

審査の結果の要旨

氏 名 張 敬苗 (Zhang Jingmiao)

バイオマスの有効利用は環境的および経済的にますます重要になってきている。バイオマスの発酵、ガス化、熱分解に加えて、液化は重要な技術である。液化は操作の簡便性、高生産、高エネルギー転換として大きな注目を集めている。得られたバイオポリオールを用い、これまでフェノール樹脂、ポリウレタン (PU) 樹脂、エポキシ樹脂および炭素繊維を調製するための研究が行われてきた。本研究では 4 種の農業廃棄物を液化し、液化物の性状、条件の最適化、PU フォームを調製するための条件、その物性等に焦点を当てて検討を行った。

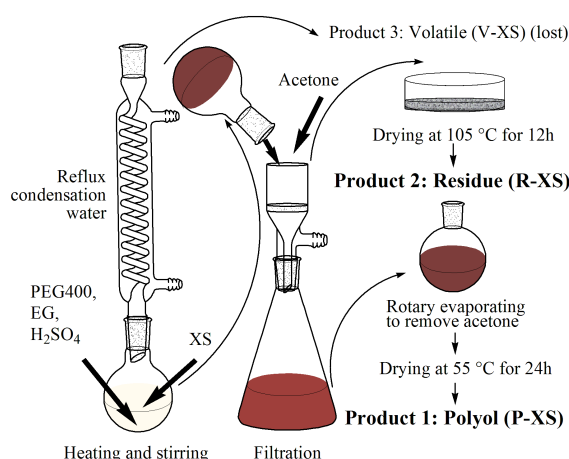


図 1 液化プロセス

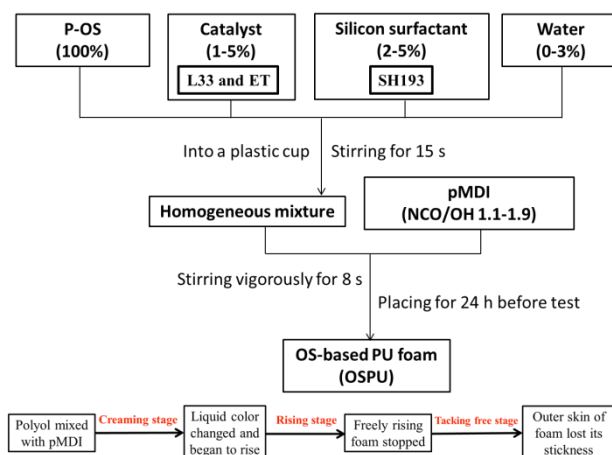


図 2 発泡プロセス

第 2 章では、4 つの農業廃棄物 (XS:RS / 稲わら、OS / アブラナわら、WS / 小麦わら、CS / コーンストーバー) を、大気圧下で、硫酸を触媒として、ポリエチレングリコール 400 (PEG400) およびエチレングリコール (EG) を溶媒として液化した。液化プロセス (図 1) は、反応パラメーター (液体と固体の比率/ mL:mS、XS 粒子サイズ、PEG と EG / mPEG:mEG の比率、触媒濃度/ cH₂SO₄、反応温度/ T および反応時間 time / t) を変化させることにより最適化した。この最適化過程に於いて、転換率は T および cH₂SO₄ に大きく影響されるが、mL:mS、XS 粒子サイズ、mPEG:mEG、および t は転換率への影響は少ないことが分かった。最適条件は、mL:mS が 7:1、RS、WS、CS は 40 メッシュ、OS は 40~100 メッシュ、mPEG:mEG は 3:1、cH₂SO₄ は 3%、T は 150°C、および t は 40 分であった。最適条件下での RS、OS、WS、CS の転換率は、それぞれ 79.1%、93.7%、88.3%、87.4%となった。

第 3 章では、OS 液化物について、液化プロセス中の化学結合の変化の規則性を、フーリエ変

換赤外スペクトル (FT-IR) および 2 次元相関分光法 (2D-COS) IR によって検討した。OS の潜在的な反応基はバイオポリオールに転換され、灰は残渣に濃縮された。O-H、C=O、C=C、C-H、=C-O-C、CC-OC、CC 結合が P-OS (図 1、OS 液化からのポリオールに転換することが確認された) に、 SO_4^{2-} と CO_3^{2-} は R-OS (図 1、OS 液化の残渣) に存在した。

第 4 章では、OS 液化物の熱重量分析 (TGA) およびゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) による分析を行った。P-OS は、30~100°C、100~170°C、170~315°C、315~430°C、および 430~600°C の 5 つの領域で劣化または分解した。P-OS には 4 つの成分が含まれており、それぞれ約 25900~9000 g/mol (OS 誘導体、リグノセルロース画分)、2600~1310 g/mol (リグノセルロース画分分解産物)、717~412 g/mol (PEG およびその誘導体) および 105~81 g/mol (EG およびその誘導体) であると想定した。

第 5 章では、中和した P-OS とイソシアネートから PU フォーム (図 2、OSPU) を調製した。発泡プロセス (図 2) は、NCO/OH 比、触媒量、界面活性剤、発泡剤を制御し最適化した。調製した発泡体は、発泡段階、密度、圧縮試験、走査電子顕微鏡 (SEM)、動的機械分析 (DMA)、吸水能力、および TGA により評価した。NCO / OH 比 1.7、界面活性剤 4%、発泡剤 1%、および触媒 3%が、OS ポリオールベースの OSPU を調製するための最適条件であった。

第 6 章では、4 種類の農業廃棄物ベースのポリオールを使用して、石油ベースのポリオールを置き換え、バイオベースの PU フォーム (図 2、XSPU) を調製し、NCO / OH が発泡プロセスと発泡体の特性に及ぼす影響を検討した。CS ベースのポリオールは pMDI (図 2) と反応する最も高い活性を示したが、OS ベースのポリオールの活性は最も低くなった。1.4~1.7 の NCO / OH 比で作られたフォームは、優れた形態的、物理的、機械的、吸水性および化学的性質を示した。

第 7 章では、XSPU の熱安定性、水の安定性、土壌の安定性および圧縮回復能力を、それぞれ TGA、FT-IR、浸水試験、土壌埋没試験および圧縮試験により検討した。これらの XSPU は、水素結合の影響を大きく受け、熱安定性に優れていた。発泡体はほとんど重量変化がなく、水に浸漬するとより多くの水素結合が形成された。土壌でのこれらの XSPU の分解性は、非常に高かった。圧縮後のこれらの XSPU の圧縮回復能力は約 48.1~99.9%であり、エラストマーとして実用化される可能性を示した。

第 8 章では、XSPU フォームの強化材として、XS 粒子 (100 メッシュ未満) を添加し、発泡体の改質に適したフィラー濃度を検討した。RS 粒子は優れた促進能力を示し、OS 粒子は複雑な挙動を示したが、WS 粒子と CS 粒子は XSPU 発泡プロセスに効果があった。1%の OS、6%の RS、3%の WS、または 1%の CS 粒子をマトリックス材料に組み込んだ強化 XSPU では、吸水能力を大きく変えることなく、より優れた機械的特性、より均一な気泡構造、熱安定性、化学的安定性を実現できた。これによりさらなる未利用バイオマスの有効利用が達成できる。

これらの研究成果は、学術上応用上寄与するところが少なくない。よって、審査委員一同は本論文が博士 (農学) の学位論文として価値あるものと認めた。