

Fig.1 Temperature and shear rate dependence of viscosity of 1wt% SCCBC PE particle dispersion : (a) Ceridust®3620 : (b) FLO-BEADS (HE-3040).

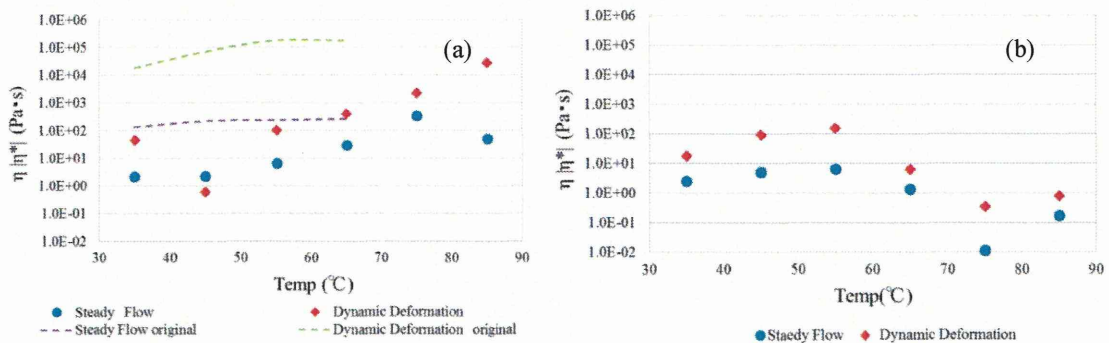


Fig.2 Temperature dependence of viscosity and complex viscosity at  $0.1\text{sec}^{-1}$  shear rate and  $0.1\text{rad}\cdot\text{sec}^{-1}$  frequency. (a) Ceridust®3620 : (b) FLO-BEADS (HE-3040).

## 温度により粘度の変化するTR流体の血管内塞栓物質としての基礎的検討

### 研究要旨

福岡大学で創製された機能性 TR 流体が、血管塞栓材料として有効に機能するのか、また動物の安全性に問題はないかについて研究を行った。

新田哲久(滋賀医科大学 准教授)

### 【緒言】

八尾らにより開発された熱レオロジー (Thermal Rheological:TR)流体は低温では低粘度だが加温すると粘度が増加して固化する性質を持つ。また溶液組成に造影剤を使用することでX線透視下でTR流体自身を視認することが可能となる。我々はその性質に着目しTR流体の血管塞栓物質としての有用性を検討した。

### 【実験】

日本白色ウサギ12羽を6羽ずつ2群に分類。それぞれカテーテルで腎動脈を選択しTR流体で塞栓した。一定期間後に確認の造影を行った後、犠牲死させ塞栓腎を摘出。病理標本作製、病理学的評価を行った。

### 【結果と考察】

Fig. 1に示すように、全例でTR流体がカテーテルから良好に押し出され腎動脈を閉塞することを確認。1週間、4週間の全例で腎動脈の塞栓効果は持続。血管の再開通や塞栓物質のwash outは認められなかった。

病理ではFig. 2に示すように固化したTR流体が血管内に鑄型状に存在、塞栓部血管の拡張、周囲炎症細胞浸潤、周辺腎実質壊死が全例で認められた。

### 【結論】

TR 流体は長期間にわたって十分な塞栓効果を示すこと、塞栓部の病理学的変化も既存の塞栓物質の変化と大差ないことが分かった。さらなる研究改良が必要だが TR 流体は新たな塞栓物質となる可能性があると考えられた。



塞栓前 塞栓直後 塞栓4週間後

Fig.1 塞栓前後での腎臓の造影観察結果。

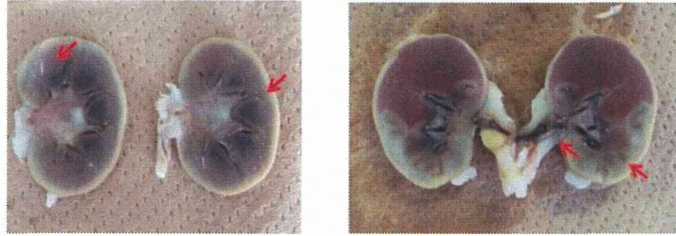


Fig.2 ホルマリン固定後提出した腎臓の滑面観察。←がTR流体

学会等発表実績

1. 論文発表

- 1) "Thermal Rheological Fluid with Side-Chain Crystalline Block Co-Polymer", Toru Okuma, Ryoko Nakano, Hiroshi Sekiguchi, Shigeru Yao, Proceedings of the 9th JFPS International Symposium on Fluid Power, 2014, 442-446 (2014).

2. 学会発表

- 1) "Supramolecular interaction between surface crystal and side chain crystal and its application", Shigeru Yao, Toru Okuma, Ai Maeda, Koki Hirakawa, Yusuke Hasebe, Fumiharu Yamasaki, Ryoko Nakano, Hiroshi Sekiguchi, 249th ACS National Meeting & Exposition, 2015年3月25日
- 2) 「側鎖結晶性ブロック共重合体の濃度の熱レオロジー流体の粘度-温度依存性に及ぼす影響」, 長谷部勇輔, 大熊 徹, 中野 涼子, 関口 博史, 八尾 滋, 化学工学会第 80 年会, 2015 年 3 月 20 日
- 3) 「親水性ブロックを持つ側鎖結晶性ブロック共重合体を用いた極性溶媒系 TR 流体とその応用」, 平川 倅希, 大熊 徹, 中野 涼子, 関口 博史, 八尾 滋, 化学工学会第 80 年会, 2015 年 3 月 20 日
- 4) "Crystalline Supramolecular Interaction between Crystalline Polymer and Side Chain Crystalline Polymer and its Application" , YAO Shigeru, OKUMA Toru, MAEDA Ai, NAKANO Ryoko, Sekiguchi Hiroshi, 2015 SYMPOSIUM FOR THE PROMOTION OF APPLIED RESEARCH COLLABORATION IN ASIA (SPARCA 2015), 2015 年 2 月 10 日
- 5) "The study of new surface modification effect by Side Chain Crystalline Block Copolymer" , NAKANO Ryoko, YAO Shigeru, Sekiguchi Hiroshi, IPC 2014, 2014 年 12 月 3 日
- 6) 「側鎖結晶性ブロック共重合体の示す結晶化超分子間力とそれを用いた機能性 TR 流体」, 八尾 滋, 大熊 徹, 平川 倅希, 長谷部勇輔, 金澤悠里, 関口 博史, 中野 涼子, 成形加工シンポジア' 14, 2014 年 11 月 14 日
- 7) 「熱レオロジー流体特性のポリエチレン微粒子濃度依存性」, 長谷部勇輔・大熊 徹・中野 涼子・関口 博史・八尾 滋, 第 62 回レオロジー討論会, 2014 年 10 月 15 日
- 8) 「TR 流体機能に影響する側鎖結晶性高分子の組成・分子量依存性」, 大熊 徹・中野 涼子・関口 博史・八尾 滋, 第 62 回レオロジー討論会, 2014 年 10 月 15 日
- 9) 「各種球状ポリエチレン微粒子を用いた TR 流体の粘弾性的性質」, 金澤

- 悠里・大熊 徹・長谷部勇輔・平川倅希・中野涼子・関口博史・八尾 滋, 第 62 回レオロジー討論会, 2014 年 10 月 15 日
- 10) 「極性溶媒系 TR 流体の創製とその機能」, 平川倅希・大熊 徹・中野涼子・関口博史・八尾 滋, 第 62 回レオロジー討論会, 2014 年 10 月 15 日
- 11) 「TR 流体機能のポリエチレン微粒子濃度依存性」, 長谷部 勇輔・大熊 徹・関口 博史・中野 涼子・八尾 滋, 第 63 回高分子討論会, 2014 年 9 月 26 日
- 12) 「親水性ユニットを導入した側鎖結晶性ブロック共重合体を用いた極性溶媒系 TR 流体」, 平川 倅希・大熊 徹・中野 涼子・関口 博史・八尾 滋, 第 63 回高分子討論会, 2014 年 9 月 26 日
- 13) 「TR 流体特性の側鎖結晶性ブロック共重合体のミセル形成能・組成・分子量依存性」, 大熊 徹・中野 涼子・関口博史・八尾 滋, 第 63 回高分子討論会, 2014 年 9 月 25 日
- 14) 「TR 流体機能のポリエチレン微粒子種依存性」, 金澤 悠里・大熊 徹・長谷部 勇輔・平川 倅希・中野 涼子・関口 博史・八尾 滋, 第 63 回高分子討論会, 2014 年 9 月 25 日
- 15) 「側鎖結晶性ブロック共重合体の結晶化超分子間力を用いた機能材料創製」, 八尾 滋・大熊 徹・佐野 祐介・中野 涼子・関口 博史, 化学工学会第 46 回秋季会, 2014 年 9 月 18 日
- 16) "Interface Adhesion Phenomenon between Polyethylene Surface and Side Chain Crystalline Block Co-polymer and TR fluid behaviour", Shigeru Yao, Toru Okuma, Ryoko Nakano, Hiroshi Sekiguchi, 6th Pacific Rim Conference on Rheology. 2014 年 7 月 21 日
- 17) 「側鎖結晶性高分子が発現する熱レオロジー流体機能の温度応答性」, 大熊 徹, 中野涼子, 関口博史, 八尾 滋, 第 63 回高分子学会年次大会, 2014 年 5 月 30 日
- 18) 「機能性 TR 流体を用いた感温性塞栓材料」, 八尾 滋, 末永 拓也, 大熊 徹, 中野 涼子, 関口 博史, 新田 哲久, 渡辺 尚武, 村田 喜代史, 中村 尚武, 第 63 回高分子学会年次大会, 2014 年 5 月 28 日
- 19) 「側鎖結晶性ブロック共重合体を示す結晶性接着力を用いた機能性素材創製」, 八尾 滋, 大熊徹, 佐野祐介, 中野涼子, 関口博史, 材料学会第 63 期通常総会・学術講演会, 2014 年 5 月 18 日
- 20) 「極性溶媒系 TR 流体の創製」, 平川倅希, 大熊 徹, 中野涼子, 関口博史, 八尾 滋, レオロジー学会第 41 年会, 2014 年 5 月 15 日
- 21) 「温度により粘度の変化する TR 流体の血管内塞栓物質としての基礎的検討」, 渡辺尚武, 新田哲久, 大田信一, 園田明永, 友澤裕樹, 高橋雅士, 村田喜代史 (滋賀医科大学 放射線科), 八尾滋 (福岡大学工学部化学システム

