

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

<sup>1</sup>福岡大院工、<sup>2</sup>福岡大工 ○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>

Composition and molecular weight dependence of the side chain crystalline polymer that affect the TR fluid function

○T.Okuma<sup>1</sup>, R.Nakano<sup>2</sup>, H.Sekiguchi<sup>2</sup> and S.Yao<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Chemical Engineering, Fukuoka University, <sup>2</sup>Dep. Chem. Eng. Fukuoka Univ., Fukuoka 814-0180, Japan

**ABSTRACT:** The side chain crystalline block co-polymer (SCCBC) we had polymerized has a temperature dependent adsorption-desorption function to polyethylene surface. And the polyethylene particle dispersion with this SCCBC shows dramatically dispersant and thermal rheological function. In this time, we investigated the TR Fluid property dependence of composition and molecular weight of the SCCBC.

1. 緒言

側鎖に長いアルカン鎖(炭素連鎖で10程度以上)を有する側鎖結晶性ブロックと溶媒親和性を持つブロックからなる側鎖結晶性ブロック共重合体(Side Chain Crystalline Block Copolymer : SCCBC)はポリエチレン(Polyethylene : PE)表面に対し、非常に強い吸着性の結晶化超分子間力を示す。またこの結晶化超分子間力は、SCCBCとPEとが形成する擬結晶によるものであり、昇温により簡単に消失できる可逆的な超分子間力である。このSCCBCをPE微粒子濃厚分散系に添加した流体はこのPE-SCCBC間の特異的な結晶性超分子間力により、Fig.1で示すように高温で固体ゲル化し、低温で低粘度流体となる。この挙動は可逆的であり、我々はこの流体を熱レオロジー流体(Thermal Rheological fluid : TR 流体)と称している。

Fig.2にはSCCBC添加前・後のPE微粒子の走査型電子顕微鏡(SEM)画像を示す。Fig.2(b)よりSCCBCがPE粒子表面に吸着し、PE表面

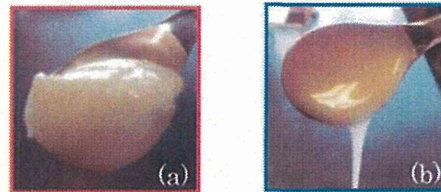


Fig.1 Images of TR fluid. (a) :70°C, (b) : 30°C.

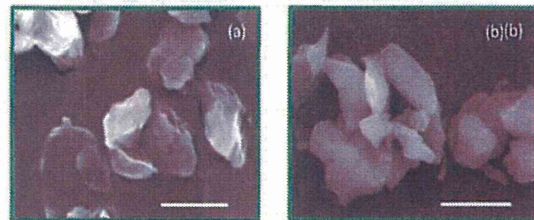


Fig.2 SEM images of PE particles. (a) : particles without SCCBC, (b) : particles with SCCBC. Scale bar is 10µm.

が滑らかになっていることがわかる。

今回はTR流体機能におけるSCCBCの組成・分子量について検討したので報告する。

2. 実験

SCCBCは側鎖結晶性ブロックとしてステアarylアクリレート(Stearyl acrylate : STA)、溶媒親和性ブロックとしてノルマルブチルアクリレート(n-butyl acrylate : nBA)を用い、リビングラジカル重合(NMP)で合成した。Table.1に今回用いたSCCBCの名称、重量平均分子量を示す。TR流体は分散粒子(PE微粒子 : Ceridust®3620…平均粒子径7.4µm)、分散溶媒(フタル酸ジエチル)を粒子 : 溶媒=4 : 6(wt単位)の混合比で混合、作製し、3種類のSCCBCを分散粒子重量の0.5, 1, 3wt%をそれぞれ添加して作成した。試料はコーンプレート型レオメータ (Rheosol-G2000W)による粘弾性測定(定常流粘度測定 :

せん断速度0.02~100(sec-1)、複素粘度測定：周波数0.03~30(rad/sec)、測定温度35~65°C)を行い、粘度の温度依存性、せん断速度・周波数依存性の検討を行った。

Table.1 Molecular weight of each unit of the SCCBC

SCCBC	Mw (STA units)	Mw (nBA units)
N1239	~3,000	~9,000
N1156	~5,000	~6,000
N1293	~9,000	~3,000

### 3. 結果・考察

Fig.3 には 35°Cにおける定常流粘性測定による各 TR 流体(SCCBC 濃度 0.5wt%)と SCCBC 無添加 PE 微粒子分散系の粘度のせん断速度依存性を示す。N1239、N1156 の SCCBC は分散効果を発揮し、N1293 は効果が現れないことがわかる。これは N1239 の側鎖結晶性部位(STA)の分子量が高く、低濃度でもミセル形成能が高くなるために、PE 粒子表面に吸着する SCCBC の量が少なくなっていること、また SCCBC の溶媒親和性部位(nBA)の分子量が小さいために PE 粒子と溶媒との親和力が小さいことが合っているためであると考えられる。一方 N1156 の方が N1239 よりも粘度が低くなっているが、これは側鎖結晶性部位の分子量が N1156 の方が多いため、PE 粒子への吸着能が高く、表面を修飾する SCCBC の量が多いためであると考えられる。

