

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

(福岡大院工¹、福岡大工²) ○大熊 徹¹・中野涼子²・関口博史²・八尾 滋^{1, 2}

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 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、可逆的に高温で固体ゲル化し、低温で低粘度流体となる。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.1 に TR 流体機能の発現メカニズムと典型的な TR 流体の様子を示す。図中の SCCBC の側鎖結晶性ブロック(PE との吸着部位)を青のライン、溶媒親和性ブロックを赤のラインで示す。低温では PE 表面に吸着・粒子表面を親溶媒化していた SCCBC が、高温では離脱することにより粒子の凝集・高粘度化する。また TR 流体の様子からも、実際の流体の粘度は著しく異なることがわかる。

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 表面が滑らかになっていることがわかる。

今回は TR 効果における SCCBC のミセル形成能・組成・分子量依存性について検討したので、報告する。

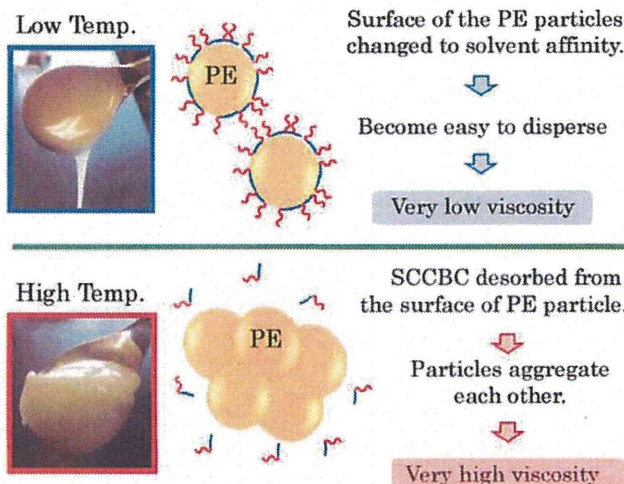


Fig.1 The mechanism of the TR fluid effect

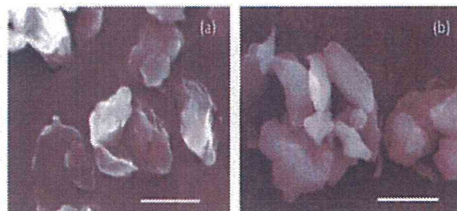


Fig.2 SEM images of PE particles. (a) : particles without SCCBC, (b) : particles with SCCBC. Scale bar is 10µm.

TR Fluid property dependence of micelle forming ability, composition and molecular weight of side chain crystalline block copolymer

Ohkuma Toru¹, Nakano Ryoko², Sekiguchi Hiroshi², Yao Shigeru^{1, 2} (1Grad. Sch. of Eng., Fukuoka Univ. 2Dep. of Chem. Eng., Fukuoka Univ. 8-19-1 Nanakuma, Jonan-ku Fukuoka 814-0180, Japan^{1, 2}, Tel: +81-92-871-6631(6420), Fax: +81-92-865-6031, E-mail: shyao@fukuoka-u.ac.jp)

Key Word: Block co-polymer / Side chain crystalline polymer / Dispersant / Polyethylene / Thermal Rheological fluid function / Crystalline Supramolecular Interaction

Abstract: The side chain crystalline block co-polymer (SCCBC) we had polymerized has a temperature dependent adsorption-desorption function. And the polyethylene particle dispersion with this SCCBC shows dramatically dispersant ability and Thermal Rheological fluid function. In this time, we investigated the TR Fluid property dependence of micelle forming ability, composition and molecular weight of the SCCBC.

実験

今回使用した SCCBC は側鎖結晶性ブロックとしてステアリルアクリレート (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 7.4 μ m)、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 $^{\circ}$ C) で行い、粘度の温度依存性・濃度依存性の検討を行った。

結果・考察

Fig.3 には 35 $^{\circ}$ 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 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 の側鎖結晶性部位の分子量が高いため、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 $^{\circ}$ 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 が発現する結晶化超分子間力を用いることで、新たな結晶性高分子表面改質法の開発、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)