工学科)、第57回IVR研究会, 2014  
年7月5日

2A2-3

## Thermal Rheological Fluid with Side-Chain Crystalline Block Co-Polymer

Toru Okuma<sup>a</sup>, Ryoko Nakano<sup>b</sup>, Hiroshi Sekiguchi<sup>b</sup>, Shigeru Yao<sup>a,b,\*</sup><sup>a</sup>Graduate School of Chemical Engineering, Fukuoka University,<sup>b</sup>Chemical Engineering, Fukuoka University,

8-19-1 Nanakuma, Jonan-ku, Fukuoka 814-0180, JAPAN

\*corresponding author. Tel: +81-92-871-6631 E-mail: [shyao@fukuoka-u.ac.jp](mailto:shyao@fukuoka-u.ac.jp)

### ABSTRACT

We recently found that side-chain crystalline block co-polymer (SCCBC) could act as a good dispersant for a concentrated polyethylene particle dispersion system. We also found that the viscosity of this dispersion is changed to be very high at high temperature and this phenomenon is reversible. We called this phenomenon Thermal Rheology (TR) and the dispersion system is TR Fluid.

In this study, we investigated the dependence of this phenomenon on both the rate of the change in temperature and the concentration of SCCBC. As a result, the viscosity varied rapidly with temperature and had a similar time-course as the change in temperature. The dependence of viscosity on the concentration of SCCBC was very complex. We found that we have to consider the ability of SCCBC to construct micelles.

### KEY WORDS

Side-chain Crystalline Block Co-polymer, Dispersant, Thermal Rheology, Crystalline Suramolecular Interaction

### INTRODUCTION

A highly concentrated polymer particle dispersion shows a very long relaxation time because of particle aggregation, and the viscosity also becomes very high. Since such a dispersion system is not useful for any application, we usually add a dispersant to achieve a low viscosity and a stable dispersion state. In many cases, the dispersant is a surfactant that consists of two parts: one part has a chemical group that is attracted to the particle and the other has a chemical group that has affinity for the solvent. However, crystalline polyolefin particles (especially polyethylene), which do not have polar groups on their surface and which show exhibit very high crystallinity also have poor adhesion properties. For this reason, a good dispersant for particles composed of these compounds has not yet been proposed.

Recently, we polymerized a block copolymer that was

constructed of two monomers: a monomer with a long alkane side-chain (more than 10 carbon atoms) and another monomer with affinity for the solvent. This block copolymer has a melting point and shows side-chain crystallization. Thus, this block copolymer can crystallize due to its long alkane side-chain (Side-Chain Crystalline Block Copolymer : SCCBC).

We found that the side-chain block of SCCBC is adsorbed on crystalline PE<sup>1)-5)</sup>. Crystalline PE and the side-chain block of SCCBC are currently considered to form a quasi-crystalline structure by crystalline supramolecular interaction. According to this understanding, the solvent-affinity block unit covers the particle and changes the particle surface so that it is more easily wet by the solvent. This is because the SCCBC can act as a dispersant for a concentrated PE particle

dispersion and greatly decrease the viscosity. We also found that this function is more pronounced as the crystallinity increases.

Additionally, we found that an increase in the temperature of the concentrated PE particle dispersion system increased the viscosity to that seen before the addition of SCCBC. This phenomenon is caused by melting of the quasi-crystalline structure and the desorption of SCCBC from the PE surface at high temperature. Figure 1 illustrates the adsorption and desorption of SCCBC. Through this mechanism, the PE surface loses affinity for the solvent and the particles coagulate with each other as in the non-addition system. We found that this phenomenon was reversible, in that upon cooling, the viscosity decreased to a very low value. We call this fluid a "Thermal Rheological (TR) Fluid".

In this study, we investigated the dependence of this TR function on temperature and the SCCBC concentration.

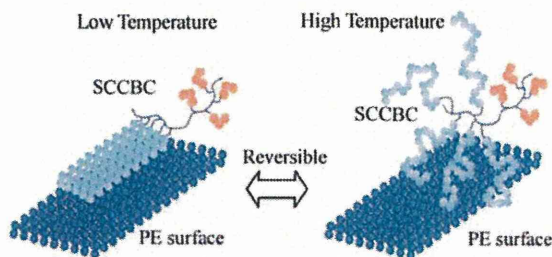


Fig.1 Adsorption and desorption mechanism of SCCBC on a PE surface.

## EXPERIMENT

### Polymerization

For the side-chain crystalline monomer, we used stearyl acrylate (STA), and for the solvent-affinity monomer, we used normal butyl acrylate (nBA). To initiate polymerization, we used 3,7-dioxa-4-aza-6-phosphonanonic acid, 4,5-bis(1,1-dimethylethyl)-6-ethoxy-2,2-dimethyl-6-oxide (SG-1-MA; BlocBuilder®, ARKEMA). Polymerization was performed under a nitrogen atmosphere at a temperature of 118°C. The block copolymer was polymerized by sequential monomer addition. The weight average molecular weight of the STA sequence was about 5,000 and that of nBA was about 6,000. Figure 2 shows a schematic illustration of the chemical structure of polymerized SCCBC.

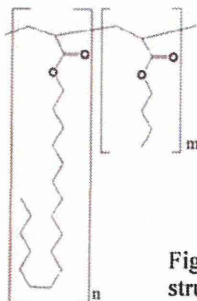


Fig.2 The schematic chemical structure of the polymerized SCCBC.

### Sample

For a PE particle, we used Ceridust®3620 (Clariant International Ltd), which has a number average diameter of 7.4µm. Diethyl phthalate was used as the dispersion solvent. The concentration of particle was 40wt%. SCCBC was added at concentrations of 0.1, 0.5, 1.0, 3.0, and 5.0wt% of the particle weight.

### Viscosity Measurement

The viscosity and viscoelastic properties were measured by a Rheosol R2000 at 35 °C, 45 °C, 55 °C, and in some cases 65 °C. The shear rate was varied from 0.03 to 100 sec<sup>-1</sup> and the dynamic frequency was varied from 0.001 to 30 rad·sec<sup>-1</sup>. In the dynamic measurement, the strain was set to be under 3.0%.

## RESULTS AND DISCUSSION

Figure 3 shows the change in temperature with respect to time and the change in viscosity with the change in temperature. As shown, under a slow change in temperature (3 and 5 °C·min<sup>-1</sup>), the viscosity changed with the temperature. In the case of a rapid transition (10 °C·min<sup>-1</sup>), while there was some delay in the early stage of the transition, after 100 sec, the viscosity followed the change in temperature.

Figure 4 shows the change in viscosity under a heating and cooling cycle. This figure confirms that the process is reversible and shows that the TR fluid can follow such a change in temperature. These results suggest that the absorption and desorption of SCCBC both occur very

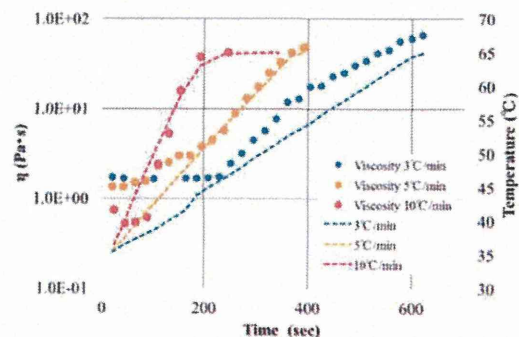


Fig.3 Viscosity changes at various temperature raising speed. The SCCBC content was 1wt%.

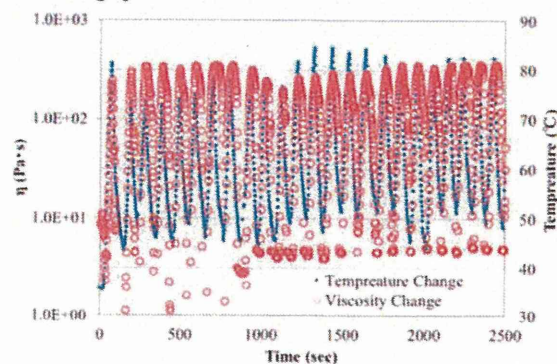


Fig.4 Viscosity changes to the temperature change. The SCCBC content was 3wt%.



rapidly.

