

## マイクロリアクターを用いた高分子微粒子の作製と 溶媒アニーリングによる効果

(農工大院・BASE) ○ 荘司涼佳、兼橋真二、荻野賢司

### 【緒言】

高分子微粒子を構成要素としたフォトニック材料が広く研究されている。これらの材料は、規則正しく並んだ均一径微粒子が形成する周期構造からの光の干渉により機能を発現している<sup>1)</sup>。微粒子の内部に全方位に対称な構造を形成できれば色の指向性の問題が解消できることが期待される。一方、マイクロリアクターを用いたブレンド微粒子作製においては、100  $\mu\text{m}$  以上の粒径を持つ微粒子を均一に作製することができる。それゆえ、微粒子の内部により多くの繰り返し構造を組み込むことができるため、単一の微粒子の光学材料化が可能であると考えられる<sup>2)</sup>。本研究では、光を制御できるサイズや形態を実現することを目的とし、ブロック共重合体の添加による相分離構造への影響を明らかにするとともに、微粒子内部での規則的なマイクロ相分離構造の制御を目指した。

### 【実験】

poly(4-butyltriphenylamine) (PBTPA,  $M_n = 4100$ )と poly(methyl methacrylate) (PMMA,  $M_n = 5500$ )、PBTPA-*b*-PMMA (重量比 1.0 : 1.1,  $M_n = 17000$ )のクロロベンゼン溶液とポリビニルアルコール(PVA)水溶液を、分散相、連続相としてそれぞれ用いた。マイクロリアクターのY字型の流路の合流部分において、分散相を連続相により剪断して液滴を形成させ、その後、溶媒を蒸発させることで高分子微粒子を作製した。更に得られた粒子にトルエンエマルジョンを10当量加え、溶媒アニーリングを行った。分散相の流速は7  $\mu\text{L}/\text{min}$ 、連続相(0.6 w/v%)の流速は140  $\mu\text{L}/\text{min}$ とした。作製した微粒子は走査型(SEM)及び透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて解析した。

### 【結果・考察】

PBTPA/PMMA (1/1 w/w)のホモポリマーブレンドでは core-shell 型粒子が得られるが、ブロック共重合体を添加した PBTPA/PMMA/ PBTPA-*b*-PMMA (45/45/10 w/w/w)の系においては、8日間かけてゆっくりと溶媒を揮発させることで Janus 型粒子が得られた(Fig. 1-B)。一方、室温を調整し溶媒蒸発を2日間と速くすると、PMMA相がPBTPA相に挟まれた構造の粒子が得られた(Fig. 1-A)。また、溶媒蒸発を遅くすると、PMMA相内に存在するPBTPA相が粗大化した。作製した油滴中では、ある一定のポリマー濃度に到達したとき相分離が開始する。PBTPAおよびPMMAリッチ相は、それぞれPVA水溶液に対する界面張力がほぼ等しいため、粗大化しながらJanus型に近づくようにそれぞれの成分が移動するが、溶媒蒸発が速いとJanus型の構造になる以前に、溶媒の蒸発が進行し、粘度上昇による自由度の低下が起こると考えられる。そのため、最終的な粒子形態は自由度が低下した際の油滴の相分離構造に依存したと予想できる。更にトルエンを用いて溶媒アニーリングを行うと、PMMA相とPBTPA相の界面から粒子中央に向かって放射線状に新たなPMMA相が形成されたことが確認できた(Fig. 1-C)。

### 【参考文献】

- 1) 吉田隆, ナノ微粒子合成とフォトニクスへの展開, 株式会社 エヌ・ティー・エス, 2006.
- 2) S. Yoshida, S. Kikuchi, S. Kaneshashi, K. Okamoto, K. Ogino, *Materials*, 2018, 11, 582.

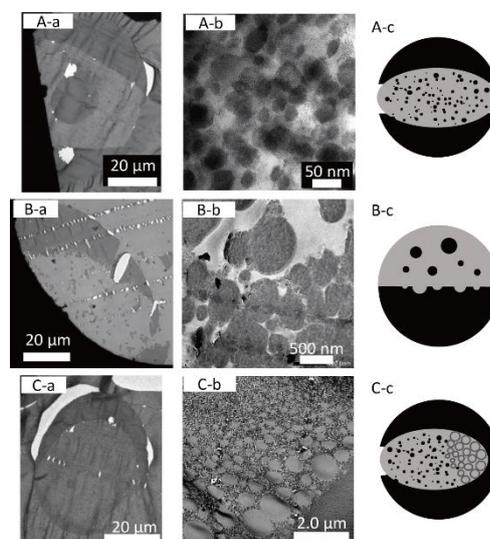


Fig. 1 得られた粒子のTEM画像とモデル図  
A; 蒸発速い B; 蒸発遅い C; 溶媒アニーリング後  
a; 粒子断面 b; PMMA相拡大図 c; 断面モデル図  
(黒: PBTPA 灰色: PMMA)