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

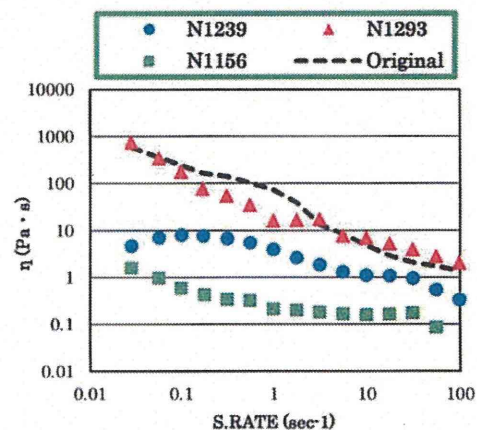


Fig.3 Shear rate dependence of viscosity of original and SCCBC (N1239, N1156, N1293) added PE particle dispersion. (35 $^{\circ}$ C, concentration of SCCBC is 0.5wt%)

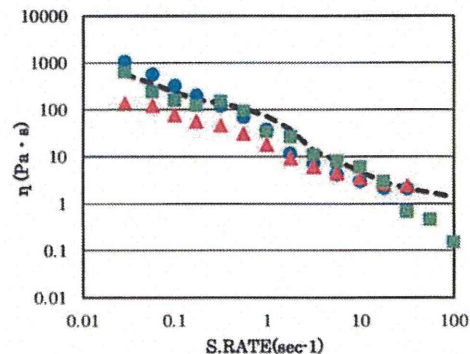


Fig.4 Shear rate dependence of viscosity of original and SCCBC (N1239, N1156, N1293) added PE particle dispersion. (65 $^{\circ}$ C, concentration of SCCBC is 1wt%)

TR 流体機能のポリエチレン微粒子種依存性

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

緒言

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)はポリエチレン(Polyethylene : PE)表面に対し、非常に強い結晶性超分子間力を発揮する。濃厚 PE 微粒子分散系に SCCBC を添加した系は、この PE-SCCBC 間の特異な結晶性超分子間力により、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。今回我々は密度の異なる 2 種類の 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。

実験

今回分散粒子として高密度 PE 微粒子 HE-3040(平均粒子径 11 μ m : 住友精化製)、低密度 PE 微粒子 LE-2080(平均粒子径 11 μ m : 住友精化製)を用いた。これらは両方とも良好な真球状の微粒子である。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

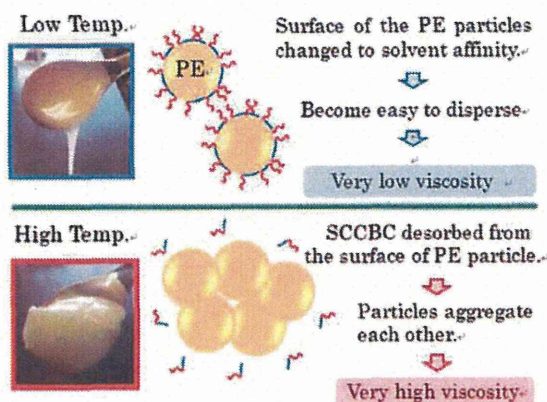


Fig.1 The mechanism of the TR Fluid effect

Polyethylene particle species dependence of Thermal Rheological Fluid Function

Kanazawa Yuri², Ohkuma Toru¹, Hasebe Yusuke¹, Hirakawa Kouki¹, Nakano Ryoko², Sekiguchi Hiroshi², Yao Shigeru^{1,2} (¹Graduation School of Chemical Engineering, Fukuoka University, ²Dep. Chem. Eng. Fukuoka Univ., 8-19-1 Nanakuma, Jonan-ku Fukuoka 814-0180, Japan¹ Tel: +81-92-871-6631(6420), Fax: +81-92-865-6031, E-mail: shyao@fukuoka-u.ac.jp)

Key Word: Crystalline Supramolecular Interaction/ Side chain crystalline polymer / Thermal Rheological Fluid / Particle Dispersion / Block Co-polymer/Polyethylene

Abstract: Recently we found that a 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 polyethylene particles.