Figure 5 shows the dependence of the shear viscosity of PE particle dispersion systems at various SCCBC concentrations on the shear rate and temperature. As shown in Fig. 5(a), even when the concentration of SCCBC was 0.1wt%, the shear viscosity at 35 °C was much lower than that at 55 °C, and both a dispersant effect and TR fluid effect were observed in this system. In this case, after this transition, SCCBC desorbed from the surface of PE completely.

On the other hand, Fig. 5(b) and Fig. 5(c) show that the dispersant effect was most significant at these concentrations. In these cases, the dependence of viscosity on shear rate was almost the same at both 35 °C and 45 °C, and moderate shear thinning flow curves were observed. These results suggest that sufficient SCCBC were absorbed on the PE particles and were very stable within this temperature range. Within this SCCBC concentration range, there was a single transition from 45 to 55°C. In particular, the viscosity of the 0.5wt% system was about 10-fold lower than that of the 1.0wt% system at high temperature. This result suggests that it was difficult for SCCBC to desorb from the PE surface in the 0.5wt% system.

In Fig. 5(d) and Fig. 5(e), the temperature-dependence of viscosity was very complex. The minimum viscosity was detected at 45 °C. At 55 °C, the viscosity increased to the same value as that at 35 °C, and at 65 °C the viscosity increased further. In summary, viscosity

decreased once and increased in two steps. This is believed to be because SCCBC was more stable in solution than on the PE surface at 35 °C. However, at 45 °C, SCCBC on the PE surface was more stable than that in solution. At this point, SCCBC began to absorb on the PE particle surface and the amount of SCCBC on PE particles became sufficient to decrease the viscosity to a minimum value. At a higher temperature, the absorbance force to the PE surface became weak, and SCCBC began to desorb into the solution. The PE particles then began to coagulate with each other and the viscosity greatly increased.

Figure 6 (a)–(e) show the dependence of the complex viscosity of systems with various SCCBC concentrations on frequency and temperature. The trends are similar to those in Fig. 5. This result indicates that the stable states of these systems did not depend on the deformation mode.

Figure 6(a) shows the shear viscosity at 1 sec<sup>-1</sup> and Fig. 6(b) shows the complex viscosity at 1 rad·sec<sup>-1</sup> for 0.3wt% to 5wt% of SCCBC at 35 °C and 65 °C, and for 3wt% and 5wt% of SCCBC at 45°C. From 0.5wt% to 1.0wt%, the shear viscosity and complex viscosity show their lowest values. Above these concentrations, the shear viscosity and complex viscosity increased, while the shear viscosity and complex viscosity at 45°C reached minimum values. In addition, the values at 45°C were almost the same as those at 35°C for 0.5wt% and 1wt%. These results suggest that when SCCBC covers

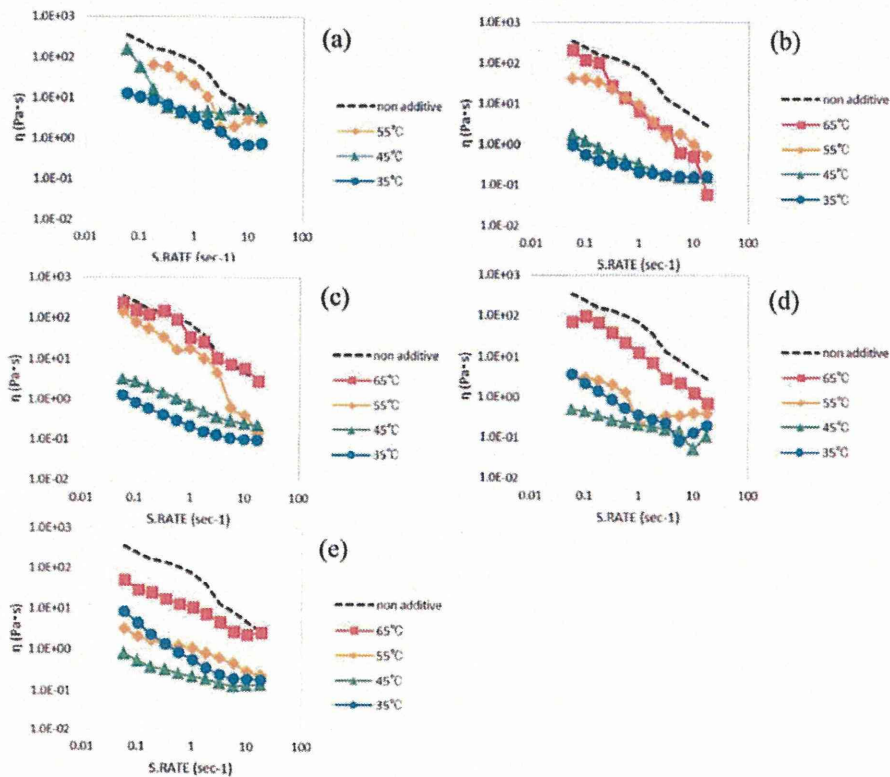


Fig.5 Dependence of shear viscosity at various SCCBC concentrations on shear rate and temperature. (a):0.1wt% SCCBC (b):0.5wt% SCCBC (c):1.0wt% SCCBC (d):3.0wt% SCCBC (e):5.0wt% SCCBC.

PE particles sufficiently, the shear viscosity and complex viscosity will become almost constant.

At 65 °C, except for the shear viscosity at 0.5wt% of SCCBC, the dependence of shear viscosity and complex viscosity on the concentration of SCCBC decreased monotonically. These results suggest that there may be an equilibrium concentration of SCCBC in the solvent at 65°C, and additional SCCBC will cover PE particles.

Based on these results, the shear viscosity and complex viscosity of PE particle dispersion systems containing SCCBC depend on the behavior of SCCBC in the system. In turn, this behavior depends on the SCCBC concentration and temperature. There may be three stable energies for SCCBC and five states in these dispersion systems. In the 1st energy case, SCCBC disperse in the solution singly and the stable energy that depends on the SCCBC concentration ( $\phi$ ) and temperature ( $T$ ) can be written as  $E_{sol}(\phi, T)$ . In the 2nd energy case, SCCBC adsorbs on PE particles and the energy can be written as  $E_{ad}(\phi, T)$ . In the 3rd energy case, above the critical concentration ( $\phi_c$ ), SCCBC molecules begin to construct a coagulated structure like a micelle and the energy can be written as  $E_{mic}(\phi, T)$ . We can consider the SCCBC state by assuming that these three energies are related as shown in Table 1. In case 1,  $\phi < \phi_c$  and  $T < T_m$  (where  $T_m$  is the melting point of SCCBC). In this state,  $E_{ad}(\phi, T) \ll E_{sol}(\phi, T)$ , SCCBC adsorbed on PE particles and the viscosity is very low (viscosity depends on the amount of SCCBC on PE particles). In state 2,  $\phi < \phi_c$  and  $T > T_m$ . In this case, SCCBC molecules can not remain on PE

particles and are desorbed. The energy relationship can be written as  $E_{sol}(\phi, T) \ll E_{ad}(\phi, T)$ , PE particles begin to aggregate and viscosity increases to the same value as in the non-additive dispersion system. In state 3,  $\phi > \phi_c$  and  $T < T_{d-mic}$  (where  $T_{d-mic}$  is the temperature at which micelles disappear). In this state, almost all SCCBC molecules construct micelles and some SCCBC molecules are adsorbed on PE particles. The relationship between energies can be written as  $E_{mic}(\phi, T) \ll E_{ad}(\phi, T) < E_{sol}(\phi, T)$ , and the viscosity is low, but not the minimum value. In state 4,  $\phi > \phi_c$  and  $T_{d-mic} < T < T_m$ . In this case,  $E_{mic}(\phi, T)$  disappears and only the relation  $E_{ad}(\phi, T) < E_{sol}(\phi, T)$  is established. SCCBC molecules begin to adsorb on PE particles and the viscosity will be very low (the same as the minimum value in case 1). In state 5,  $\phi > \phi_c$  and  $T > T_m$ . This situation is the same as that in state 2 and  $E_{sol}(\phi, T) \ll E_{ad}(\phi, T)$ .

## CONCLUSION

In this study, we investigated the dependence of the TR function of a 1wt% SCCBC PE particle dispersion system to the rate of the change in temperature. The experimental results showed that the response was very smooth. This result shows that the rates of absorption and desorption of SCCBC on PE particles are quite high.

