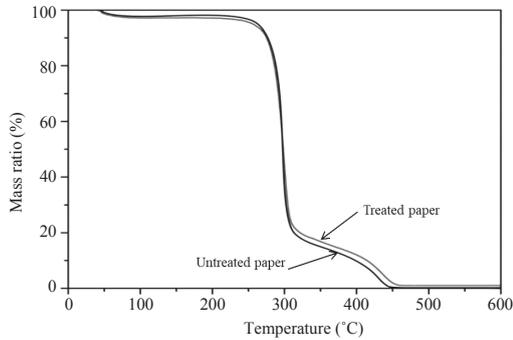


Fig. 3. Thermogravimetric analysis.

ルカリ濃度, 高アルカリ総量るとき, 綿繊維パルプの結晶領域を破壊し, 繊維を溶解することが知られているが, 本研究の低アルカリ濃度, 低アルカリ総量と高繊維濃度条件下では結晶領域を破壊しないことが改めて検証できた。NaOH-チオ尿素-尿素水溶液は本研究の条件下で, セルロース非晶領域の膨潤と膠化を起こすが, 結晶領域はそれらの影響を全く受けないので, 天然セルロースの結晶構造を維持している。

### 3.9 熱重量分析

処理前後の手すき紙の熱重量分析の結果を Fig. 3 に示す。熱重量曲線はほぼ一致している。20°Cから100°Cまでの繊維中の水分の蒸発による重量減少が約7%あり, その後260°Cから310°Cの過程は繊維の熱分解, すなわち燃焼と炭化が起こり, 二酸化炭素と水を放出し, 約71%の著しい重量減少が起きた。310°Cから440°Cの昇温過程で, 繊維の炭化された部分又は完全に燃焼してない部分が燃焼し, 重量はさらに減少した。440°Cの時点ですべての成分が消失した。600°Cまでの昇温過程で, 重量変化は現れなかった。これは繊維中の可燃物質は完全に燃やされ, 残渣には灰分と無機物しか残ってないためだと考えられる。熱重量分析結果はX線回折による分析結果と一致し, 繊維の結晶型に著しい変化はないと考えられる。以上のことより, 処理前後で手すき紙繊維の重合度にも著しい変化はなかったと推測できる。

### 3.10 SEM 観察

Fig. 4a 及び 4b にそれぞれ処理前及び処理後の手すき紙のSEM写真を示す。処理により表面構造の著しい変化が現れた。処理前は個々の繊維がはっきり観察されるが, 処理後には個々の繊維の形状は消失し, 手すき紙表面の一部は滑らかになっていた。手すき紙の処理過程で起こる膠化反応はセルロースの化学構造を変化させることはないが, 繊維形態を

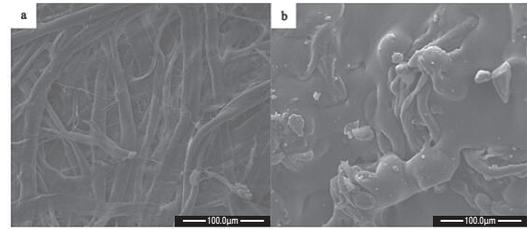


Fig. 4. Scanning electron microscope analysis.

大きく変化させることがわかる。膠化反応によるこのような繊維構造変化のために耐水性と強度が向上したと考えられる。

以上の分析結果からみると, NaOH-チオ尿素-尿素水溶液で綿繊維を処理して湿潤強度紙を調製する際は, セルロースの分解反応や官能基の導入により手すき紙の湿潤強度が上がるのではなく, 繊維表面の膠化反応により手すき紙の強度と耐水性が向上する。NaOH-チオ尿素-尿素水溶液の処理は, その他の副反応も起きることがないので, 安全面でも優れている。