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、コーンプレートで測定を行った。測定温度は 25~75 °C である

結果・考察

Fig.2(a)は 35°Cにおける SCCBC を添加した各系のせん断粘度のせん断速度依存性を示したものである。全体的に HE-3040 系の方の粘度が低い、両者はほぼ同じ粘度のせん断速度依存性を示し、低せん断速度側で降伏値を取るような形となる。このことから、35°Cにおいては高密度 PE でも低密度 PE でも SCCBC による分散剤効果にはそれ程差が無いと考えられる。

Fig.2(b)にはせん断速度 $\dot{\gamma} = 1 \text{ sec}^{-1}$ での定常流粘性測定における 2 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。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、SCCBC のミセルが消失する 50°C 付近の温度においても、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と考えられる。一方、LE2080 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。

TR 流体はバイオ、医療分野からエンジニアリング分野まで幅広く利用が見込まれている。この各種 PE 微粒子の違いによる温度応答性の SCCBC 濃度依存性はそれらの応用だけでなく、高分子の基礎科学分野に波及する重要な知見である。

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)

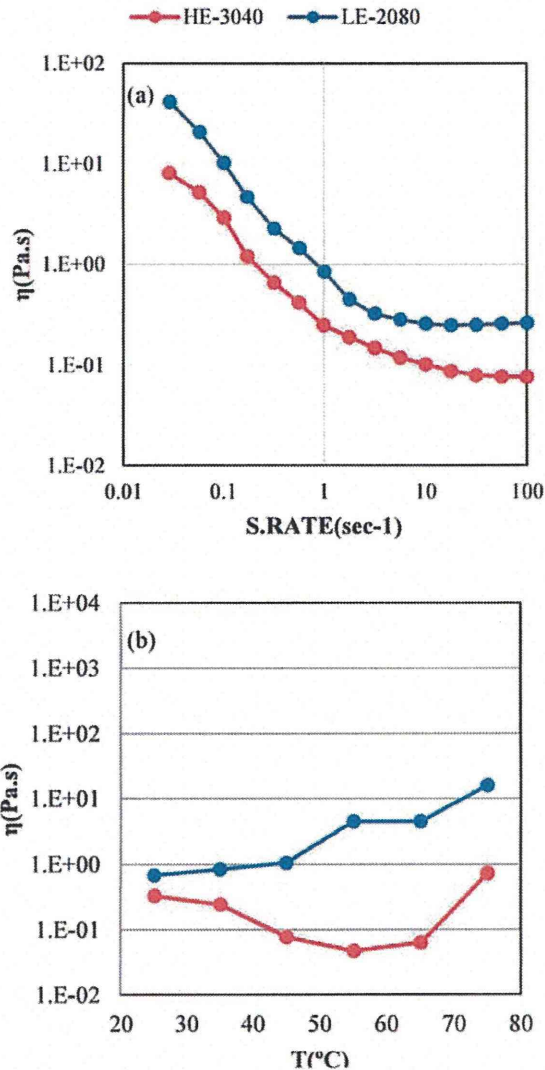


Fig.2 (a):Shear rate dependence of shear viscosity of the two PE particle dispersion. (b):Temperature dependence of shear viscosity of the two PE particle dispersion.

W123

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

(福岡大院工¹・福岡大工²) ○(正)八尾 滋*^{1,2}・(他)大熊 徹¹・(他)佐野祐介¹
(他)関口博史²・(正)中野涼子²

1. 緒言

ポリエチレン (PE) は最も汎用的に生産されている結晶性高分子である。またその高結晶性故に、高い耐溶剤性を示すことが知られている。他方、その特性故に、化学的な相互作用力を利用した表面改質が困難であることが知られている。現状 PE の表面特性を改質するためには、プラズマを照射するなどの物理的な手法で分子鎖を切断し、ラジカルを発生させるあるいは極正基を導入するなどの方策が取られている。しかしながらこれらの手法では、①力学特性が低下するために薄膜には適用できない、②多孔膜の細孔内部まで改質することが極めて困難である、③未修飾の状態に戻すことが出来ない、などの課題が指摘されてきた。

一方我々はごく最近、比較的長いアルカン鎖 (炭素数で 10 以上) の側鎖を持つ、側鎖結晶性高分子がこの側鎖部位で PE 結晶と、結晶化超分子間力 (Crystalline Supramolecular Interaction) を示し、強固に吸着することを見出した。またこの超分子間力は、昇温により速やかに解消される。この原理を利用すると、長鎖アルカン鎖による側鎖結晶性を示す部位と、親溶媒性などの機能を持つ部位からなる、側鎖結晶性ブロック共重合体 (Side Chain Block Co-Polymer: SCCBC) は PE 表面のみならず多孔膜の細孔内部までを容易に改質できるだけでなく、昇温により元の表面状態に戻すことが可能である。