Also, the results regarding the dependence of shear viscosity and complex viscosity on the SCCBC concentration indicate that the temperature-dependence changes with the SCCBC concentration. Especially, at a

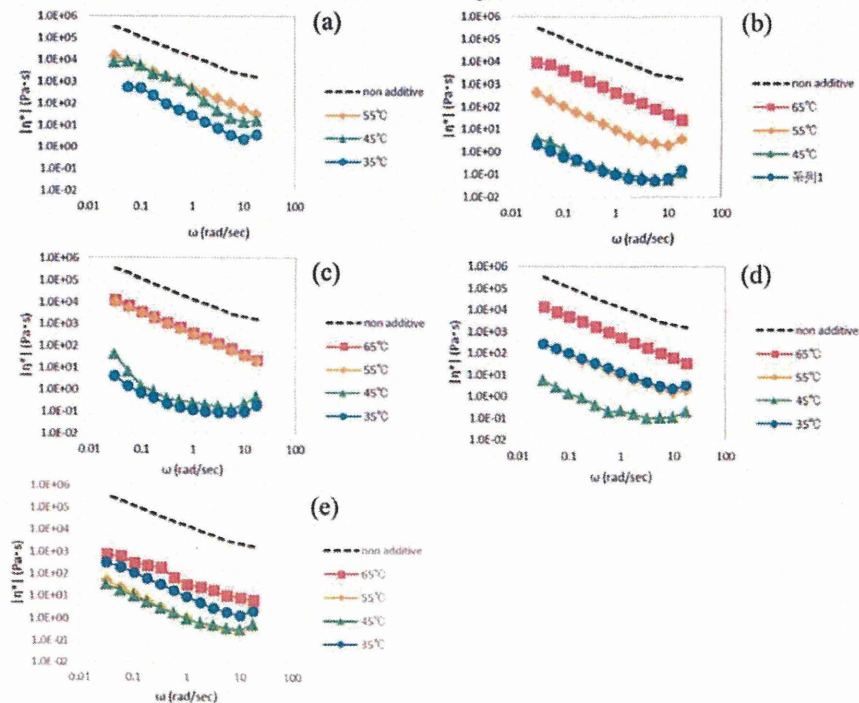


Fig.6 Dependence the complex viscosity at various SCCBC concentrations on frequency and temperature. (a):0.1wt% SCCBC (b):0.5wt% SCCBC (c): 1.0wt% SCCBC (d):3.0wt% SCCBC (e):5.0wt% SCCBC.

high concentration, the shear viscosity and complex viscosity show minimum values at a medium temperature. These minimum values were almost the same as the lowest value at low concentration and low temperature.

These results suggest that the TR function is dominated by the relationship between the energies associated with the three energies of SCCBC: dispersed in the solution ( $E_{sol}(\phi, T)$ ), adsorbed on PE particles ( $E_{ad}(\phi, T)$ ), and micelle formation ( $E_{mic}(\phi, T)$ ). When its concentration is low, the ability of SCCBC to form micelles is low, and the equilibrium is dominated by the relationship between  $E_{sol}(\phi, T)$  and  $E_{ad}(\phi, T)$ . In this case, below the melting temperature of SCCBC, SCCBC molecules are adsorbed on PE particles and the viscosity is very low. Above the melting point, SCCBC is desorbed from PE particles and the viscosity becomes very high. When the side-chain crystalline unit of SCCBC becomes long, we can not neglect the contribution of micellization. In this case, the transition temperature may be higher than the melting

Table 1 Comparison of the energies under various conditions and schematic illustrations of adsorption, desorption, and micelle-like coagulation.

Temperature SCCBC Concentration	$T < T_d$ -mic		$T < T_m$	$T > T_m$
	$E_{ad}(\phi, T) < E_{sol}(\phi, T)$		$E_{sol}(\phi, T) < E_{ad}(\phi, T)$	$E_{sol}(\phi, T) < E_{ad}(\phi, T)$
$\phi < \phi_c$	state 1 			state 2 
$\phi > \phi_c$	$E_{mic}(\phi, T) < E_{ad}(\phi, T) < E_{sol}(\phi, T)$ state 3 		$E_{ad}(\phi, T) < E_{sol}(\phi, T)$ $E_{mic}(\phi, T)$ is disappeared state 4 	state 5 $E_{sol}(\phi, T) < E_{ad}(\phi, T)$ 

temperature of SCCBC.

## REFERENCES

- Okuma, T., Yao, S., Nakano, R., Sekiguchi, H., Ichikawa, S., and Tatsumi, D., Supramolecular function of side chain crystalline block co-polymer -Dispersant effect of concentrated polyethylene particle dispersion and thermal rheological effect-, IEICE Technical Report, 2013, 113-167, pp.81-82.
- Yao, S., Okuma, T., Kumamaru, C., Sekiguchi, H., Ichikawa, S., and Tatsumi, D., Supramolecular Interaction of Side-Chain Crystalline Block Co-Polymer and Its Thermal Rheological Function, Materials Trans., 2013, 54-8, pp.1381-1384.
- Yao, S., Sakurai, M., Sekiguchi, H., Otsubo, H., Uto, T., Yamachika, Y., Ishino, W., Ichikawa, S., and Tatsumi, D., Thermal Rheological Fluid Properties of Particle Dispersion Systems using Side Chain Crystalline Block Copolymer (III), Nihon Reoroji Gakkaishi (Journal of the Society of Rheology, Japan), 2013, 41-1, pp.7-12.
- Yao, S., Sakurai, M., Sekiguchi, H., Otsubo, H., Uto, T., Yamachika, Y., Ishino, W., Ichikawa, S., and Tatsumi, D., The Intelligent Material Function of Side Chain Crystalline Block Copolymer (IV). Control the Lithium Ion Mobility in Polyethylene Porous Membrane, Nihon Rheology Gakkaishi (Journal of the Society of Rheology, Japan), 2012, 40-5, pp.253-256.
- Ichikawa, S., and Yao, S., Thermal Rheological Properties of the Particle Dispersion Systems with Using Side Chain Crystalline Block Co-Polymer II, Nihon Reoroji Gakkaishi (Journal of the Society of Rheology, Japan), 2012, 40-1, pp.37-40.
- Yao, S., and Ichikawa, H., A Nobel Dispersant for High Content Polyethylene Particle Dispersion, Nihon Reoroji Gakkaishi (Journal of the Society of Rheology, Japan), 2011, 39-4, pp.181-182.

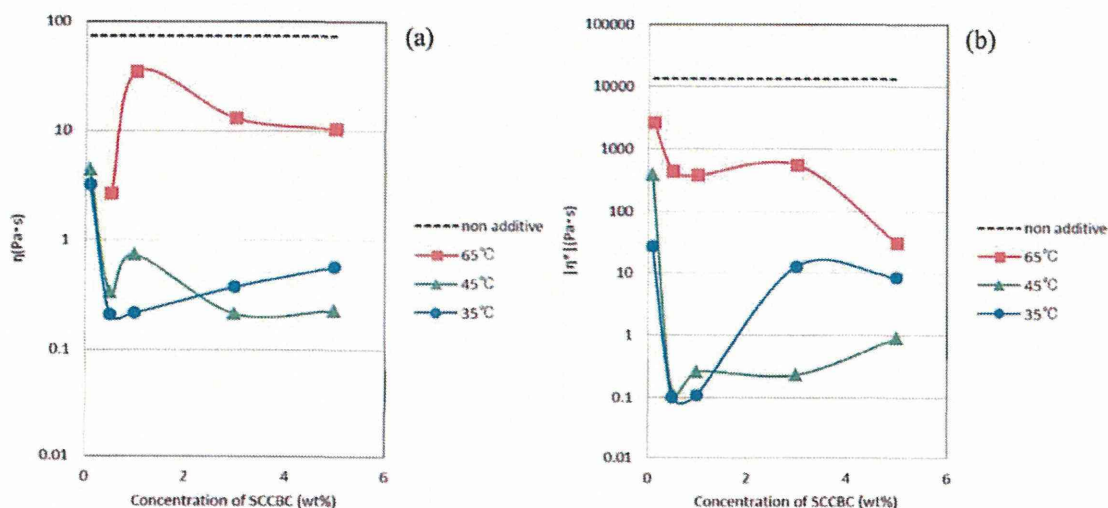


Fig.7 Dependence of shear viscosity at 1 sec<sup>-1</sup> and complex viscosity at 1 rad·sec<sup>-1</sup> on the concentration of SCCBC at various temperatures. (a):shear viscosity (b) complex viscosity.