Fig.4 には 65°Cにおける定常流粘性測定による各 TR 流体(SCCBC 濃度 1wt%)と SCCBC 無添加 PE 微粒子分散系のせん断粘度のせん断速度依存性を示す。図から明らかなように、SCCBC の種類によらず、せん断粘度のせん断速度依存性は SCCBC 無添加の系とほぼ同等の依存性を示すことがわかる。この結果より SCCBC の種類によらず、高温で SCCBC が PE 粒子表面から離脱した時は、同様の TR 効果が発現することがわかった。

この TR 流体は血管塞栓材料などのバイオ分野からエンジニアリング分野まで幅広い利用が見込まれている。また SCCBC が発現する

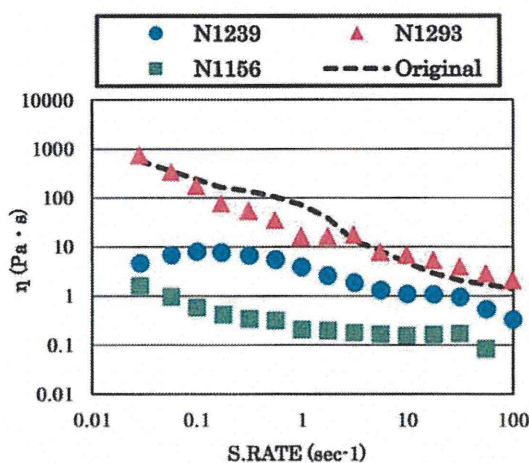


Fig.3 Shear rate dependence of viscosity of original and SCCBC (N1239, N1156, N1293) added PE particle dispersion. (35°C, concentration of SCCBC is 0.5wt%)

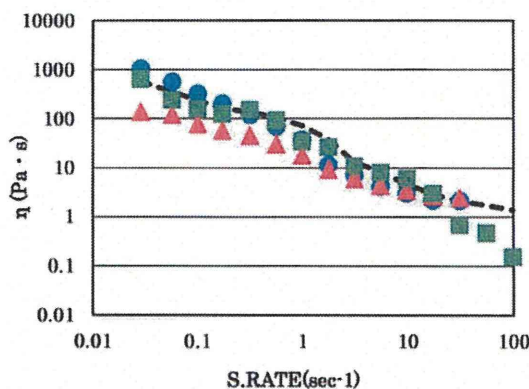


Fig.4 Shear rate dependence of viscosity of original and SCCBC (N1239, N1156, N1293) added PE particle dispersion. (65°C, concentration of SCCBC is 1wt%)

結晶化超分子間力を用いることで、新たな結晶性高分子の表面改質法の開発、自己で温度を感知し物性調節することができる知的材料の創製が可能であると考えている。

### 参考文献

- [1] S.Yao, T,Ohkuma, et al. Materials Transactions Vol.54 No.08, 1381-1384 (2013)
- [2] S.Yao, H.Sekiguchi et al. Nihon Reoroji Gakkaishi (J. Soc. Rheol, Japan), 41(1), 7-12 (2013)
- [3] T. Ohkuma, S. Yao, et al. IEICE Technical Report. 113(167), 81-82(2013)
- [4] S.Yao, et al. Nihon Reoroji Gakkaishi, 40,253(2012)

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

福岡大院工<sup>1</sup>、福岡大工<sup>2</sup> ○金澤悠里<sup>2</sup>・大熊徹<sup>1</sup>・長谷部勇輔<sup>1</sup>・平川倅希<sup>1</sup>・中野涼子<sup>2</sup>  
関口博史<sup>2</sup>・八尾滋<sup>1,2</sup>

Viscoelastic Properties of TR Fluids Constructed with Various Spherical Polyethylene Particles.

<sup>○</sup>Kanazawa Yuri<sup>2</sup>, Ohkuma Toru<sup>1</sup>, Hasebe Yusuke<sup>1</sup>, Hirakawa Kouki<sup>1</sup>, Nakano Ryoko<sup>2</sup>, Sekiguchi Hiroshi<sup>2</sup>, Yao Shigeru<sup>1,2</sup> (<sup>1</sup>Graduation School of Chemical Engineering, Fukuoka University, <sup>2</sup>Dep. Chem. Eng. Fukuoka Univ.,

ABSTRACT: Recently we found that concentrated polyethylene particle dispersion with a small amount of side chain crystalline block co-polymer becomes a Thermal Rheological Fluid. In this time, we investigated polyethylene particle species dependence of this Thermal Rheological Fluid Function with using various spherical polyethylene particles.