今回の発表では、この結晶化超分子間力の機能発現メカニズムに関する解説と、それを利用した機能材料に関し、今後の展望も併せて概説する。

2. 結晶化超分子間力

2-1 側鎖結晶性ブロック共重合体

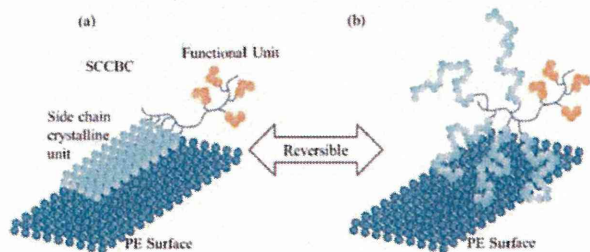
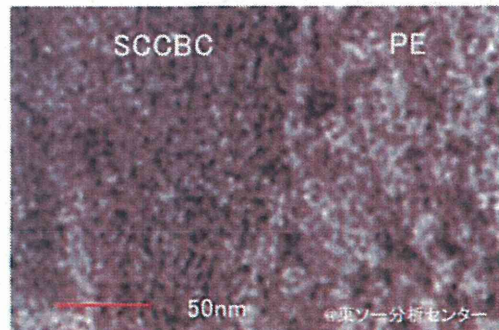
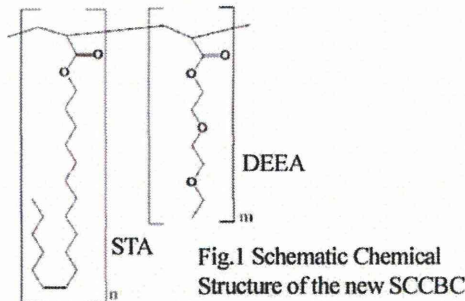
Fig. 1 に側鎖結晶性部位としてステアリルアクリレート (Stearyl Acrylate :STA) を用い、機能性 (この場合親水性機能) 部位にジエチレングリコールエチルエーテルアクリレート (Di (ethylene glycol) ethyl ether acrylate : DEEA) を用いた側鎖結晶性ブロック共重合体の構造の一例を示す。重合はリビングラジカル重合で、モノマーを逐次添加することでブロック化を行った。

2-2 界面状態観察

Fig. 2 は PE 基板上に SCCBC の酢酸ブチル溶液をキャスト製膜した時の、PE と SCCBC の界面の TEM 写真である。通常異なる高分子の接触界面には無定形層が形成され、染色によりはっきりとした界面が観察されるが、この図には明確な境界を観察することができず、接着性が極めて良好であることが判る。

2-3 吸着・脱着スキーム

Fig. 3 は低温で PE と SCCBC 間に結晶化超分子間力が働いて吸着している様子と、高温でその相互作用力が失われ、脱着するメカニズムを表したスキーム図である。低温状態において、側鎖結晶性部位のアルカン鎖は重合されることにより、より強固に配列構造が誘起され、ポリエチレンと類似の結晶構造を構成すると考えられる。その為、この側鎖結晶性部位は PE 結晶表面と疑似結晶化を起こす、強い相互作用を示すと考えられる。これが結晶化超分子間力の相互作用力発現因子と考えることが出来る。この疑似結晶は融点を保有しているため、融点という転移温度以上では疑似結晶が



溶解し、相互の吸着力が消失し、PE 表面は元の状態に戻る。

この結晶化超分子間力を分子動力学により検証した結果を Fig. 4 に示す。t=0 で PE 表面から離れた位置にあった側鎖結晶性高分子は、わずか 100ps の中には PE 表面に急激に近づくようになり、1ns で完全に表面に吸着する。(d) はこの状態での俯瞰図であるが、Fig. 3 で想定したのとはほぼ同じ状態で吸着していることが判る。このように、SCCBC は PE 表面を化学的な相互作用力で改質することが出来、また高温では元の状態に戻すことが出来る。