学会発表 1)

## PMSE: Division of Polymeric Materials Science and Engineering

### 453 - Supramolecular interaction between surface crystal and side chain crystal and its application

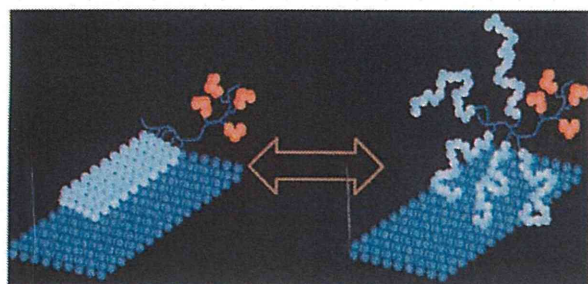
[View Session Detail](#)

**Author Block:** Shigeru Yao<sup>1</sup>, Toru Okuma<sup>1</sup>, Ai Maeda<sup>1</sup>, Koki Hirakawa<sup>1</sup>, Yusuke Hasebe<sup>1</sup>, Fumiharu Yamasaki<sup>1</sup>, Ryoko Nakano<sup>1</sup>, Hiroshi Sekiguchi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Dept of Chem Eng, Fukuoka University, Fukuoka-Shi Jonan-Ku, Japan; <sup>1</sup> Dept of Chem Eng, Fukuoka University, Fukuoka-Shi Jonan-Ku, Japan; <sup>1</sup> Dept of Chem Eng, Fukuoka University, Fukuoka-Shi Jonan-Ku, Japan; <sup>1</sup> Dept of Chem Eng, Fukuoka University, Fukuoka-Shi Jonan-Ku, Japan; <sup>1</sup> Dept of Chem Eng, Fukuoka University, Fukuoka-Shi Jonan-Ku, Japan; <sup>1</sup> Dept of Chem Eng, Fukuoka University, Fukuoka-Shi Jonan-Ku, Japan; <sup>1</sup> Dept of Chem Eng, Fukuoka University, Fukuoka-Shi Jonan-Ku, Japan; <sup>1</sup> Dept of Chem Eng, Fukuoka University, Fukuoka-Shi Jonan-Ku, Japan; <sup>1</sup> Dept of Chem Eng, Fukuoka University, Fukuoka-Shi Jonan-Ku, Japan

**Abstract:** We recently found that side-chain crystalline block co-polymer (SCCBC), that was constructed of two monomers: a monomer with a long alkane side-chain (more than 10 carbon atoms) and another monomer with affinity for the solvent, could act as a good dispersant for a concentrated polyethylene (PE) particle dispersion system. We also found that the viscosity of this dispersion is changed to be very high at high temperature and this phenomenon is reversible. This was because PE crystal and the side-chain crystal of SCCBC are currently considered to form a quasi-crystalline structure by supramolecular interaction. According to this understanding, the solvent-affinity block unit covers the particle and changes the particle surface so that it is more easily wet by the solvent. This quasi-crystalline structure also has a melting point, so upper the melting point, the modification effects had disappeared.

This new supramolecular interaction can be adapted to other crystalline polymer, such as tetrafluoroethylene (TFE). By using this interaction, we can change TFE from hydrophobic to hydrophilic very easily.



XC226

側鎖結晶性ブロック共重合体の濃度の熱レオロジー  
流体の粘度-温度依存性に及ぼす影響

(福岡大院工) ○(学前)長谷部勇輔・(学前)大熊徹・(正)中野涼子  
・(他)関口博史・(正)八尾滋

1. 緒言

側鎖に長鎖アルカン鎖を持つ部位と機能性を示す部位からなるブロック共重合体は、側鎖結晶性ブロック共重合体 (Side Chain Crystalline Block Co-polymer: SCCBC) となる。これまでの我々の研究により<sup>1)6)</sup>、この SCCBC はポリエチレン (Polyethylene: PE) と良好な吸着性能を示し、PE 表面を改質できる。

我々は側鎖結晶性部位にベヘニルアクリレート (Behenyl acrylate : BHA) を用いた SCCBC が、有機溶媒系 PE 微粒子濃厚分散系(original)に対して分散剤効果を示すことを見出した。またこの分散系は、昇温により粘度が original と同程度まで増加し、降温により再度粘度が低下する現象を可逆的に示す熱レオロジー流体 (Thermal Rheological Fluid : TR Fluid) となることを見出してきた。

今回我々は、この SCCBC を PE 微粒子濃度に対して一定量添加し他場合の TR 流体機能の、PE 微粒子の濃度依存性を検討したので報告する。

2. 実験

SCCBC の合成は既報に従い行った。また PE 微粒子分散系の調製は PE 微粒子に Ceridust<sup>®</sup>3620 を用い、溶媒にはジエチルフタレート (Diethyl phthalate:DEP) を用いた。PE 微粒子分散系の混合比率は各々 PE:DEP=30:70(wt%)、40:60(wt%)、50:50(wt%)とした。SCCBC は PE 粒子濃度に対して 1wt%添加した。

作成した極性溶媒系 PE 微粒子分散系は、レオメータ (Rheosol-G2000) を用い、粘度および複素粘度のせん断速度および角周波数依存性の温度変化を調べた。

3. 結果と考察

Fig.1 には混合比率 30:70(wt%)でのせん断速度の温度変化を示す。35℃から 55℃付近では original に対して 1/100 程度の粘度低下起きている。その後、温度上昇とともに粘度が増加し 85℃付近では original と同程度まで変化している。

Fig.2 には混合比率 50:50(wt%)でのせん断速度の温度変化を示す。この系の original は粘度が高いため用いたレオメータでは測定することができなかった。しかし、当分散系では 35℃と 85℃の間に 1/10 程度の粘度変化が起きており、45℃、55℃では 1/100 程度の粘度低下がみられる。

今回我々は、PE 微粒子分散系の濃度依存性について検討を行い、混合比率が変化しても分散効果と TR 効果が現れた。

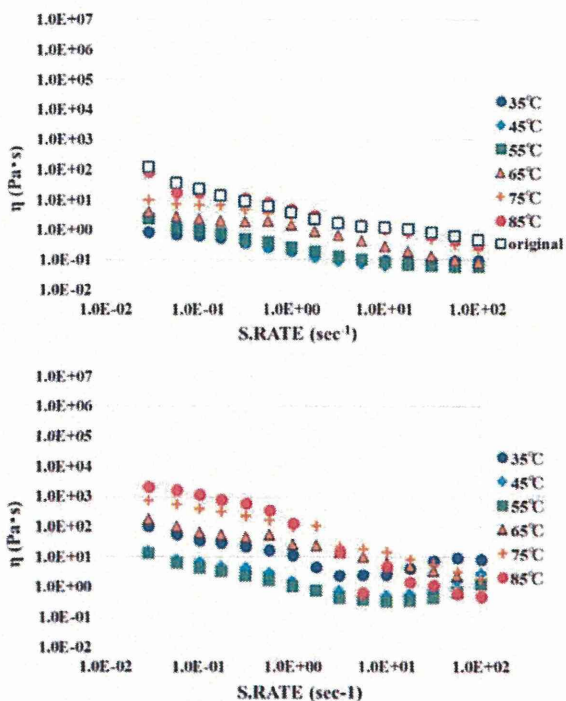


Fig.1 Temperature and shear rate dependence of viscosity of 1wt% SCCBC PE particle dispersion. (a) Mixing ratio 30:70 (wt%), (b) Mixing ratio 50:50(wt%).

参考文献

- 1) 大熊徹ら、電子情報通信学会技術研究報告,113(167), 81-82 (2013).
- 2) Shigeru Yao, et. al., MATERIALS TRANSACTIONS, Advanced Materials Development and Integration of Novel Structured Metallic and Inorganic Materials, 54(8), 1381-1384 (2013).
- 3) Shigeru Yao, et. al., Nihon Reoroji Gakkaishi(J. Soc. Rheol, Japan), 41(1), 7-12 (2013).
- 4) Shigeru Yao,et.al., Nihon Reoroji Gakkaishi(J. Soc. Rheol, Japan), 40(5), 253-256 (2012).
- 5) 市川賢ら、日本レオロジー学会誌, 40(1), 37-40 (2012).
- 6) Shigeru Yao, et.al., Nihon Reoroji Gakkaishi(J. Soc. Rheol, Japan), 39(4), 181-182 (2011).

YC207

親水性ブロックを持つ側鎖結晶性ブロック共重合体を用いた極性溶媒系 TR 流体とその応用

(福岡大院工) ○(学)平川 倅希・(学)大熊 徹  
(福岡大工)(正)中野 涼子・関口 博史・八尾 滋\*

1. 緒言

側鎖に長鎖アルカン鎖を持つ部位と溶媒親和性などの機能性を示す部位からなるブロック共重合体は、長鎖アルカン鎖部位で結晶化を起こす側鎖結晶性ブロック共重合体 (Side Chain Crystalline Block Co-polymer : SCCBC) となる。この SCCBC はポリエチレン (Polyethylene : PE) と結晶化超分子間力により良好な吸着性能を示し、今まで分散剤の存在しなかった PE 微粒子分散系の粘度を調整できる分散剤となる。

またこの分散系は、昇温により粘度が未添加系と同等レベルまで増加・固化し、降温により再度粘度が低下する現象を可逆的に示す熱レオロジー流体 (Thermal Rheological Fluid : TR Fluid) ともなる。

今回我々は、SCCBC の機能性部位を、親水性の特性を持つジ(エチレングリコール)エチルエーテルアクリレート (Di(ethylene glycol) ethyl ether acrylate : DEEA) を用い、新たな SCCBC の合成を行った。この SCCBC を用いることで、水などの極性溶媒に対しても PE 微粒子を分散することが出来、またこの分散系は極性 TR 流体としての機能を発現した。この TR 流体の一種は、肝臓癌治療に適用可能な動脈血管塞栓材料として機能することも見出されたので報告する。

2. 実験

親水性を示す SCCBC は、機能性部位に DEEA を用い、リビングラジカル重合により合成した。側鎖結晶性部位のモノマーは、アクリル酸ヘキサデシル (Hexadecyl acrylate : HDA) およびステアシルアクリレート (Stearyl acrylate : STA) を用いた。PE 微粒子分散系の作成に際して、PE 微粒子としては Ceridust®3620 を用いた。分散系は PE 粒子濃度が異なる 3 種類のものを作成した。PE 微粒子濃度、使用した溶媒とその濃度および SCCBC の添加濃度を Table 1 に示す。

Table 1 Measured samples. PE particle, solvent and SCCBC content.