1. はじめに

側鎖に長いアルカン鎖を有する側鎖結晶性部位と溶媒親和性部位からなる側鎖結晶性ブロック共重合体(Side Chain Crystalline Block Co-Polymer : SCCBC)は、結晶性側鎖部位でポリエチレン(Polyethylene : PE)表面に対し、非常に強い結晶化超分子間力を発揮する。そのため、PE 表面は溶媒親和性に改質され、非常に濡れやすい性質へと変性される。一方で温度が上昇すると、PE-SCCBC 間の結晶化超分子間力が消失するため、PE の表面は元の非改質の状態に戻る。その特異的な超分子間力の結果として、濃厚 PE 微粒子分散系に SCCBC を添加した系は、低温では低粘度流体となり、高温で粘度増加(ゲル化・固化)する。この流体の挙動は、熱レオロジー流体(Thermal Rheological fluid : TR

流体)と称することが出来る。Fig.1 には TR 流体効果の発現メカニズムとその典型的な流体の様子を示す。図中、SCCBC の PE 吸着部位を青のラインで、溶媒親和性部位を赤のラインで示す。低温では SCCBC が PE 表面に吸着することで、粒子表面を親溶媒化するために、粒子表面が溶媒に濡れやすくなり、また個々に分散するために低粘度流体化する。一方温度が上昇すると、結晶化超分子間力が消失するために SCCBC が PE 表面から脱離し、粒子同士が凝集することで系が高粘度化する。図中の写真からも温度によるこの粘度変化が分かる。

このように TR 流体機構は、SCCBC と PE 表面の結晶との結晶化超分子間力に著しく依存する。またこの力は PE の結晶性あるいは結晶化度にも影響を受けると考えることが出来る。さらについて最近の研究から、SCCBC 自体のミセル形成能と溶液中での安定性および PE 表面に吸着することによる安定性などが複雑に入り混じっていることが判っている。今回我々は元の分子種が異なる球状の PE 微粒子を使用し、その違いによる TR 流体機能への影響を調べたので報告する。

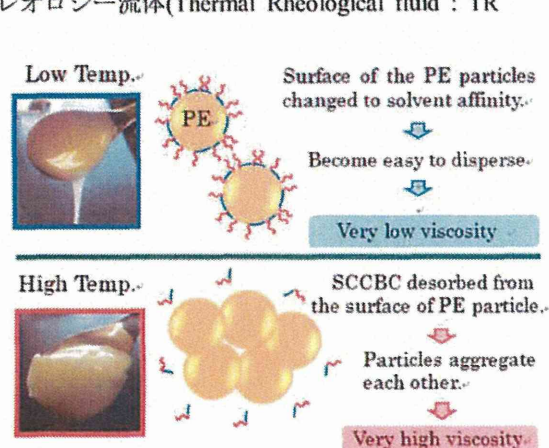


Fig.1 The mechanism of the TR Fluid effect

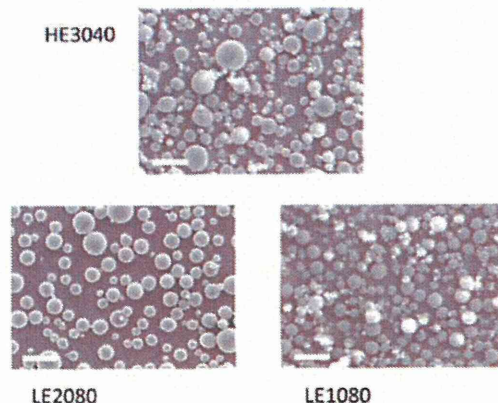


Fig.2 SEM images of PE particles. Scale bar means 20µm.

## 2. 実験方法

今回分散粒子としては住友精化製の高密度 PE 微粒子 HE-3040(平均粒子径 11 $\mu$ m)、低密度 PE 微粒子 LE-2080(平均粒子径 11 $\mu$ m)、および低密度 PE 微粒子 LE-1080(平均粒子径 6 $\mu$ m)を用いた。Fig.2 にこれらの SEM 画像を示す。図からこれらが良好な真球状の微粒子であることが判る。これら各微粒子の分散系の分散溶媒としてはフタル酸ジエチルを用い、各 PE 微粒子:溶媒=4:6(wt 単位)の混合比で濃厚微粒子分散系を作成した。これらの系に SCCBC を分散粒子重量の 1wt%を加え、よくなじんだものを試料とした。今回用いた SCCBC は側鎖結晶性部位としてステアリルアクリレート(STA)、溶媒親和性部位としてノルマルブチルアクリレート(nBA)を用い、リビングラジカル重合(NMP法)で合成したものであり、全体のは重量平均分子量 Mw は約 11,000、STA 部位(Mw=約 5,000)、nBA 部位(Mw=約 6,000)である。粘弾性測定には Rheosol-2000 を用い、コンプレートで測定を行った。測定温度は 25~75 °C とした。

## 3. 結果と考察

Fig.3 にはせん断速度 1sec<sup>-1</sup>での定常流粘性測定における 3 種類の PE 微粒子を使用した TR 流体のせん断粘度の温度応答性を示す。高密度ポリエチレンからなる HE-3040 系の場合は 50°C 付近で最小値をとり、さらに 70°C から 80°C にかけて粘度が上昇する複雑なプロファイルを示す。これは以前の研究の系中の SCCBC の濃度が PE 粒子の表面積に対して濃厚であるときの挙動と類似しており、この粒子の表面積および表面状態では、常温では PE 表面に全ての SCCBC が吸着して安定化するのではなく、一部の SCCBC が吸着し粒子表面を親溶媒化し、残りは溶液中でミセルなどを形成していると考えられる。そして SCCBC のミセルが消失する 50°C 付近の温度において、SCCBC が粒子表面に対してまだ結晶化超分子間力を示す表面構造を高密度 PE 粒子が保持しているため、ミセル形成能を失った SCCBC が PE 粒子表面に常温時よりも多く吸着するために、PE 微粒子の溶媒親和性が高くなるために粘度が大きく低下したと考えることが出来る。そして