2-4 吸着力評価

Fig. 5 は、エポキシ樹脂を用いてその吸着力を評価した結果である。Fig. 5(a) は変性をしていない PE フィルムをエポキシ樹脂で接着したものを引き伸ばした結果であり、図から全く接着力がないことがわかる。一方 Fig. 5(b) は SCCBC の機能性部位に 3 級アミン構造を持つモノマーを適用し、PE フィルムの表面を改質した後にエポキシ樹脂で接着した試料を引張った結果である。図から接着部はほとんど変形せず、PE フィルムのみが大きく伸びていることがわかる。この結果は、今回見出された結晶化超分子間力が極めて強い相互作用力であることを示している。従来非極性分子間にはごく弱いファンデルワールス力が働いているとされており、接着などの用途には不適格であるとされてきた。しかしながら今回の結果は、規則正しい配列を起こす結晶化を伴う当該超分子間力は、極めて強い吸着力を持ちことを示している。

3. 用途展開

PE 微粒子分散系は、PE 微粒子同士が凝集構造を形成するために、高濃度になるとほとんど流動性を示さなくなることが知られている。また PE 表面と相互作用力をもって吸着し、凝集構造を解消できる分散剤も存在していなかった。我々はこのような濃厚 PE 微粒子分散系に SCCBC を粒子濃度の約 0.5~1.0wt% 添加することにより、粘度を 1/100 以下にまで低減できることを見出している。またこの分散系を高温状態に移行すると、粘度が再び非添加系までに増加し、降温により再び低粘度液体化する、所謂熱レオロジー流体 (Thermal Rheological Fluid: TR Fluid) となることを見出した。Fig. 6 は粒径 7.4 μm の PE 微粒子の 40wt% ジエチルフタレート分散系に、粒子濃度の 1wt% の SCCBC を加えた時の複素粘度の温度依存性を示したものである。図から明らかなように、この系では 50 $^{\circ}\text{C}$ 付近に転移温度が存在し、複素粘度が 3 ケタ以上も急激に変化することが判る。この粘度が転移する温度は、SCCBC の化学構造や分子組成・分子量、あるいは PE 微粒子濃度などにより、調整することが出来る。現在この機能を利用し、肝臓癌治療に適用される動脈塞栓術に利用できないかの検討が行われている。

他方、SCCBC を用いると PE 多孔膜を非常に容易に、細孔内部まで改質することが可能となり、多孔膜全体を親水膜化、あるいは Li イオンの固体電解質化す

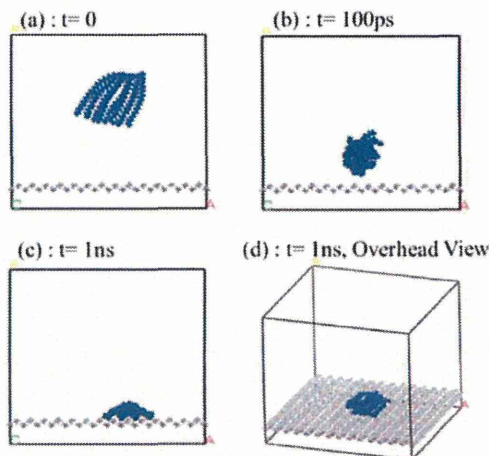


Fig.4 Results of Molecular Dynamic simulation. (a) : the initial state, (b) : 100ns calculated state, (c) : 1ns calculated state, (d) : Overhead view of 1ns state. (calculated by Dr S. Yamamoto (accelrys))

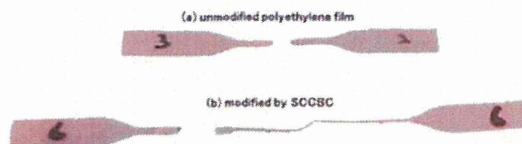


Fig.5 Results of Tensile tests. (a) : unmodified PE film, (b) : PE film modified by SCCBC.

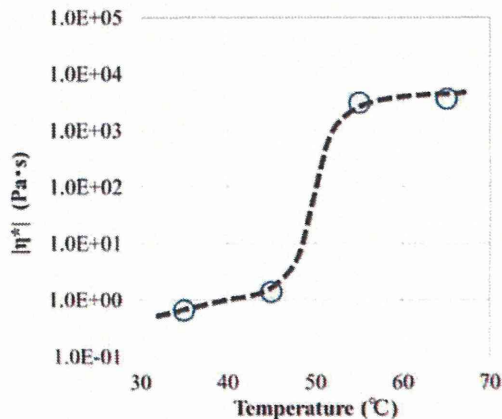


Fig.6 Temperature dependence of dynamic viscosity.