Sample	PE particle	Solvent		SCCBC
HD-WE1	30wt%	Water40wt%	Ethanol30wt%	HDA-DEEA0.3wt%
HD-EG1	40wt%	Ethylene glycol60wt%		HDA-DEEA0.4wt%
SD-EI2	35wt%	Ethanol25wt%	Isomeron40wt%	STA-DEEA0.7wt%

これら作成した極性溶媒系 PE 微粒子分散系は、レオメータ (Rheosol-G2000) を用い、粘度および複素粘度の剪断速度および角周波数依存性の温度変化を調べた。

3. 結果と考察

Fig.1 は試料 SD-EI2 における剪断速度  $1\text{sec}^{-1}$  及び角周波数  $1\text{rad}\cdot\text{sec}^{-1}$  での剪断粘度及び複素粘度の温度依存性を表したものである。図から剪断粘度において  $40^\circ\text{C}$  付近に粘度が増加する転移温度が示されていることが判る。この時の粘度の増加はおよそ 50 倍程度であり、良好な TR 流体となっていることが判る。またこの系では複素粘度も  $50^\circ\text{C}$  付近で約 10 倍の粘度増加を示す転

移があることが判る。但し剪断粘度の方が、複素粘度より大幅に増加量が多い。

今回の実験の結果から、親水性モノマーを対成分として適用した SCCBC を用いることにより、PE 微粒子を極性溶媒に微分散できるようになること、またその溶液は TR 流体としての機能を保持することが明らかとなった。

この SD-EI2 系に用いているイオメロンは血液中に注入して流れを X 線で観察できるようにする造影剤である。この機能により、SD-EI2 は X 線でその場観察をしながら、カテーテルなどで体内の所定の場所に注入することにより、体温で粘度が増加・ゲル化することで、血管を容易に塞栓できる機能を保有している。滋賀医科大学との共同研究で、SD-EI2 をウサギの腎動脈に対して注入することで容易に腎動脈を塞栓することが出来、またその効果が 1 週間以上持続することが判った。これは将来的に SD-EI2 系の TR 流体が、カテーテルを用いた低侵襲性肝臓癌治療法である肝動脈塞栓術に適用できる可能性を示唆するものである。

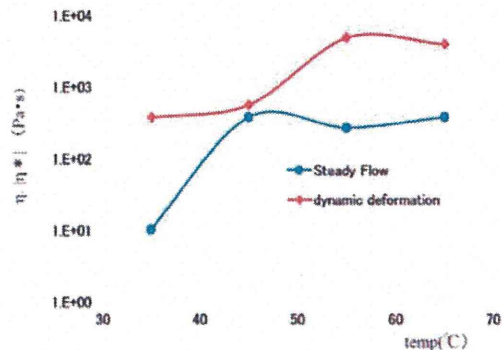


Fig.1 Temperature dependence of steady shear viscosity and complex viscosity of SD-EI2 at  $1\text{sec}^{-1}$  and  $1\text{rad}\cdot\text{sec}^{-1}$ .

4. 謝辞

本研究は、平成 26 年度厚生労働省日本医療研究開発機構研究費「革新的がん医療実用化研究事業」によるものである。

共同研究していただきました滋賀医科大学新田哲久講師に深く感謝いたします。

5. 参考文献

- 1) 大熊徹ら、電子情報通信学会技術研究報告, 113(167), 81-82 (2013).
- 2) Shigeru Yao, et. al., MATERIALS TRANSACTIONS, Advanced Materials Development and Integration of Novel
- 3) Shigeru Yao, et. al., Nihon Reorogi Gakkaishi(J. Soc. Rheol, Japan), 41(1), 7-12 (2013).

\* shyao@fukuoka-u.ac.jp

# GOLDEN ACADEMY

---

Tue/02/10

LIST D

Abstract ID: 20

## **Crystalline Supramolecular Interaction between Crystalline Polymer and Side Chain Crystalline Polymer and its Application**

Shigeru YAO, Toru OKUMA, Ai MAEDA, Ryoko NAKANO, Hiroshi SEKIGUCHI, Fukuoka University,  
Japan

---

We recently polymerized various side-chain crystalline block co-polymer (SCCBC), that was constructed of two monomers: a monomer with a long alkane side-chain (more than 10 carbon atoms) and another functional monomer such as solvent affinity. We also found that the SCCBC adsorbs on polyethylene (PE) surface very strongly. This was because PE crystal and the side-chain crystal of SCCBC are currently considered to form a quasi-crystalline structure by supramolecular interaction.

By using this function, we can modify surface property of polyethylene only dipping in or coating SCCBC solvent. We can also bond polyethylene very strongly. Addition, we found that the SCCBC could act as a good dispersant for a concentrated polyethylene particle dispersion system. We also found that the viscosity of this dispersion is changed to be very high at high temperature and this phenomenon is reversible. This was because, the solvent-affinity block unit covers the particle and changes the particle surface so that it is more easily wet by the solvent. This quasi-crystalline structure also has a melting point, so upper the melting point, the modification effects had disappeared.

This new supramolecular interaction can be adapted to other crystalline polymer, such as tetrafluoroethylene (TFE). By using this interaction, we can change PTFE from hydrophobic to hydrophilic very easily.

According to this understanding, the solvent-affinity block unit covers the particle and changes the particle surface so that it is more easily wet by the solvent. This quasi-crystalline structure also has a melting point, so upper the melting point, the modification effects had disappeared.

This new supramolecular interaction can be adapted to other crystalline polymer, such as tetrafluoroethylene (TFE). By using this interaction, we can change Poly tetrafluoroethylene from hydrophobic to hydrophilic very easily.

Notes

---

## The Study of New Surface Modification Effect by Side Chain Crystalline Block Co-polymer

<sup>1</sup>R. Nakano, <sup>2</sup>F. Yamasaki, <sup>1</sup>H. Sekiguchi, <sup>1,2</sup>S. Yao

<sup>1</sup>Department of Chemical Engineering, Fukuoka University

<sup>2</sup>Graduate School of Chemical Engineering, Fukuoka University

<sup>1</sup>8-19-1, Nanakuma, Jonan-ku, Fukuoka 817-0180, Japan

<sup>1</sup>Phone: +81-92-871-6630; Email: [ryonakano@fukuoka-u.ac.jp](mailto:ryonakano@fukuoka-u.ac.jp)

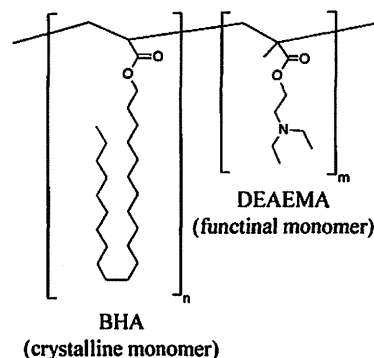
### Introduction

In a previous study<sup>1)</sup>, the Side Chain Crystalline Block Co-polymer (SCCBC); has the crystalline side chain and the effective side chain, was investigated as dispersion for Polyethylene (PE) particle suspension in solvent. This experiment yielded that the viscosity of suspension is changing repeatedly by change of environmental temperature. This phenomenon is inferred that according to the “Crystalline Supramolecular Interaction” as the crystalline alkane chain is adsorbed/desorbed at the PE surface. Nowadays, the surface modification of PE, is known as the kind of the wide use plastic, is selected plasma discharge method and so on<sup>2)</sup>. Although, this method has the negative possibility as the intensity of this film is may be decreased to the active point was generated forcibly by plasma discharge.

In this paper, we make a proposal the novel functionalization method of PE film by SCCBC and investigated the effect of functionalization.

### Results

Behenyl acrylate (BHA) and 2-ethylamino ethyl methacrylate (DEAEMA) were polymerized by living-radical polymerization method, at 378 K in oil-bath. The SCCBC was dissolved by butyl acetate (1wt%) and coated on a PE film surface by dip coating method. The results of the water contact angle test and tensile test has showed the effect of surface modification of PE. The surface modified and agglutinate sample was dropped in hot water (around 343 K) for 10 min. As the result, the adhesion site was peeling off easily, certainly, SCCBC-adhesion-SCCBC layer was removed from PE fsurface.



**Figure 1.** The schematic of Side Chain Crystalline Block Co-polymer

### References

- 1) S. Yao, S. Ichikawa, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **2011**, *39*, 181–182
- 2) K. Kato, et. al., *Prog. Polym. Sci.*, **2003**, *28*, 209–259



側鎖結晶性ブロック共重合体の示す結晶化超分子間力とそれを用いた機能性 TR 流体

### Crystalline Supramolecular Interaction of Side Chain Crystalline Block Co-polymer and The Functional TR Fluid.

(福岡大) ○ (正) 八尾 滋, (協) 大熊 徹, (協) 平川倖希, (協) 長谷部勇輔,  
(協) 金澤悠里, (協) 関口博史, (正) 中野涼子

Side-Chain Crystalline Block Co-Polymer (SCCBC), which is composed of a side-chain crystalline monomer unit with having long alkane side chain and a solvent compatibility functional monomer unit can be adsorbed to a polyethylene (PE) crystal through crystalline supramolecular interaction of the side chain crystalline units at low temperature. And at this time, the PE surface changed be solvent compatible. However, at high temperature, because the crystalline supramolecular interaction disappears, the PE surface returned to its original property. By using this function, concentrated PE particle dispersion will be a low viscous fluid at low temperature and changed to be a high viscous fluid or gel at high temperature. This phenomenon can be named as Thermal Rheological (TR) Fluid.