70°C 以上において、結晶化超分子間力の消失に伴う PE 微粒子の親溶媒性の消失によると考えられる。

一方、LE2080 系および LE1080 系の場合は温度の上昇と共に粘度が単調に増加するプロファイルを示す。これは、高温になるにしたがって順当に SCCBC と粒子表面との相互作用力が減少していることを示している。この時の転移温度は 40°C から 50°C 付近にあり、これは以前の異形 PE 微粒子を用いた実験結果と合致している。これらの系は粒子径がほぼ 2 倍程度異なるにもかかわらず、示す定常粘度の値がほぼ等しい。この結果は、微粒子が十分に溶媒親和性を示し、個別に分散している場合には、定常粘度は粒子の濃度だけに依存することを示している。但しこれらの系が示す最も低い定常粘度が HE-3040 と比較するとひと桁程度高いこと、また SCCBC のミセル形成能がなくなる温度でも極小値を示さず単調に増加していることなどから併せ考えると、低密度 PE と SCCBC との結晶化超分子間力は高密度 PE のそれと比較すると、小さいと考えられる。

TR 流体は多くの用途に適用が見込まれている新規素材である。今後さらなる基礎研究が必要である。

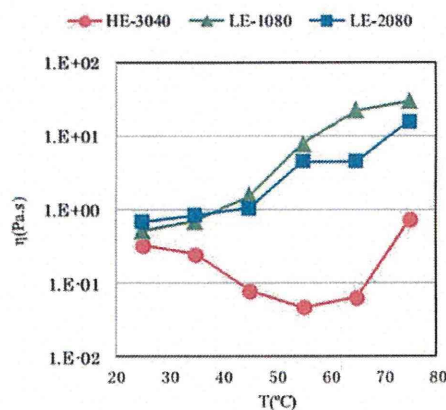


Fig.3 Temperature dependence of shear viscosity at 1sec<sup>-1</sup> of the three PE particle dispersion.

## 参考資料

- [1] T. Ohkuma, S. Yao, et al. IEICE Technical Report. 113(167), 81-82(2013)
- [2] S. Yao, T. Ohkuma, et al. Materials Transactions Vol.54 No.08, 1381-1384 (2013)
- [3] S. Yao, et al. Nihon Reoroji Gakkaishi, 41, 7(2013)
- [4] S. Yao, et al. Nihon Reoroji Gakkaishi, 40, 253(2012)

## 極性溶媒系 TR 流体の創製とその機能

(福岡大院工<sup>1</sup>、福岡大工<sup>2</sup>) ○平川倅希<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>

## Creation of Polar Solvent Type TR Fluid and its Function.

○K. Hirakawa<sup>1</sup>, T. Ohkuma<sup>1</sup>, R. Nakano<sup>2</sup>, H. Sekiguchi<sup>2</sup>, S. Yao<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Graduation School of Chemical Engineering, Fukuoka University,<sup>2</sup>Dep.Chem. Eng., 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 co-polymer (SCCBC). This SCCBC has an ability to adsorb onto polyethylene (PE) crystal. And the concentrated PE particle dispersion with small amount of SCCBC (~1wt %) shows very low viscosity at low temperature and solidity at high temperature. This phenomenon is reversible and the fluid is named as Thermal Rheological (TR) Fluid. In this time, we made a new SCCBC with using Di(ethylene glycol) ethyl ether acrylate (DEEA) as a functional monomer units. By using this monomer, we could disperse PE particle to polar solvent. And this dispersion system showed polar solvent type TR Fluid properties. In this time, we evaluated SCCBC's chemical structure dependence and PE particle species dependence of this polar solvent type TR 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 Block Co-polymer : SCCBC) となる。これまでの我々の研究により<sup>1)~4)</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 表面の特性を親溶媒性や極性に改質できることが明らかとなっている。またこの吸着特性は SCCBC の長鎖アルカン鎖部位と PE 結晶との疑似結晶化により生じているため、加温などにより疑似結晶の融点以上では完全に 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。

前回我々は、極性溶媒に適用できる SCCBC として、機能性部位に親水性の特性を持つジ(エチルグリコール)エチルエーテルアクリレート (Di(ethylene glycol) ethyl ether acrylate : DEEA) を用いた実験結果について報告した。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することを見出した。

極性溶媒系 TR 流体の応用として動脈塞栓術による肝癌の治療がある。動脈塞栓による体に負担の少ない治療法として注目を集めている。しかし、現在塞栓に使われているゼラチンスポンジは X 線透視下で確認できないため不十分な塞栓になるこ

とが多く、塞栓材料の選定が課題となっている。

我々は溶媒組成を調製した極性 TR 流体を塞栓剤として使用することにより X 線透視下で位置を確認しながら腎動脈を安全に塞栓できることを一昨年度滋賀医科大学との共同研究で確認した。今回我々は 2 種類の PE 微粒子と 2 種類の SCCBC を使用して極性 TR 流体を創製し、その機能を比較したので報告する。

## 実験

親水性を示す SCCBC は、機能性部位に DEEA を用いてリビングラジカル重合により合成した。側鎖結晶性部位モノマーは、アクリル酸ヘキサデシル (Hexadecyl Acrylate : HDA) およびステアaryl アクリレート (Stearyl Acrylate : STA) を用いた。重合された SCCBC の各成分の分子量および分子量分布は Table 1 に示すとおりである。

Table 1 Molecular weight of each units and polydispersity of SCCBC.

