

氏 名	李 承 桓
学位(専攻分野)	博 士 (農 学)
学位記番号	農 博 第 1116 号
学位授与の日付	平成 12 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	農学研究科森林科学専攻
学位論文題目	PREPARATION OF NOVEL POLYMERIC MATERIALS FROM BIOMASS AND THEIR CHARACTERIZATION (バイオマスからの新規高分子材料の調製およびその特性化)

論文調査委員 (主 査) 教授 白石信夫 教授 松本孝芳 教授 坂 志朗

論 文 内 容 の 要 旨

大量に廃棄された石油系合成高分子による環境問題の解決策の一つとして、バイオマス由来の高分子材料の開発が期待されている。そこで、現在の汎用高分子材料の特性を念頭におき、再生産可能であるバイオマスからの高分子材料を開発することを目的とした研究が進められた。本論文の主な内容は以下の通りである。

1. セルロース誘導体の中で最も工業的に有用であるセルロースジアセテート (CDA) から、無水マレイン酸 (MAH) とグリセリン (Gly) を反応性可塑剤として用いることにより、可塑剤の析出のない安定な熱成形シートを得ることができた。しかし、得られた可塑化物は硬くて脆い性質を示した。そこでクエン酸エステルを外部可塑剤として用いることによりその性質を改善させ、広い範囲の物性を持たせることができた。また、CDA の残存水酸基への反応性可塑剤のグラフト反応および併行しておこるそれらのホモオリゴマー化は、二段階混練法、すなわち、最初に反応可塑剤のみで反応を行った後、続いて外部可塑剤を添加し混練を行う方法により、短時間に効果的に実行できた。

2. セルロースアセテートブチレート (CAB) とポリエステルカボネート (PEC) とのブレンドを行い、種々の引張特性を持つブレンド物を得ることができた。ブレンド物の物性の変化から、二つの高分子の間に何らかの相容性があることが示唆された。そこで、ブレンド物のガラス転移温度 (T_g) の変化を DMTA および DSC を用いて測定し、二つの高分子は部分相容であることを見出した。すなわち、PEC が 40% 以下では、PEC が増加することにより CAB の T_g が規則的に低下し、CAB が可塑化されること、また、PEC の結晶性が CAB により根本的な影響を受けることが知られた。

3. デンプン工業の副産物であり、その活用が切望されているトウモロコシ皮 (CB) をフェノール存在下で液化し、熱硬化樹脂を得ることができた。その際、CB の液化は困難であったので、液化方法を模索し、高温 (200℃ 以上)、高圧 (0.1 MPa 以上) を用いる酸触媒液化法を見出した。この場合、CB の未液化残さは 30 分という短い時間でほぼなくなり、結合フェノール量も 150% 以上という高い値となった。得られた液化物の熱流動温度や熔融粘度は、結合フェノール量が増加することによって大きくなり、液化物からの熱圧成形物の曲げ特性を向上させることが知られた。

4. フェノール化 CB/ 未反応フェノール/ホルムアルデヒドの間で共縮合反応を行い、得られた樹脂の性質を調べた。さらに、その比較材料としてデンプン (CS) 液化物からの同様な共縮合樹脂を合成した。得られた共縮合樹脂の熱流動性は縮合反応前に比べて大きな差は見られなく、CS からの樹脂および市販のノボラック樹脂にも劣らない値を示した。そして、樹脂の熱硬化反応性は再縮合反応によって向上することが知られた。さらに、液化中に生じる残さや中和の時に生じる中和塩を除去せずに樹脂の中に含ませても、熱流動性や熱硬化反応性にその影響がほとんど見られないことも見出した。熱圧成形物の曲げ特性も縮合反応により向上すること、また、残さや中和塩の存在はほとんど影響を及ぼさないことが知られた。

5. アルコール存在下で CB の液化を行いポリウレタン発泡体を調製することができた。反応条件を変化させることにより、ポリウレタン発泡に適する液化物を調製することができた。得られた液化物から、発泡剤、製泡剤、添加物 (PCL 303)、

発泡触媒、イソシアネートを適切に組み合わせることにより、固いポリウレタン発泡体から柔らかいものまで調製できることを見出した。

以上のように、セルロース誘導体から反応性低分子量可塑剤および生分解性合成高分子を用いる可塑化によって生分解性プラスチックを調製することができた。また、CBから液化物を得て、三次元硬化高分子（ポリウレタン発泡体、熱硬化性樹脂）を調製することができた。

論文審査の結果の要旨

本論文は、再生産可能資源であるいくつかのバイオマスから新しい高分子材料を調製し、その該材料としての特性を明らかにすることを目的にしたもので、セルロース誘導体から反応性低分子量可塑剤および生分解性合成高分子を用いる可塑化によって生分解性プラスチックを調製することに成功し、また、デンプン工業の副産物であり、その活用が切望されているトウモロコシ皮（CB）をフェノールおよび多価アルコールを用いて液化し、得られる液化物から三次元硬化高分子（ポリウレタン発泡体、熱硬化性樹脂）を調製することにも成功している。

評価すべき点は以下の通りである。

1. 生分解性高分子であるという評価が最近確立したセルロースジアセテートの新しい可塑化法として、全て生分解性の反応性可塑剤と低分子量可塑剤とを併用し、簡単な混練操作を加えるという新しい手法を見出し、その特徴有用性を明らかにした。

2. 同じくセルロース誘導体の新しい可塑化法として生分解性の脂肪族ポリエステルカーボネートとのブレンドによる手法を見出し、その特徴有用性を明らかにした。

3. 産業廃棄物にもなりがちなデンプン工業の副産物であるトウモロコシ種皮（CB）の酸触媒及びフェノール存在下、高温（200℃以上）、高圧（0.1 MPa以上）を用いる新しい有用な液化法を開発した。その上で、得られた液化物より力学特性に優れた熱圧成形物を誘導させ得ている。

4. 3項で得られたトウモロコシ種皮の液化物に適量のホルムアルデヒドを加え、フェノール化CB/未反応フェノール/ホルムアルデヒドの間で共縮合反応を行うことにより、熱流動性と硬化反応性、さらには熱圧成形物の物性に優れたノボラック様樹脂を開発しうることを明らかにした。

5. アルコール存在下でのCBの液化物から物性に優れた広範囲の発泡体を調製しうることを明らかにした。

以上のように本論文は、再生産可能であるバイオマスから従来の合成プラスチックに匹敵する物性を持つ新規の高分子材料を調製しうることを明らかにしたものであり、バイオマス複合材料化学、天然繊維工学、バイオマスエネルギー科学の発展に寄与するところが大い。

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、平成12年2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）学位を授与される学力が十分あるものと認めた。