Keywords: Side Chain Crystalline Polymer, Crystalline Supramolecular Interaction, Thermal Rheological Fluid

#### 1. 緒言

ポリエチレン(Polyethylene:PE)などの高結晶性高分子は、耐溶剤性や表面の平滑性に優れているが、反面改質が非常に難しく、接着性に劣るという特性を併せ持つ材料である。従来これら素材の改質は、プラズマを照射するなどの手法で強制的に分子鎖を切断し、ラジカルなどを発生させ、それを足掛かりに極性置換基を導入する物理的な手法が一般的である。この手法は、しかしながら原理的に力学特性を損なうものであり薄膜への応用が難しく、また照射面のみの改質となるために、微粒子全表面や多孔膜内部までを万遍なく改質するのも、困難な手法である。さらに改質された表面を元に戻すことは不可能であり、廃棄・リサイクル性からも課題の多い手法である。

一方最近我々は、長鎖アルカン鎖の側鎖を持つモノマーと溶媒親和性などの機能を持つモノマーから合成したブロック共重合体が、長鎖ア

ルカン鎖側鎖で結晶化する側鎖結晶性ブロック共重合体(Side Chain Crystalline Block Co-polymer:SCCBC)となること、またこの SCCBC の側鎖結晶性部位が PE 表面と結晶化超分子間力により強固に吸着相互作用を示すことを見出した。この効果を利用することで、PE を、物理的な手法を用いることなく、また微粒子や多孔膜細孔内も、容易に種々な特性に改質することが出来る。

一方この結晶化超分子間力は高温領域において容易に消失することも明らかとなった。

従って、当該超分子間力を用いることにより、低温においては PE 表面を任意の物性に改質でき、昇温することで元の状態に戻すことが可能となる可逆的な改質方法を確立することができる。

我々はこの原理を用い、機能性部位に溶媒親和性のモノマーを用いた SCCBC を合成し、これを濃厚 PE 微粒子分散系に添加し、これらの粘弾性的性質の温度依存性や添加量依存性について研究を継続して行っている。今回はその基本物性と濃度依存性について紹介する。

#### 2. 実験系

Fig.1 には今回合成した SCCBC の一例を示す。また低温時での PE 結晶格子上への吸着と高温時での脱着の模式図を示す。結晶化超分子間力が

\*Shigeru Yao, Toru Okuma, Koki Hirakawa, Yusuke Hasebe, Yuri Kanazawa, Hiroshi Sekiguchi, and Ryoko Nakano, Department of Chemical Engineering, Fukuoka Univ.

8-19-1, Nanakuma, Jonan-ku, Fukuoka, 814-1180  
Tel: 092-871-6631 (6420)

E-mail: shyao@fukuoka-u.ac.jp

作用する温度領域において、長鎖アルカン鎖部位でPE表面と吸着し、また温度を上げることで、脱着すると考えられる。

粘弾性の評価に用いたPE微粒子は粒子径約7.4 $\mu$ mのCeridust®を主に用いた。これを30~50wt%、ジエチルフタレート(Diethyl phthalate)に分散したものを母液とし、個々に粒子濃度に対して0.5~5wt% SCCBCを添加したものを試料として調整した。なお、50wt%分散系に関しては、粘度が非常に高くなるために母液の調製が困難であったため、40wt%で調製し、SCCBCを添加し、低粘度化した分散系にPE微粒子を添加することにより、濃度を調整した。

### 3. 結果と考察

Fig.2には側鎖結晶性成分としてステアリルアクリレート(Stearyl acrylate:STA)を、溶媒親和性部位にnブチルアクリレート(n-butyl acrylate:NBA)を用いた、各々の部位の分子量が約5000と6000のSCCBCをPE粒子濃度の1wt%添加した系でのせん断速度1sec<sup>-1</sup>におけるせん断粘度の温度依存性を示す。図から明らかなように、SCCBCを添加することで低温領域で母液よりも2ケタ以上低粘度化し、温度上昇とともに粘度が母液程度まで増加することが判る。このように温度により本系は粘度を調整することができるため、新たな機能を持つ熱レオロジー流体(Thermal Rheological Fluid:TR Fluid)として、種々の分野への適用が見込めることが出来る。

一方でFig.3はSCCBCの濃度を変えた場合のせん断粘度の温度依存性を示したものである。濃度を高くすることにより、最も粘度の低くなる温度が高温側にずれていることが判る。また最終的に到達する粘度も、母液粘度よりわずかに減少していることが判る。

このように当該現象は溶液中でのSCCBCのミセル形成能や濃度を変数とした、複雑な現象であることが判る。

なお、SCCBCの溶媒親和性部位の構造を調整することにより、PE微粒子を水などの極性溶媒に分散することもでき、本系もTR流体となることが確認されている。この原理を応用した系は、現在肝臓がんの治療法である動脈塞栓術の塞栓材料としての機能が見込まれている。

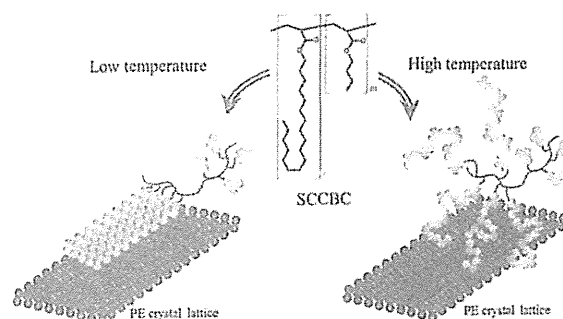


Fig.1 Schematic chemical structure of SCCBC and schematic diagrams of the adsorbed and desorbed states of SCCBC. left: at a temperature lower than the transition temperature, right: at a temperature higher than the transition temperature.

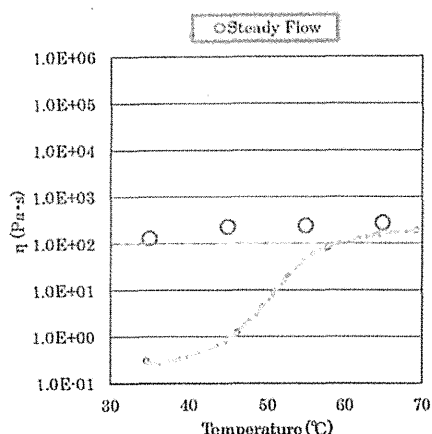


Fig.2 Temperature dependence of viscosity of 40wt% PE particle dispersion at shear rate = 1sec<sup>-1</sup>. The concentration of SCCBC = 1wt% of PE particle concentration. Open circles show the dependence of master solution and dotted line shows SCCBC added solution.

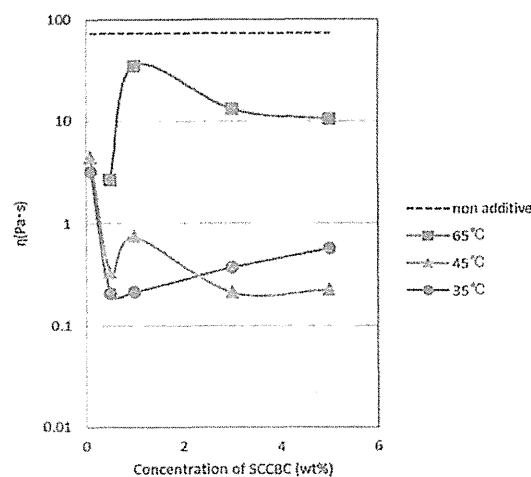


Fig.3 SCCBC Concentration and temperature dependence of 40wt% PE particle dispersion at shear rate = 1sec<sup>-1</sup>.

### 参考文献

- 1) Shigeru Yao, et. al., MAT. TRANS., 54(8), 1381-1384 (2013).

## 熱レオロジー流体特性のポリエチレン微粒子濃度依存性

福岡大院工<sup>1</sup>、福岡大工<sup>2</sup> ○長谷部勇輔<sup>1</sup>・大熊徹<sup>1</sup>・中野涼子<sup>2</sup>・関口博史<sup>2</sup>・八尾滋<sup>1,2</sup>Polyethylene particulate concentration dependence  
of the thermal rheological fluid propertiesYusuke HASEBE<sup>1</sup>, Toru OHKUMA<sup>1</sup>, Ryoko NAKANO<sup>2</sup>, Hiroshi SEKIGUCHI<sup>2</sup>, Shigeru YAO<sup>1,2</sup> (<sup>1</sup>Graduation School of Chemical Engineering, Fukuoka University, <sup>2</sup>Faculty of Engineering Fukuoka University)

**ABSTRACT:** Recently, we have found a block co-polymer consisted with long alkane side chain units and functional (such as the solvent affinity) units would be a side chain crystalline block copolymer (SCCBC). This shows the interaction of crystalline supramolecular between polyethylene. And the concentrated PE particle dispersion with small amount of SCCBC (~1wt%) shows very low viscosity at low temperature and solidity at high temperature. In this time, we investigated polyethylene particle concentration dependence of the function of Thermal Rheological Fluid.