SCCBC	Mw (Crystalline units)	Mw (Functional units)	Mw/Mn
HDA-DEEA	~5000	~5000	1.4
STA-DEEA	~5000	~7000	1.3

PE 微粒子分散系の作成に際しては、PE 微粒子として Ceridust®3620 とフロービーズ HE-3040 を用いた。Fig.1 にそれぞれの SEM 画像を示す。

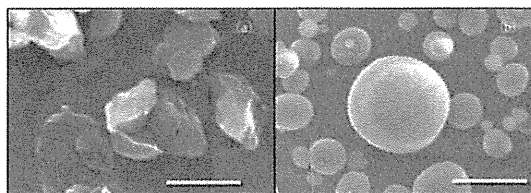


Fig.1 SEM imaging of (a) Ceridust®3620, and (b) Flow beads HE-3040.

分散系は、溶媒としてイオメロン (Iomeron : IM)、エタノール (Ethanol : EN) を用いた。IM は非イオン性ヨード造影剤である。混合比率は PE (Ceridust®3620) では PE:IM:EN=35:40:25 (wt%)、PE (フロービーズ HE-3040) では PE:IM:EN=35:40:25 (wt%)、40:40:20 (wt%) とした。また SCCBC は PE 粒子濃度に対して 2 wt% 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-2000) を用いて、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.2はPE(Ceridust®3620):IM:EN=35:40:25(wt%)でSTA-DEEA系のSCCBCを添加した際のせん断速度の温度変化を示す。35°Cから45°C付近にかけて急激な粘度上昇がみられる。体温付近でTR効果が発現することが重要な肝動脈塞栓術への応用を考えると望ましい結果である。

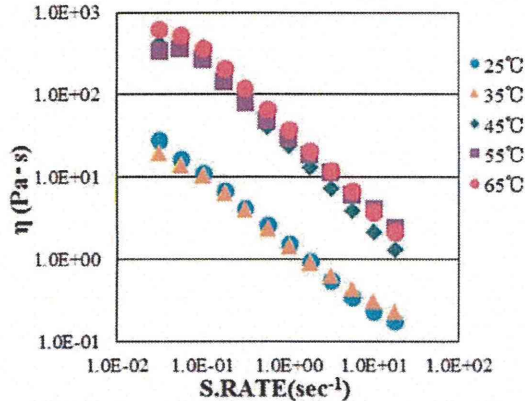


Fig.2 Temperature and shear rate dependence of viscosity of 2wt% SCCBC PE(Ceridust®3620) particle dispersion mixing ratio 35:40:25(wt%)

Fig.3はPE(フロービーズHE-3040):IM:EN=35:40:25(wt%)でSTA-DEEA系のSCCBCを添加した際のせん断速度の温度変化を示す。25°Cから45°Cまでの粘度はほぼ変化していないが、45°Cから55°C付近で急激な粘度低下が見られる。粒子径の異なるPEを使用したことでTR効果が発現しなかった。これは混合比に問題があると仮定し、新たな混合比の試料を作成した。

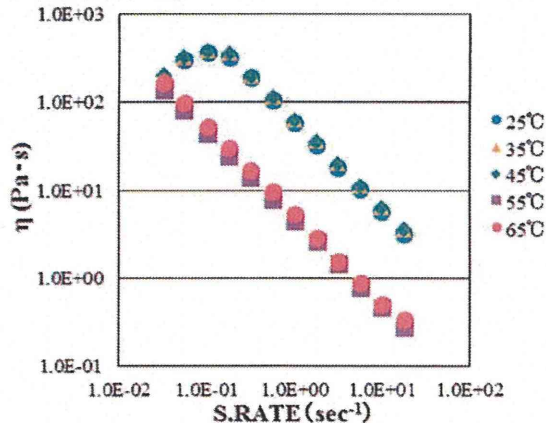


Fig.3 Temperature and shear rate dependence of viscosity of 2wt% SCCBC PE(Flow beads HE-3040) particle dispersion mixing ratio 35:40:25(wt%)

Fig.4はPE(フロービーズHE-3040):IM:EN=40:40:20(wt%)でSTA-DEEA系のSCCBCを添加した際のせん断速度の温度変化を示す。35°Cから45°C付近にかけて粘度上昇が見られ、さらに55°Cから65°Cにかけて上昇している。PE粒子濃度比を5wt%上げることによって、フロービーズHE-3040を使用した場合でも体温付近でTR効果が発現することが確認

できた。Fig.5は滋賀医科大学との共同研究で、試料PE(Ceridust®3620):IM:EN=35:40:25(wt%)にSTA-DEEA系のSCCBCを添加したものをウサギの腎動脈に対して注入した例である。図から明らかのように、容易に腎動脈を塞栓することができ、またその効果が1週間以上持続することが判る。これは将来的にこの系の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。

