



(様式 5)

指導教員 承認印	
-------------	---

2018 年 11 月 30 日  
Year Month Day

## 学位（博士）論文要旨

(Doctoral thesis abstract)

論文提出者 (Ph. D. candidate)	工学府博士後期課程 応用化学 専攻 (major) 平成 29 年度入学(Admission year) 学籍番号 17832301 氏名 加藤岳人 (student ID No.) (Name)  (Seal)
主指導教員氏名 (Name of supervisor)	徳山英昭
論文題目 (Title)	機能性高分子ゲル粒子の創製および分離・反応プロセスへの応用
論文要旨 (2000 字程度) (Abstract(400 words)) ※欧文・和文どちらでもよい。但し、和文の場合は英訳を付すこと。 (in English or in Japanese) <p>本論文では、新規な機能性高分子ゲル粒子の創製、その分離・反応特性を平衡論および速度論の観点から評価、および連続分離・反応プロセスの実証と設計を行った。ここで言う機能とは、高度な選択吸着特性、温度変化による吸脱着の制御、活性部位の有効な保持などであり、低環境負荷型の分離・反応プロセスに資するものである。分離・反応プロセスに適する 1 mm 程度の大きさの単分散な高分子ゲル粒子の新規な作製方法、具体的には沈降重合法および二流体微粒化法を組み合わせた方法を提案・確立した。本方法は、二重管の内管より送液されたモノマーなどを含むプレゲル水溶液を異相媒体 (silicone oil) に滴下し、沈降中にラジカル重合でゲル化させる方法である。滴下される液滴の大きさは、二重管の外管から流す窒素ガス流量によって制御できる。この技術を基盤とし、発展させた方法でゲル内部に機能性物質を含む複合ゲル粒子、具体的には、抽出剤内包エマルジョンゲル粒子および酵素固定化ゲル粒子を作製した。これらのゲル粒子の分離・反応特性を調査し、固定層を用いた連続プロセスを検討した。</p> <p>1 章「序論」では、高分子ゲルの特長を生かした分離・反応プロセスに供する機能性ゲルおよび種々の高分子ゲル粒子の作製方法の既存の技術を総評した。</p> <p>2 章「感温性ゲル粒子を用いた Au(III)イオンの温度スイング吸着プロセスの構築」では、高分子ゲル粒子の新規な作製方法である沈降重合法と二流体微粒化法を組み合</p>	

わせた方法を確立し、感温性 *N*-isopropylacrylamide (NIPA) ゲル粒子を作製した。ゲル粒子の大きさは、窒素ガス流量により 0.80~2.72 mm の範囲で制御可能だった。ゲル粒子の大きさは、ノズルから滴下される液滴の大きさに等しく、ノズル先端に形成される液滴にかかる重力、界面張力、および流体抗力の釣り合いの式から推算できる。ゲル粒子はわずかな温度変化による Au(III)イオンの吸・脱着を可能とし、吸着平衡および吸着速度のモデル化によって固定層吸着における破過曲線の推算が行えた。

3章「Au ナノ粒子複合ゲル粒子の *p*-nitrophenol の還元反応特性の評価」では、2章で開発したゲル粒子の作製方法で NIPA ゲル粒子、*N,N*-dimethylacrylamide ゲル粒子、poly(ethylene glycol) methyl ether acrylate ゲル粒子、および poly(ethyleneglycol diacrylate) ゲル粒子を作製し、ゲル粒子への Au(III)イオンの吸着・還元によって Au ナノ粒子複合ゲル粒子を作製した。このゲル粒子を触媒とした *p*-nitrophenol の還元反応を行い、高分子の種類、Au 担持量、粒子径、および高分子網目構造が反応速度に及ぼす影響を反応速度定数および Weisz-Prater modulus を指標として評価した。

4章「抽出剤内包エマルションゲル粒子を用いた Pd(II)イオンの吸着プロセスの構築」では、2章で開発したゲル粒子の作製方法にホモジナイザーによる連続乳化プロセスを導入して、抽出剤（油溶性錯化剤）の dihexylsulfide を内包したエマルションゲル粒子を作製した。エマルションゲルとは、分散した  $\mu\text{m}$  オーダーの微小油滴を内包した高分子ゲルのことである。エマルションゲル粒子の大きさは、2章で確立した力の釣り合いの式から推算できる。ゲル粒子は、Pd(II)イオンを吸着し、繰り返し利用に耐える性能を有した。また、Pd(II)イオンの連続吸着プロセスでは、固定層の物質収支式から求められる破過曲線モデルで固定層吸着における破過曲線が概ね推測できた。

5章「lipase 固定化高分子ゲル粒子を用いたエステル化反応プロセスの構築」では、2章で開発したゲル粒子の作製方法を応用して、酵素 (lipase) をプレゲル溶液に分散して包括固定した NIPA-co-PEGMEA ゲル粒子を作製した。ゲル粒子は oleic acid と ethanol のエステル化反応を触媒し、その反応速度は ping pong bi bi 機構の式で表せる。このゲルの固定層を用いた連続酵素反応では、管型反応器の設計方程式から求められる推算値から転化率を推算できた。

6章「総括」では、本研究で確立・解明した機能性ゲル粒子の作製技術およびそれを用いた分離・反応プロセスの設計指針を総括し、今後の展望をまとめた。

(英訳) ※和文要旨の場合 (400 words)

The production method of monodisperse mm-sized polymer gel beads combining sedimentation polymerization and two-fluid atomization was developed. This method proceeds as follows: a pre-gel aqueous solution is allowed to fall dropwise through a nozzle into an oil medium, then nitrogen gas is allowed to flow in a downward direction around the droplet of the pre-gel solution, and the droplets gelate during their descent in the oil medium. The purpose of this study is to develop functional gel beads and to establish and design a continuous process for the separation and reaction using gel beads. In Chapter 2, monodisperse *N*-isopropylacrylamide (NIPA) gel beads, which were approximately 1 mm in diameter, were prepared. The size of the gel beads was controlled by adjusting the gas flow rate. The thermosensitive NIPA gel can adsorb/desorb Au(III) ion by changing temperature. The isotherms and the kinetics on the Au(III) adsorption were evaluated. The continuous process, comprising the adsorption at 34 °C and desorption at 10 °C, was successfully demonstrated, and the breakthrough curve was successfully predicted by a mathematical analysis. In Chapter 3, various kinds of polymer gel beads containing Au nanoparticles were prepared by the adsorption of Au(III) ions onto gels, followed by the reduction of Au(III) ions. Their gels catalyzed the reduction of *p*-nitrophenol as a model reaction. The performance of the gels was evaluated based on reaction kinetics and Weisz-Prater modulus. In Chapter 4, the emulsion gel beads, i.e. a polymeric hydrogel containing randomly distributed oil microdroplets of di-*n*-hexylsulfide as an extractant, were prepared. Continuous adsorption–desorption of Pd(II) ions from a solution onto emulsion gel beads was successfully demonstrated using the fixed-bed method, and the breakthrough curve was successfully predicted by a mathematical analysis based on the adsorption isotherms and the kinetics. In Chapter 5, enzyme-entrapped gel beads composed of amphiphilic NIPA and hydrophilic PEGMEA were prepared. The lipase-entrapped gel beads successfully catalyzed the esterification of oleic acid and ethanol. The enzymatic reaction rate was expressed using the ping-pong bi-bi mechanism. A continuous reaction process was successfully demonstrated.