## 4. 結 論

1. NaOH-チオ尿素-尿素水溶液で綿繊維を処理する最適な条件はアルカリ濃度6%, 浸漬時間2s, 低温処理温度-6°C, 低温処理時間10min, 洗浄時間15minである。
2. NaOH-チオ尿素-尿素水溶液で綿繊維を処理後, 手すき紙の乾燥引張強度は84%, 乾燥破裂強度は368%, 湿潤引張強度は380%, 湿潤破裂強は1150%増加するとともに, 湿潤強度/乾燥強度比はすべて20%を超え, 高湿潤強度紙の条件を満たすことができた。
3. 処理前後, 手すき紙繊維の重合度, 官能基, 結晶構造, および熱力学挙動は著しい変化はないが, 紙の表層の形態には明確な変化が起っていた。

## 文 献

- 1) Qian, L., Guan, Y., He, B., Xiao, H.: Synergy of wet strength and antimicrobial activity of cellulose paper induced by a novel polymer complex. *Mater. Lett.* **62**(21-22), 3610-3612 (2008).
- 2) Shen, J., Song, Z., Qian, X., Ni, Y.: A review on use of fillers in cellulosic paper for functional applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* **50**(2), 661-666 (2011).

- 3) Zakaria, S.: Development of wet-strength paper with dianhydride and diacid. *Mater. Chem. Phys.* **88**(2-3), 239-243 (2004).
- 4) 市浦英明, 廣瀬友香, 増本美咲, 大谷慶人, 谷口健二: イオン液体を活用した湿潤紙力増強手法と水系での応用. *紙パ技協誌* **71**(11), 1263-1266 (2017).
- 5) Espy, H. H.: The mechanism of wet-strength development in paper: A review. *TAPPI J.* **78**(4), 90-99 (1995).
- 6) Belgacem, M. N., Salon-Brochier, M. C., Krouit, M., Bras, J.: Recent advances in surface chemical modification of cellulose fiber. *J. Adhes. Sci. Technol.* **25**(6-7), 661-684(2011).
- 7) Obokata, T., Isogai, A.: The mechanism of wet-strength development of cellulose sheets prepared with polyamideamine-epichlorohydrin (PAE) resin. *Colloid. Surface. A* **302**(1-3), 525-531 (2007).
- 8) Obokata, T., Isogai, A.: <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-NMR analyses of aqueous polyamideamine-epichlorohydrin resin solutions. *J. Appl. Polym. Sci.* **92**(3), 1847-1854 (2004).
- 9) Zhang, M., Zhu, B., Wang, C., Ma, J.: Surface and fracture morphologies of carbon fibers observed by SEM. *J. Functional Materials* **41**(10), 1731-1733 (2010).
- 10) Nishino, T., Arimoto, N.: All-cellulose composite prepared by selective dissolving of fiber surface. *Biomacromolecules* **8**(9), 2712-2716 (2007).
- 11) Gindl, W., Keckss, J.: All-cellulose nanocomposite. *Polymer* **46**(23), 10221-10225 (2005).
- 12) Zhang, L., Ruan, D., Zhou, J.: Structure and properties of regenerated cellulose films prepared from cotton linters in NaOH/urea aqueous solution. *Ind. Eng. Chem. Res.* **40**(25), 5923-5928 (2001).
- 13) Mao, Y., Zhou, J., Cai, J., Zhang, L.: Effects of coagulants on porous structure of membranes prepared from cellulose in NaOH/urea aqueous solution. *J. Membrane Sci.* **279**(1-2), 246-255 (2006).
- 14) Zhang, L., Ruan, D., Gao, S.: Dissolution and regeneration of cellulose in NaOH/thiourea aqueous solution. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **40**(14), 1521-1529 (2002).
- 15) Weng, L., Zhang, L., Ruan, D., Shi, L., Xu, J.: Thermal gelation of cellulose in a NaOH/thiourea aqueous solution. *Langmuir* **20**(6), 2086-2093 (2004).
- 16) Jin, H., Zha, C., Gu, L.: Direct dissolution of cellulose in NaOH/thiourea/urea aqueous solution. *Carbohydr. Res.* **342**(6): 851-858 (2007).
- 17) 何 北海: 紙張の湿強度. “造紙原理与工程”, 中国轻工业出版社, 北京, 2010, pp.192-194.