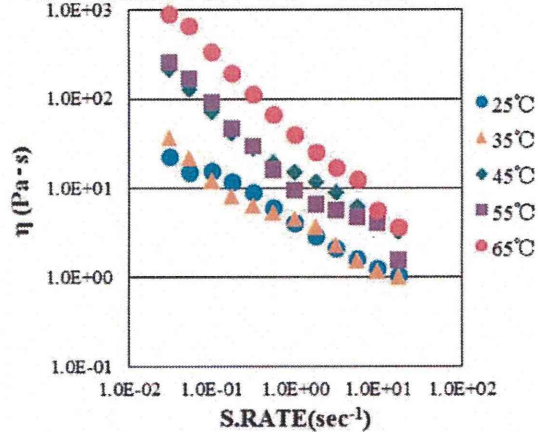


Fig.4 Temperature and shear rate dependence of viscosity of 2wt% SCCBC PE(Flow beads HE-3040) particle dispersion mixing ratio 40:40:20(wt%)

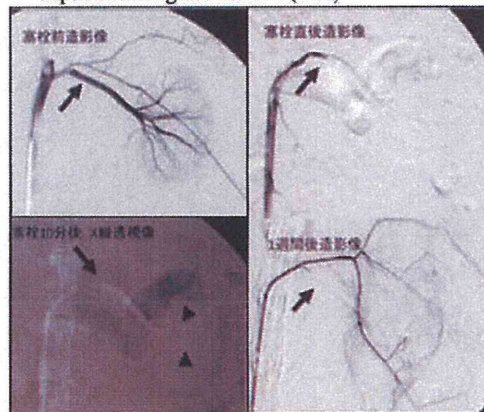


Fig.5 The application results for Transcatheter Arterial Embolization:TAE.

## 謝辞

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。

## 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 TRANSACTION S, Advanced Materials Development and Integration of Novel Structured Metallic and Inorganic Materials, 54(8), 1381-1384 (2013).
- 3) Shigeru Yao, et. al., Nihon Reorogi Gakkaishi(J. Soc. Rheol, Japan), 41(1), 7-12 (2013)
- 4) 市川賢ら、日本レオロジー学会誌, 40(1), 37-40 (2012).

TR 流体機能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>

### 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 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す結晶化超分子間力を持ち、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リルアクリレート (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。

その他に STA よりも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

重合したSCCBCの分子量・分子量分布をTable 1 に示す。重合はリビングラジカル法で用い、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℃とした。

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

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

PE微粒子分散系の作成に際しては、PE微粒子としては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 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。

### 結果と考察

Fig.1 には混合比率 40:60 (wt%)、50:50(wt%)でのせん断速度の温度変化を示す。(a)は 40:60(wt%)、(b)は 50:50(wt%)を表している。Fig.1(a)では 35℃~55℃では SCCBC が添加されていない original な分

#### Polyethylene particle concentration dependence of the function of Thermal Rheological Fluid

Yusuke 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, 8-19-1 Nanakuma, Jonan-ku Fukuoka 814-0180, Japan)

<sup>1</sup>Tel: +81-92-871-6631, E-mail: shyao@fukuoka-u.ac.jp

**Key Word:** Thermal Rheological Fluid / Long side chain / Living Polymerizations / Side Chain Crystalline Polymer / Block Co-polymer

**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 co-polymer (SCCBC). This SCCBC constructed by using Behenyl acrylate (BHA) as a long alkane side chain monomer has an ability to adsorb onto polyethylene (PE) crystal. And the concentrated PE particle dispersion with small amount of SCCBC (~1wt%) shows very low viscosity at low temperature and solidity at high temperature. This phenomenon is reversible and the fluid is named as Thermal Rheological (TR) Fluid. In this time, we investigated polyethylene particle concentration dependence of the function of Thermal Rheological Fluid

散系よりも2ケタ以上低下しており、SCCBCが良好な分散剤として機能していることが判る。

また65°Cから75°Cと温度が増加するに従い粘度の全体的な値が連続的に増加し、かつ低せん断速度側で降伏値が現れ、流動性が失われていっている。75°Cではほとんどoriginalと同等の粘度となり、85°Cでも変わらないことが判る。このように定常流粘度測定では良好なTR流体現象が現れている。一方Fig.1(b)は35°Cでの粘度は40:60(wt%)と開きがあるものの45°C以降の温度ではFig.1(a)と非常に近い値となっている。

Fig.2は混合比率40:60(wt%)、50:50(wt%)でのせん断速度0.01sec<sup>-1</sup>および角周波数0.01rad·sec<sup>-1</sup>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は40:60(wt%)では、単調に増加し、特に70°C付近での増加が著しい。一方50:50(wt%)では、55°C付近で極小値を示す。複素粘度において、40:60(wt%)では45°Cで極小値を取り、50:50(wt%)ではせん断粘度と同じく55°Cで極小値をとる。その後ともに70°Cを超えると粘度増加が起こり転移温度を発現している。このメカニズムは、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ことによる安定化などの複雑な平衡に依存していることを示唆している。

