

## 自己組織化による高分子微粒子の構造制御と有機無機コンポジット化

東北大学材料科学高等研究所  
東北大学多元物質科学研究所  
理化学研究所  
藪 浩  
hiroshi.yabu.d5@tohoku.ac.jp

高分子微粒子の機能性は構成する高分子の物性と表面物性、および内部構造に大きく依存する。とりわけ高分子微粒子の表面・内部構造はその光学特性・力学特性・電磁気的特性に大きく影響するため、乳化重合やシード重合、マイクロ流体デバイスを用いた液滴形成等、数多くの合成的・物理化学的手法が考案され、構造制御された高分子微粒子は様々な分野において大きく発展してきた。しかしながら、高分子微粒子表面・内部の構造を設計することは、合成時の数多くのパラメータを最適化する必要があることから非常に困難であり、系統的な構造制御手法の確立が待たれていた。

筆者らは高分子を揮発性の良溶媒に溶かし、少量の貧溶媒を加え、良溶媒を蒸発除去することにより高分子微粒子を得る自己組織化析出 (Self-Organized Precipitation, SORP) 法を見だし、2005 年に報告した<sup>1</sup>。水滴を鋳型とした高分子多孔膜の形成過程で偶然見いだされたこの手法は、多様な高分子材料から数  $\mu\text{m}$ ~数百  $\text{nm}$  程度の微粒子を作製する手段となり得ることから、様々な高分子材料系において微粒子形成が報告されている<sup>2</sup>。例えば、共役系高分子や生分解性高分子、光機能性高分子、エンジニアリングプラスチックからも微粒子の作製が可能である。

本手法を用いればブロック共重合体やポリマーブレンドなどからも微粒子が簡便に作製可能であり、内部・表面に高分子セグメント間の相分離に基づくナノ構造が形成される。このことはバルクの相図を参照しながら微粒子内部のナノ構造制御が可能であることを示している<sup>3</sup>。本発表では自己組織化析出法(以下 SORP 法)によるナノ構造を持った微粒子形成とその制御、機能化について紹介する。

ポリマーブレンドは 2 種以上の高分子の混合物であり、互いの相溶性パラメータが十分大きい場合、混合した高分子は混ざり合わず相分離し、海島構造を形成する。ポリマーブレンドから SORP 法を用いて微粒子を作製した場合、その極性に依ってコア-シェル型・ヤヌス型の相分離構造を形成する<sup>4</sup>。

疎水性ポリマーを用いた場合、良溶媒としてテトラヒドロフランやアセトン、貧溶媒としては水を用いることが多い。そのため水との親和性が高い極性高分子は微粒子の表面に析出し、保護コロイドとして働く。そのため、ポリマーブレンド微粒子では一般的にはコア-シェル型の微粒子が形成されやすい。ところが極性にそれほど差のない組み合わせの場合、水-高分子間の相互作用は支配的ではなく、高分子間の界面を最小化するためにヤヌス構造を形成する<sup>5</sup>。

ブロック共重合体の場合、ポリマーブレンドの場合と異なり、各高分子セグメント間は共有結合で結合されているため、マクロに分離せずナノメートルスケールのマイクロ相分離構造を形成する。マイクロ相

分離構造の相構造や周期長は共重合比と分子量に依存して変化することが今までバルク中の研究で明らかとされている。そこで各セグメント間の極性に差があまりない poly(styrene-*block*-isoprene) (PS-*b*-PI)を用いて、系統的に共重合比や分子量を変化させて SORP 法により微粒子を形成したところ、バルク中と同様に共重合比により相分離構造の種類や周期長が制御できることが明らかとなった<sup>6</sup>。共重合比がほぼ 1 : 1 の場合、微粒子内部に一軸方向に連なったラメラ構造やタマネギのように多層構造が形成された相分離構造が形成された。PS に対して PI が水中での界面張力が低いため、水中でアニーリングを行うと一軸ラメラはタマネギ状のマイクロ相分離構造に転移する<sup>7</sup>。共重合比を 2 : 1、5 : 1 程度に変化させると、マイクロ相分離構造はそれぞれシリンダー、ドット構造を形成する。この傾向は極性が同程度のポリマーを用いる場合は同様であった。

以上の様に SORP 法を用いて多様なナノ構造を持つ微粒子が作製できる。これらの微粒子を機能化するためには、機能性無機ナノ粒子の導入が有効である。例えば、ヤヌス粒子に顔料ナノ粒子や磁性ナノ粒子を導入することにより、磁場応答性を持つヤヌス粒子が作製可能である<sup>8-10</sup>。本粒子は電子ペーパーの色材などへの応用が期待される。また、プラズモン吸収を持つ金属ナノ粒子とのハイブリッドを行うことにより、分散型のメタマテリアル<sup>11</sup>や表面増強ラマン散乱 (SERS) 基材<sup>12</sup>など様々な用途への応用が期待される<sup>13</sup>。

## 【参考文献】

- 1 H. Yabu, T. Higuchi, K. Ijiro and M. Shimomura, *Chaos*, 2005, **15**, 047505.
- 2 H. Yabu, *Polym. J.*, 2013, **45**, 261–268.
- 3 H. Yabu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2012, **85**, 265–274.
- 4 T. Higuchi, A. Tajima, H. Yabu and M. Shimomura, *Soft Matter*, 2008, **4**, 1302.
- 5 K. Motoyoshi, A. Tajima, T. Higuchi, H. Yabu and M. Shimomura, *Soft Matter*, 2010, **6**, 1253–1257.
- 6 H. Yabu, T. Higuchi and M. Shimomura, *Adv. Mater. Weinheim*, 2005, **17**, 2062–2065.
- 7 T. Higuchi, K. Motoyoshi, H. Sugimori, H. Jinnai, H. Yabu and M. Shimomura, *Macromol. Rapid Commun.*, 2010, **31**, 1773–1778.
- 8 H. Yabu, M. Kanahara, M. Shimomura, T. Arita, K. Harano, E. Nakamura, T. Higuchi and H. Jinnai, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, 3262–3266.
- 9 H. Yabu, H. Ohshima and Y. Saito, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**, 18122–18128.
- 10 T. Arita, M. Kanahara, K. Motoyoshi, K. Koike, T. Higuchi and H. Yabu, *J. Mater. Chem. C*, 2012, **1**, 207–212.
- 11 H. Yabu, T. Jinno, K. Koike, T. Higuchi and M. Shimomura, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 2011, **49**, 1717–1722.
- 12 M. Kanahara, H. Satoh, T. Higuchi, A. Takahara, H. Jinnai, K. Harano, S. Okada, E. Nakamura, Y. Matsuo and H. Yabu, *Part. Part. Syst. Character.*, 2014, **32**, 441–447.
- 13 H. Yabu, *Part. Part. Syst. Character.*, 2019, **36**(9), 1900178.