ることが可能である。現在方面での適用研究も行っている。

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., MAT. TRANS., 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)

OR011

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

Fukuoka University, Fukuoka, Japan

Recently we found that the crystalline part of the side chain crystalline block copolymer (SCCBC) adheres to the surface of polyethylene (PE) very well. By using this phenomenon, we can create a dispersant for a concentrated polyethylene particle suspension. We also found that this suspension shows thermal rheological (TR) fluid behaviour.

The SCCBC, constructed of two monomers: a monomer with a long alkane side-chain (more than 10 carbon atoms) and another monomer having various functions (solvent affinity, ion conductivity, etc.) was polymerized by the living radical polymerization method. We dipped a PE film into a dilute solution of the SCCBC and observed the interface between the PE surface and SCCBC by TEM. We also added small amount of SCCBC into a highly viscous concentrated PE particle dispersion system and measured the temperature and shear rate dependence of viscosity.

Fig.1 shows a TEM image of PE and SCCBC interface. From this figure, we can conclude that SCCBC adheres to the surface of the PE crystal very well. When we add 0.4wt% of SCCBC to the concentrated PE particle suspension (40wt% of Diethyl Phthalate), the viscosity decreased to about 1/100 of the original value. From this result, the SCCBC can be a good dispersant for PE particle suspension. In addition, as shown in Fig.2, with heating, the viscosity increased to the original value of without SCCBC, and returned to the decreased value with cooling. The phenomenon can be named as "Thermal Rheological" fluid behavior.

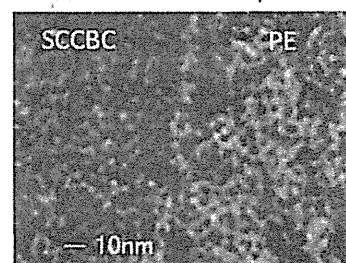


Fig.1 TEM Image of PE and SCCBC Interface

The mechanism of this TR fluid behavior is illustrated in the lower right and left side of Fig.2. At low temperature, SCCBC adsorbs the surface of PE and can act as a dispersant. At high temperature, the pseudo crystal melts and SCCBC is removed. This SCCBC mechanism can also be used as a functional surface modifier of PE and an inner surface modifier of PE porous membranes.

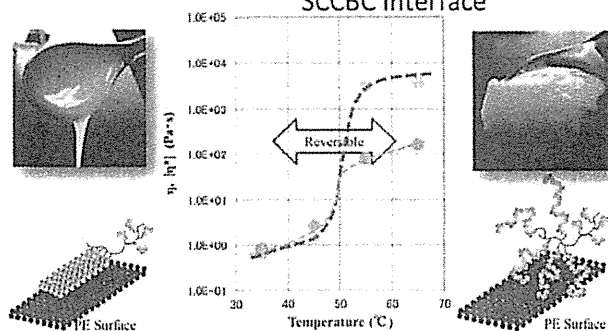


Fig.2 Thermal Rheological fluid behaviour, states of fluid at each points and schematic mechanism.

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

福岡大院工¹、福岡大工² ○大熊徹¹・中野涼子²・関口博史²・八尾滋^{1,2}

緒言

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)はポリエチレン(Polyethylene : PE)表面に対し、非常に強い相互作用力を発揮する。我々はこの吸着機構は PE-SCCBC 間の特異な結晶性相互作用によりによるものと考えており、またこの吸着機構は昇温により簡単に脱離できる可逆的な現象であることを見出した。このような機能を保有しているため、PE 微粒子分散系に SCCBC を添加した流体は PE-SCCBC 間の特異な結晶性相互作用により、高温で粘度増加(固体ゲル化)し、低温では低粘度流体となる。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時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 PE 表面に吸着し、粒子表面を親溶媒化していた SCCBC が、高温で脱離することにより、凝集・高粘度化する。また写真から温度により実際の流体の粘度が著しく異なることが判る。Fig.2 には SCCBC 添加前と添加後の PE 粒子の走査型電子顕微鏡画像を示す。Fig.2 より SCCBC が PE 粒子表面に吸着し、PE 表面が滑らかになっていることがわかる。

