

早稲田大学大学院 理工学研究科

博士論文審査報告書

論 文 題 目

ポリエチレンイミンを用いた
単分散微粒子の反応晶析

Polyethylenimine-assisted Reactive
Crystallization of Mono-dispersed Particles

申 請 者

三上	貴司
Mikami	Takashi

応用化学専攻 化学工学研究

2010 年 2 月

サイズや形状等の粒子特性が均質な微粒子群を単分散微粒子といい、明確な定義はなされていないが、学術的には粒径分布の標準偏差と50%平均径の比で定義される変動係数にて10~12%以下の粒子群を指す。高度に単分散化制御された固体粒子は、粒子群の物理化学的性質の均質性が高いことから、これを複合材等の充填剤素材として代替利用することで、材料特性のバラツキが従来品以上に精緻に抑制された高品位材料の市場供給が可能となる。このような背景から、近年、均質なサイズ分布が保持されたナノ・マイクロサイズ粒子の合成法に関する研究が、化学・材料科学分野を中心に広くなされており、本論文は、晶析工学の観点から、単分散微粒子の工業的製法に関する新規な工学理論を明らかにしている。

固体微粒子の合成法は、大別して、粉碎操作を主とするブレイクダウン法と、晶析操作や凝縮操作を主とするビルドアップ法がある。本研究にて提案したビルドアップ法は、ブレイクダウン法と比較して生産性は劣るものの、ナノスケールからのサイズ制御や精密な組成制御が可能でメリットがある。単分散微粒子製造の工業化例は、写真乳剤用ハロゲン化銀プロセスがおそらく唯一であり、本法の他物質系への適用に向けた検討事例はほぼ皆無と言える。本論文は、硫酸ストロンチウム系で得られた知見を、硫酸バリウムあるいは単体金に対して適用することで、硫酸ストロンチウム系とほぼ同様の知見が得られることを述べており、本法がハロゲン化銀系以外の複数の物質系に対して適用しうることを明らかにしている。

本論文は、特殊な装置や操作法を必要とせず、バッチ形式で結晶粒子の生成過程が比較的追跡しやすい反応晶析プロセスに着目しており、その上で、本法により広くカバーしうる難溶解性無機塩系の内、結晶多形等の影響が少なく比較的単純で扱いやすい硫酸ストロンチウムをモデル物質として、分布幅の狭い均質な単分散微粒子のビルドアップ生成とその安定的な製法条件の選定、ならびに生成微粒子群の単分散化をもたらす晶析機構モデルの提案を行っている。本研究は、単分散微粒子を再現良く反応晶析する上で、水溶性の高分子電解質であるポリエチレンイミンを晶析環境場に用いており、製品結晶品質としての粒径分布や装置内晶析現象に対するポリエチレンイミンの影響を明らかにした点は、高く評価できる。

本論文は全四章からなる。各論の概要と評価を以下に述べる。

第一章では、単分散微粒子製造の基盤プロセスとしての反応晶析法に焦点を当て、その基礎理論や周辺技術を概括した後、本法のモデルとなっている単分散ハロゲン化銀製造、ならびに難溶解性炭酸塩・硫酸塩の反応晶析系における添加剤利用に関連する既往研究のレビューを行うことで、本研究の位置付けを明らかにしている。先行研究であるハロゲン化銀製造例において本研究が着目した特徴として、(1) Controlled Double Jet 反応晶析装置の利用、(2) ゼラチン添加剤の利用、が挙げられる。Controlled Double Jet 反応晶析装置は、原料溶液の供給

速度を適宜調整することで、装置内過飽和度を制御しながら反応を行えるメリットを有するとともに、単分散化の必要条件である「核化と成長の分離」を比較的満たしやすい装置形状となっている。加えて、添加剤に用いるゼラチンは、イミン基およびカルボキシル基の両方を1分子中にもつ天然由来の水溶性高分子電解質であり、生成微粒子の保護コロイドとしての役割をもつ。微結晶間の凝集は、単分散微粒子を得る上で回避すべき課題のひとつであり、ゼラチンのような有機系添加剤を用いることで、高活性な微結晶表面を保護し、表面活性を下げることで凝集を抑制していると思われた。しかし、本系に関する既往研究はその多くがゼラチン水溶液中での晶析速度論や晶癖変化について言及しており、たとえばゼラチンがもつ官能基の種類やモル数、添加剤の分子量等、種々ある添加剤特性の内、いずれの因子がいかなる結晶品質や晶析現象に対して支配的に影響を及ぼすか、についてはほとんど議論されていない。本論文は、この点に着目しており、高分子電解質添加剤特性の影響や作用機作を明らかにすることで、所望の結晶品質を与えうる高分子系添加剤の選定に対し、工学的な指針が提案されることから、本研究は、この点において工学的な意義があり、かつ高い独創性を有することを明確にしている。