## 緒言

側鎖に長鎖アルカン鎖を持つ部位と溶媒親和性などの機能性を示す部位から重合したブロック共重合体は、長鎖アルカン鎖部位で結晶化を起こす側鎖結晶性ブロック共重合体 (Side Chain Crystalline Block Co-polymer : SCCBC) となる。これまでの研究により<sup>1)~6)</sup>、この SCCBC の結晶化部分がポリエチレン (Polyethylene : PE) と良好な吸着性能 (結晶化超分子間力) を示し、PE 表面の特性を親溶媒性や極性などの任意の表面に改質できることが明らかとなっている。またこの結晶化超分子間力は、SCCBC の長鎖アルカン鎖部位と PE の表面分子が疑似結晶を形成することにより生じており、昇温などにより融解し完全に SCCBC が PE 表面から完全に脱離することも明らかとなっている。

我々はこれまで側鎖結晶性部位にステアaryl アクリレート (Stearyl acrylate : STA) を用いた SCCBC において、有機溶媒系 PE 微粒子濃厚分散系 (original) に SCCBC を PE 微粒子濃度に対してわずか 1wt% 程度添加することにより、当該微粒子分散系の粘度が 1/100 以下までに低下する分散剤効果を示すことを見出した。またこの分散系は、昇温により粘度が未添加系と同等レベルまで増加・固化し、降温により再度粘度が低下する現象を可逆的に示す熱レオロジー流体 (Thermal Rheological Fluid : TR Fluid) となることを見出してきた。

他に STA より側鎖の炭素数が多いベヘニルアクリレート (Behenyl acrylate : BHA) で

も同様の効果を示すことを見出してきた。

今回我々は、側鎖結晶性部位に BHA を用いた SCCBC を PE 微粒子濃度に対して一定量添加し、PE 微粒子分散系の混合比率を変化させ TR 流体機能に関する検討を行ったので報告する。

## 実験

最初に SCCBC の重合はリビングラジカル法で用いて行った。側鎖結晶性成分である BHA から重合し、所定時間経過後、溶媒親和性成分としてノルマルブチルアクリレート (n-Butyl acrylate : n-BA) を添加する逐次添加法で行った。開始剤として Bloc Builder<sup>®</sup> (Arkema 社製) 用い、重合温度は 110°C とした。

次に PE 微粒子分散系の作成に際しては、PE 微粒子に Ceridust<sup>®</sup>3620 を用い、溶媒にはジエチルフタレート (Diethyl phthalate: DEP) を用いた。PE 微粒子分散系の混合比率は各々 PE:DEP=30:70 (wt%)、40:60 (wt%)、50:50 (wt%) とした。また SCCBC は PE 粒子濃度に対して

Table1 Molecular weight of each units and polydispersity of the SCCBCS.

Mw (BHA)	Mw (nBA)	Mw/Mn
~6,000	~7,000	1.25

1wt% 添加した。重合した SCCBC の分子量・分子量分布を Table 1 に示す。

作成した極性溶媒系 PE 微粒子分散系は、レオメータ (Rheosol-G2000) を用い、粘度および複素粘度のせん断速度および角周波数依存性の温度変化を調べた。

## 結果と考察

Fig.1 には混合比率 50:50(wt%) でのせん断速度の温度変化を示す。

Fig.1 は 35°C と 85°C の粘度を比べてみると 1/10 程度粘度が低下していることがわかる。また温度が 45°C、55°C では 1/100 程度粘度低下が起きている。その後温度が上昇するにつれて粘度も増加している。Original は粘度が高いため用いたレオメータでは測定すること

ができなかったが 75°C、85°Cでは Original と同程度になっているものと予想される。

Fig.2(a), (b), (c)は混合比率 30:70 (wt%)、40:60 (wt%)、50:50(wt%)でのせん断速度  $0.01\text{sec}^{-1}$  および角周波数  $0.01\text{rad}\cdot\text{sec}^{-1}$  におけるせん断粘度および複素粘度の温度依存性を示したものである。せん断粘度において(a)では 55°Cで極小値をとり、粘度低下がみられる。その後粘度増加が起こっている。(b)では温度が上昇するにつれて粘度も増加している。また 70°C付近を境に粘度が急激に変化していることがわかる。次に(c)については(a)と同様な傾向を示している。複素粘度については(a)はせん断速度と同様に極小値があり、70°C過ぎに転移温度があり粘度増加が起きている。(b)は 45°Cで極小値をとる。(c)はせん断速度と同様に 55°Cで極小値をとり 70°Cを過ぎたあたりから急激な粘度変化が起こり転移温度を発現している。

これら SCCBC を添加した PE 粒子分散系の粘度の温度依存性が極小値をとる要因としては、SCCBC が PE 粒子分散系中において、溶液内に孤立して存在するのに要するポテンシャルと、PE 粒子に吸着することによる安定化、あるいは系中にミセルなどの集合体を形成する場合の安定化の地理愛が温度に依存しており、極小値をとる温度では PE 表面への吸着が最も安定化するためであると考えられる。一方で結晶化超分子間力消失する温度以上では PE 微粒子表面は元の状態に戻るため、粘度が大きく増加すると考えられる。

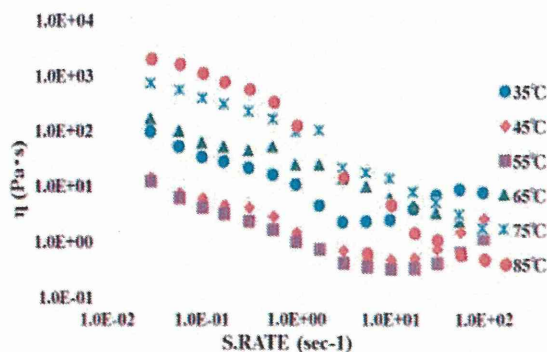


Fig.1 Temperature and shear rate dependence of viscosity of 1wt% SCCBC PE particle dispersion mixing ratio 50:50 (wt%).

#### 参考文献

- 1) 大熊徹ら、電子情報通信学会技術研究報告,113(167), 81-82 (2013).
- 2) Shigeru Yao, et. al., MATERIALS TRANSACTIONS, Advanced Materials Development and Integration of Novel Structured Metallic and Inorganic Materials, 54(8), 1381-1384 (2013).
- 3) Shigeru Yao, et. al., Nihon Reoroji Gakkaishi(J. Soc. Rheol, Japan), 41(1), 7-12 (2013).
- 4) Shigeru Yao, et.al., Nihon Reoroji Gakkaishi(J. Soc. Rheol, Japan), 40(5), 253-256 (2012).
- 5) 市川賢ら、日本レオロジー学会誌, 40(1), 37-40 (2012).
- 6) Shigeru Yao, et.al., Nihon Reoroji Gakkaishi(J. Soc. Rheol, Japan), 39(4), 181-182 (2011).

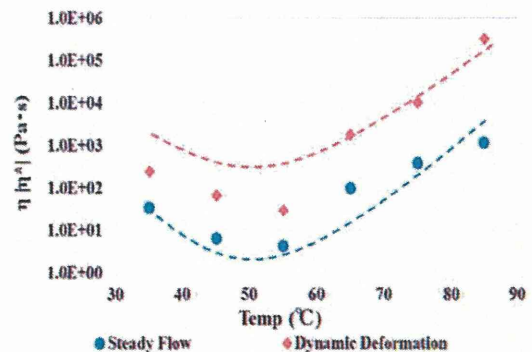
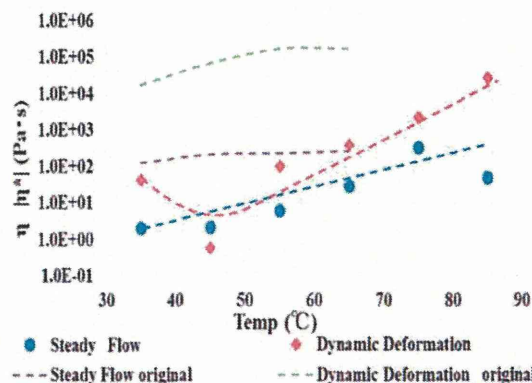
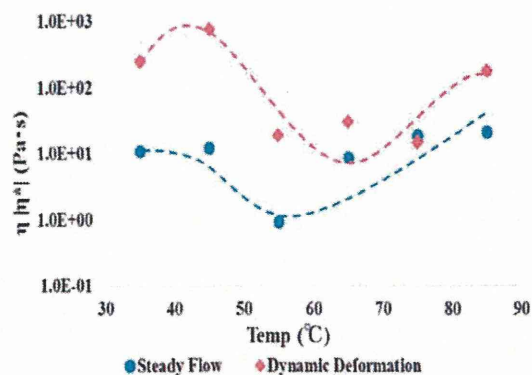


Fig.2 Temperature dependence of viscosity and complex viscosity at  $0.01\text{sec}^{-1}$  shear rate and  $0.01\text{rad}\cdot\text{sec}^{-1}$  frequency.

(a) : Mixing ratio 30:70(wt%), (b) : Mixing ratio 40:60 (wt%), (c) : Mixing ratio 50:50 (wt%).