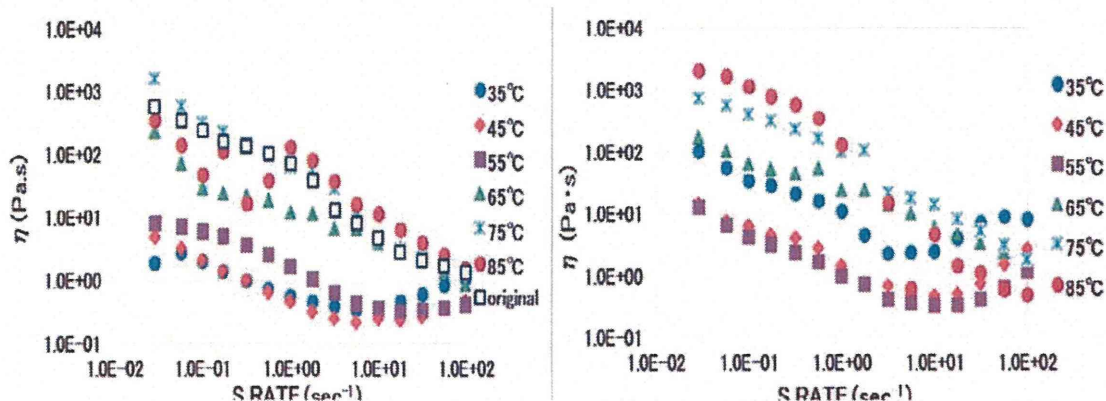


Fig.1 Temperature and shear rate dependence of viscosity of 1wt% SCCBC PE particle dispersion : (a) Mixing ratio 40:60(wt%) : (b) Mixing ratio 50:50 (wt%).

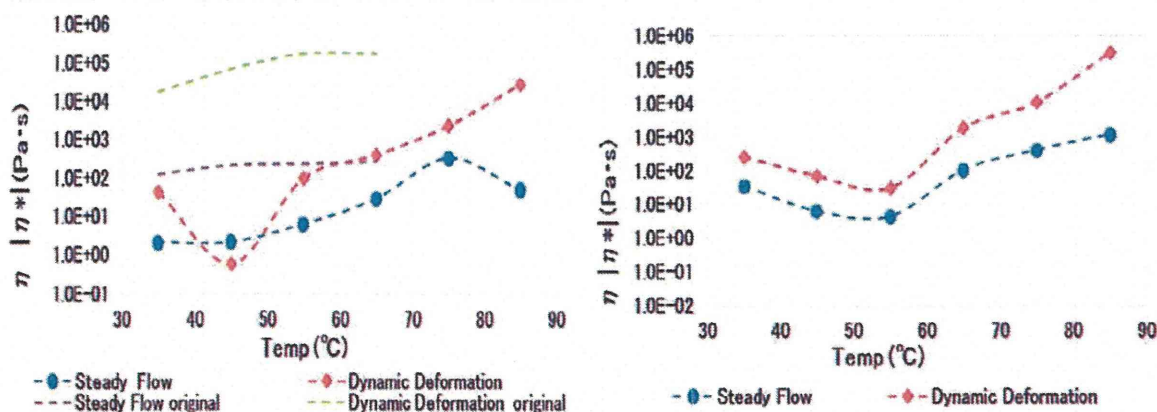


Fig.2 Temperature dependence of viscosity and complex viscosity at 0.01sec<sup>-1</sup> shear rate and 0.01 rad·sec<sup>-1</sup> frequency. (a) : Mixing ratio 40:60(wt%), (b) : Mixing ratio 50:50 (wt%).

#### 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).



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  
福岡大院工<sup>1</sup>、福岡大工<sup>2</sup> ○平川倅希<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>

### 【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 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) と結晶化超分子間力により良好な吸着性能を示し、PE 表面の特性を親溶媒性や極性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 結晶との疑似結晶化により生じているため、加温などにより疑似結晶の融点以上では完全に 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リルアクリレート (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。さらにこの分散系は、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。またこの転移温度が SCCBC の組成や濃度により、微妙に変化することも見出した。

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。この種の 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。

### 【実験】

親水性を示す SCCBC を合成するために、機能性部位に DEEA を用い、リビングラジカル重合で SCCBC の重合を行った。側鎖結晶性部位のモノマーとしては、アクリル酸ヘキサデシル (Hexadecyl acrylate: HDA) および STA を用いた。

重合された SCCBC の各成分の分子量および分子量分布は Table 1 に示すとおりである。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 2 に示す。この表中に記載している Iomeron は、血液造影剤である。

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せん断速度および角周波数依存性の温度変化を調べた。

**Functions of polar solvent type TR fluid with a side chain crystalline block copolymer having a hydrophilic unit.**

K. Hirakawa<sup>1</sup>, T. Ohkuma<sup>1</sup>, R. Nakano<sup>2</sup>, H. Sekiguchi<sup>2</sup>, S. Yao<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Graduation School of Chemical Engineering, Fukuoka University, <sup>2</sup>Faculty of Engineering Fukuoka University, 8-19-1 Nanakuma, Jonan-ku Fukuoka 814-0180, Japan)

<sup>1</sup>Tel: +81-92-871-6631, E-mail: shyao@fukuoka-u.ac.jp

**Key Word:** Thermal Rheological Fluid / Living Polymerizations / Side Chain Crystalline Block Co-polymer/Polar solvent/Crystalline Supramolecular Interaction

**Abstract:** In this time, we made a new Side Chain Crystalline Bloch Co-polymer (SCCBC) with using Di(ethylene glycol) ethyl ether acrylate (DEEA) as a functional monomer units. By using this monomer, we could disperse polyethylene particle to polar solvent and this dispersion system showed polar solvent type Thermal Rheological (TR) Fluid properties. We also investigated the artery embolization function of this TR fluid and found this fluid has an ability to become a good an arterial embolization material.