第二章では、既往研究にて単分散ハロゲン化銀微粒子の製造に有用とされた **Controlled Double Jet** 反応晶析装置を用いた上で、石油由来の高分子電解質であるポリエチレンイミンを添加剤に採用し、硫酸ストロンチウムの反応晶析を実施、製品結晶品質に対するポリエチレンイミン添加の影響を明らかにしている。さらに、得られた知見より、ポリエチレンイミン溶液中における反応晶析挙動や単分散化に対する機構モデルを提案した点は、新規性があり、工学的な指針を与える点で非常に価値がある。また、ポリエチレンイミンは、添加量約 4.5 g/l 以上（分子量約 7 万）で生成結晶の凝集と過成長を抑制し、5 μm 前後の単分散微粒子（変動係数 10 % 前後）を再現良く与えることを述べており、ポリエチレンイミンの適用範囲を示している点は、高く評価できる。現象面での考察として、ポリエチレンイミンがもつイミン基は、遊離金属イオンの良い相互作用サイトであり、供給されたストロンチウムイオンを捕捉することで装置内過飽和度が調節され、核発生の誘導や結晶成長速度がダイナミックに制御されることを明らかにしており、独創的な理論を与えるとともに、実用上、非常に有益かつ価値がある。また、ポリエチレンイミンの平均分子量は微結晶間の凝集挙動に対して比較的明確な影響を示しており、ポリエチレンイミンの分子量増大に伴い高分子ゲル網が緻密化し、結晶微粒子群のバルク内拡散に対して立体的な障害効果をもたらすことで生成結晶間の衝突頻度が緩和され、凝集が改善することを明らかにした点は、新規性のある知見であり、価値が高い。

第三章では、ポリエチレンイミン溶液中における硫酸ストロンチウム単分散微粒子の装置内晶析過程の解明を目的として、晶析操作中の粒径分布や結晶粒径の

時間変動を明らかにするとともに、一次核発生速度に対するモデリングを行うことで、過飽和度および攪拌所要動力の 2 変数からなる晶析速度式を導いている。粒径分布幅の経時的な増加分は、ポリエチレンイミン添加量の増大に対して微小化することを見出しており、ポリエチレンイミンによる成長抑制効果を明らかにした点は、大変意義がある。また、一次核個数の時間変動解析により得られた晶析速度式について、ポリエチレンイミン系（添加量 4.5 g/l）の場合、一次核発生速度は過飽和度の約 5 乗に比例したのに対し、水系の場合、過飽和度の約 3.5 乗に比例したことを明らかにしている。ポリエチレンイミン系におけるべき乗の増大について、反応原料であるストロンチウムイオンがポリエチレンイミンにより捕捉され、装置内過飽和が一時的に濃縮することから、過飽和度の上昇に対する一次核発生速度の感度が水系と比較して増大したためと述べており、速度論を軸とした現象論的考察は、新規性があり、高く評価できる。

第四章では、ポリエチレンイミンの他物質系への適用検討を目的として、硫酸バリウムおよび金に対する晶析試験を試みている。その結果、硫酸ストロンチウム系の場合とほぼ同様の知見が得られ、ポリエチレンイミン添加剤の汎用性を明らかにした点は、大変価値がある。ポリエチレンイミンは難溶解性の無機硫酸塩や単体金属の反応晶析系に対して硫酸ストロンチウム系とほぼ同様の知見が適用可能であると判断できたことは意義深い。

終章では、本研究の総括を述べている。

以上、本論文は粒径分布幅が精緻に制御された単分散微粒子の反応晶析生成に対して高分子電解質からなる晶析環境場利用が有効であることを述べており、高分子電解質由来の構造特性が結晶品質や晶析現象に対して与える影響を明らかにすることで、単分散化に寄与する高分子電解質の作用機作モデルを提案している。さらに、高分子電解質場の晶析過程を速度論的に解明し、ほぼ同様の知見が他物質系に対しても適用しうることを明らかにしている。総じて、本研究成果は、単分散微粒子の工業的製法に対する晶析工学を軸とした戦略的指針の創案、ならびに材料化学工学分野への晶析操作理論の新たな導入に貢献するものであり、本研究が果たした学術的役割は大きい。したがって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。

2010 年 2 月

審査員（主査）	早稲田大学教授	工学博士（早稲田大学）	平沢 泉
	早稲田大学教授	工学博士（早稲田大学）	酒井 清孝
	Martin-Luther 大学教授	Ph.D	Joachim Ulrich