我々はこれまでの研究結果から TR 流体の粘度の温度応答性は非常に早く、瞬時に

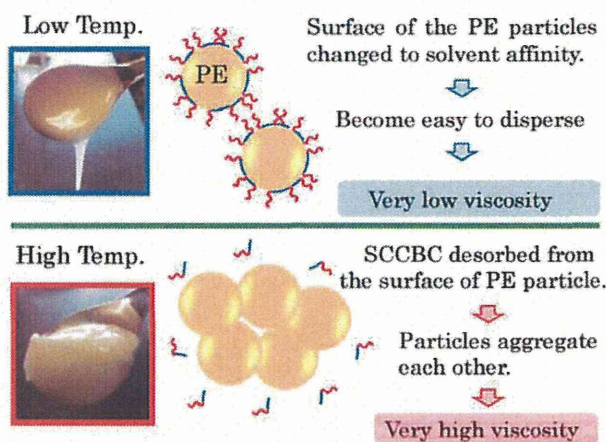


Fig.1 The mechanism of the TR effect

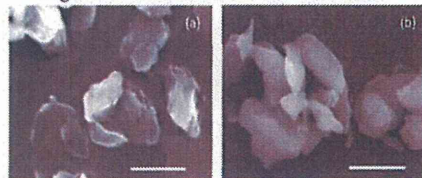


Fig.2 SEM images of PE particles. (a) : particles without SCCBC, (b) : particles with SCCBC. Scale bar is 10µm.

Temperature response properties of Thermal Rheological fluid by the effects of side chain crystalline block co-polymer

Ohkuma Toru¹, Nakano Ryoko², Sekiguchi Hiroshi², Yao Shigeru^{1,2} (¹Graduation School of Chemical Engineering, Fukuoka University, ²Dep. Chem. Eng. Fukuoka Univ., 8-19-1 Nanakuma, Jonan-ku Fukuoka 814-0180, Japan¹ Tel: +81-92-871-6631(6420), Fax: +81-92-865-6031, E-mail: shyao@fukuoka-u.ac.jp

Key Word: Block co-polymer / Side chain crystalline polymer / Dispersant / Polyethylene / Thermal Rheological fluid function

Abstract: The Side Chain Crystalline Block Co-polymer (SCCBC) we had polymerized has a temperature dependent adsorption-desorption function to the surface of the polyethylene. As the result of this function, with adding the SCCBC to the concentrated polyethylene particle dispersion, the dispersion will be the Thermal Rheological fluid (TR fluid), that shows high viscosity at high temperature and low viscosity at low temperature). In this time, we investigated the temperature responsibility and the SCCBC concentration dependence of the TR fluid.

粘度変化を繰り返すことができることを見出した。これは今後の用途展開を考慮する際、極めて重要な特性である。今回は、この温度応答性の温度変化速度依存性などや SCCBC 濃度依存性を検討したので報告する。

実験

今回用いた TR 流体は分散粒子として PE 微粒子(平均粒子径 7.4 μm)、分散溶媒としてフタル酸ジエチルを粒子:溶媒=4:6(wt 単位)の混合比で作成し、SCCBC を分散粒子重量の 0.5, 1, 3wt% をそれぞれ加え、よくなじんだものを試料とした。添加する 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。今回用いた SCCBC は重量平均分子量 M_w =約 12,000、STA 部位(M_w =約 9,000)、nBA 部位(M_w =約 3,000)である。試料はコーンプレート型レオメータによる粘弾性測定を行い、粘度の温度応答性・濃度依存性の検討を行った。測定温度は 30~80 $^{\circ}\text{C}$ である。

結果・考察

Fig.3(a)にはせん断速度 $\dot{\gamma} = 0.1\text{sec}^{-1}$ での定常流粘性測定における TR 流体(SCCBC 濃度 1wt%)の粘度の温度応答性を示す。昇温時には温度変化に追従し粘度が増加しているが、降温時は遅れた粘度変化を示している。これは高温時に PE 表面から離脱した SCCBC が溶液中で均質に分散して、粒子表面付近に存在する量が少ないため、温度が低下しても粘度低下するまで時間が掛かるためであると考えられる。