Table 1 Molecular weight of each units and polydispersity of SCCBC.

SCCBC	Mw (Crystalline units)	Mw (Functional units)	Mw/Mn
HDA-DEEA	~5000	~5000	1.4
STA-DEEA	~5000	~7000	1.3

Table 2 Measured samples. PE particle, solvent and SCCBC content.

Sample	PE particle	Solvent		SCCBC
		Water:40wt%	Ethanol:30wt%	
HD-WE1	30wt%	Water:40wt%	Ethanol:30wt%	HDA-DEEA:0.3wt%
HD-EG1	40wt%	Ethylene glycol:60wt%		HDA-DEEA:0.4wt%
SD-EI2	35wt%	Ethanol:25wt%	Iomeron:40wt%	STA-DEEA:0.7wt%

**[結果と考察]**

Fig.1 は試料HD-EG1 におけるせん断速度  $1\text{sec}^{-1}$  および角周波数  $1\text{rad}\cdot\text{sec}^{-1}$  でのせん断粘度および複素粘度の温度依存性を表したものである。図からせん断粘度において、およそ  $40^\circ\text{C}$  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 20 倍程度であり、TR 流体となっていることが判る。一方複素粘度に関しては、ほとんど増減がなく、一定であった。このせん断粘度でTR効果が発現し、複素粘度ではほとんど見られないという傾向は、HD-WE1 でも同様であった。これまでの有機溶媒系のTR流体機能は、定常粘度より複素粘度の方が顕著であったため、このような挙動は極性溶媒系に特徴的なものであると考えることが出来る。

Fig.2は試料SD-EI2におけるせん断速度  $1\text{sec}^{-1}$  および角周波数  $1\text{rad}\cdot\text{sec}^{-1}$  でのせん断粘度および複素粘度の温度依存性を表したものである。図からせん断粘度において  $40^\circ\text{C}$  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。但しせん断粘度の方が、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。Fig.3 は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した例である。図から明らかなように、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る。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。

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 Reorogi Gakkaishi(J. Soc. Rheol, Japan), 41(1), 7-12 (2013).
- 4) Shigeru Yao,et.al., Nihon Reorogi 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 Reorogi Gakkaishi(J. Soc. Rheol, Japan), 39(4), 181-182 (2011).

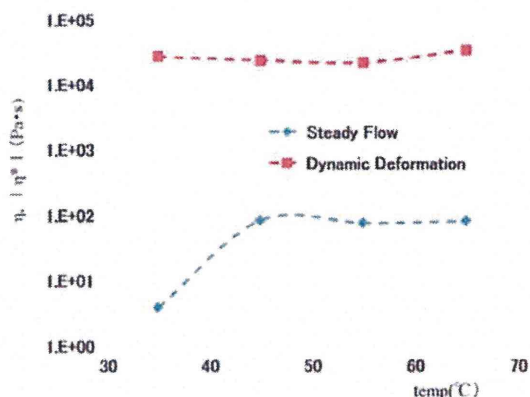


Fig.1 Temperature dependence of steady shear viscosity and complex viscosity of AD-EG1 at  $1\text{sec}^{-1}$   $1\text{rad}\cdot\text{sec}^{-1}$ .

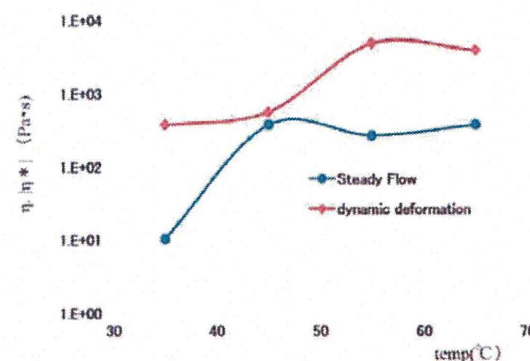


Fig.2 Temperature dependence of steady shear viscosity and complex viscosity of SD-EI2 at  $1\text{sec}^{-1}$   $1\text{rad}\cdot\text{sec}^{-1}$ .

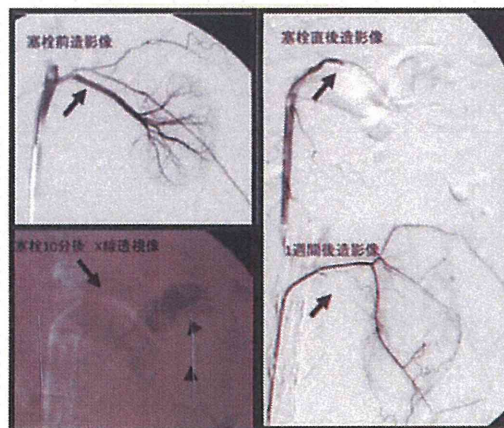


Fig.3 The application results for Transcatheter Arterial Embolization:TAE