

マイクロリアクターを用いた 複合高分子微粒子の作製及び構造制御 - ブレンド比による微細構造の制御 -

(農工大院・BASE) ○柚木希、荻野賢司

【緒言】

複合高分子微粒子は医学、工学など様々な分野において用いられている。近年これらの用途に適応するため高分子微粒子の構造を高度に制御することが求められており、その作製法は多岐に及ぶ^[1]。その1つにマイクロリアクターを用いた方法が挙げられる。これはマイクロチャネルの分岐構造を利用した微小液滴生成法を応用し、サイズ均一性に優れた微粒子作製法であるが、流路の条件によって様々な内部構造を有する粒子が得られるため注目を集めている。しかし、この手法で組み込める内部構造はマクロなサイズに限定されており、幅広いサイズで制御可能になれば応用範囲はさらに広がる。

そこで本研究では、サブミクロンスケールの構造導入が報告された^[2]低分子量ポリマーブレンドをマイクロリアクターによって粒子化、微細な相分離構造を有する 70~80 μm の複合高分子微粒子を作製し、混合比によって構造制御を行うとともに構造形成のメカニズムを検討した。

【実験】

poly(styrene) (PS, $M_n = 3000$, $M_w = 3400$) と poly(methyl methacrylate) (PMMA, $M_n = 3300$, $M_w = 4400$) のポリマーブレンドクロロベンゼン溶液(1.0wt/v%)と poly(vinyl alcohol) (PVA)水溶液(0.6w/v%)を、それぞれ分散相、連続相として用いた。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、PVA水溶液(0.6w/v%)に分散させ、室温にて 70rpm で攪拌することで高分子微粒子を作製した。分散相の流速は 7 $\mu\text{L}/\text{min}$, 連続相の流速は 140 $\mu\text{L}/\text{min}$ とした。作製した微粒子は走査型電子顕微鏡(SEM)及び透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて解析した。TEM 観察では四酸化ルテニウムを用いて PS 相のみを染色して観察した。

【結果と考察】

分散相の濃度が 1.0 w/v%を満たすように PS、PMMA の混合比(重量比)を変化させることで、分散相のポリマー混合比が微粒子表面の形態ならびに相分離構造に与える影響を調べた。Fig.1 に作製した微粒子の TEM 画像を示す。

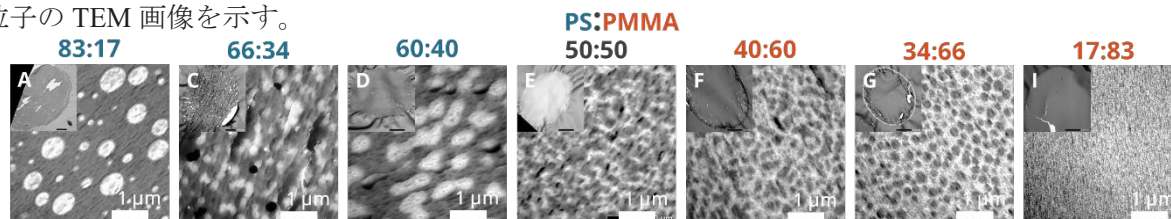


Fig. 1 微粒子断面の TEM 画像

Fig.1A に示す通り PS:PMMA=83:17 の条件では PS が海、PMMA が島を成す海島構造であることがわかった。ポリマーブレンドの相分離はスピノーダル分解と核生成・成長(NG)に分類されるが、ブレンドの混合比の偏りが大きいこの条件では NG によって相分離が進行したと予想される。また PMMA からなる島のサイズは大小に二極化していたが、これは溶媒の揮発に伴ってゆっくりと 1 相領域から 2 相領域に相転移した結果、最初期に発生した核同士が合体して成長する猶予があり、生じたばかりの小さな島と成長した大きな島が共存している状態で構造が凍結した結果であると考えられる。Fig.1C-D に示す PS:PMMA=75:25, 66:34, 50:50 の条件では、PMMA の比率が高まるにつれて海島から PMMA 島の連続性が高まった中間構造を形成し、50:50 では完全な共連結構造を形成した。Fig.1F-I に示す PMMA rich 条件では海と島の成分が反転し、PS が島、PMMA が海を形成した。特に Fig.1G の海島構造はサブミクロンスケールかつ単分散であり、構造色を有する可能性のあるアモルファスフォトリック構造であった。

PS:PMMA=17:83 の条件では他の条件にくらべ PS 島ドメインが未発達であった。これは、PMMA rich 条件では相分離の開始が遅く、相分離開始から構造凍結までの時間が極端に短いためと考えられる。

【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] R. Shoji, S. Yoshida, S. Kanehashi, K. Okamoto, G. Ma, K. Ogino, *J. Fiber Sci. Technol.* **2021**, 77, 128.

Fabrication of morphology-controlled polymer blends particles utilizing microreactor-Control of microstructure by blending ratio-, Nozomi YUNOKI, Kenji OGINO: Graduate School of Bio-Applications and Systems Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, 2-24-16 Nakacho, Koganei-shi, Tokyo 184-8588, Japan, Tel: 042-388-7212, Email: s228414v@st.go.tuat.ac.jp