Fig.3(b)には同じくせん断速度 $\dot{\gamma} = 0.1\text{sec}^{-1}$ での定常流粘性測定における TR 流体(SCCBC 濃度 3wt%)の粘度の温度応答性を示す。昇温時、高温時ともに温度変化に追従し、粘度が増減していることがわかる。これは SCCBC 濃度 1wt% に比べ、SCCBC 濃度が高く、PE 表面に吸着できる SCCBC が、より多く存在するため、降温時でも温度変化に追従して粘度変化したためと考えられる。これより SCCBC 濃度によって粘度の温度応答性が影響を受けることが明らかとなった。

TR 流体はバイオからエンジニアリング分野まで幅広く利用が見込まれている。この温度応答性の SCCBC 濃度依存性はそれらの応用だけでなく、高分子の基礎科学分野に波及する重要な知見である。

- [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)

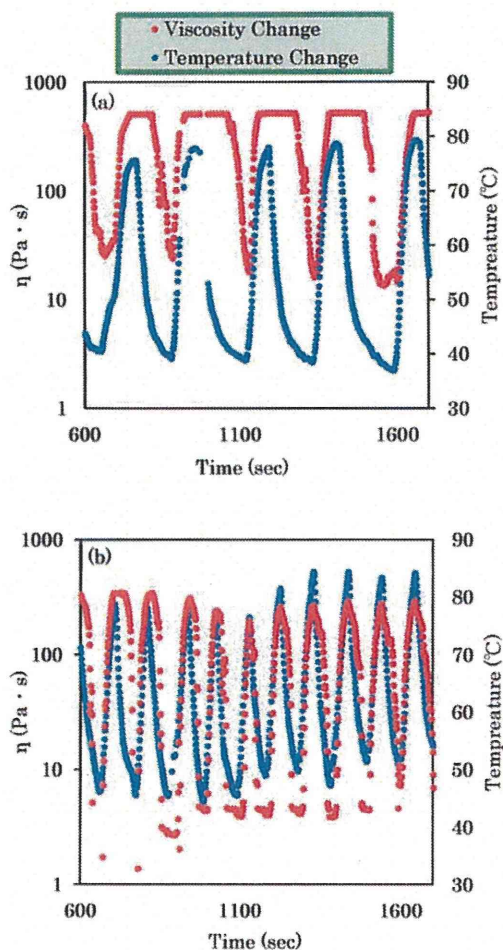


Fig.3 Temperature dependence of the viscosity of TR fluid. (a) : 1wt% SCCBC, (b) : 3wt% SCCBC.

機能性 TR 流体を用いた感温性塞栓材料

福岡大工 ○八尾滋・末永拓也・大熊徹・中野涼子・関口博史、
滋賀医大 新田哲久・渡辺尚武・村田喜代史、立命館大 中村尚武

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¹⁾⁶⁾、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、加温などによりこの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。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。

今回我々は、SCCBC の機能性部位に極性をもつ置換基を導入した新たな SCCBC をリビングラジカル法で重合した。また当該 SCCBC を添加することで PE 微粒子を極性溶媒に分散できること、この添加した分散系は TR 流体となることを見出した。

一方、近年低侵襲性の肝臓がんの治療法として動脈塞栓術が非常に注目を集めている。当該術はがん細胞に繋がっている動脈にカテーテルで塞栓材料を注入することで、がん細胞に栄養が行きわたらずかつ抗癌剤を集中的に効かせることを目的とした治療法である。しかしながら従来塞栓に使用されてきた材料は、1) X 線で感知できないために目的とする個所への注入が確認できず異なる個所を塞栓してしまう可能性が高いこと、2) 例えばゼラチンスポンジなどは粘り強すぎるためにカテーテルでの注入が困難であったことなどの欠点が指摘されてきた。

今回我々は極性溶媒として造影剤を用い、今回合成した SCCBC を用いかつ粘度が上昇・固化する温度を体温付近になるように組成を調整し、感温性塞栓材としての機能の確認を行った。その結果、良好な結果が得られた。

実験

今回重合した SCCBC の化学構造式を Fig.1 に、また分子量・分子量分布を Table 1 に示す。重合はリビングラジカル法で行い、まず側鎖結晶性成分から重合し、所定時間経過後極性溶媒親和性成分を添加する逐次添加法で行った。用いた開始剤は Bloc Builder[®] (Arkema 社製)、重合温度は 105°C とした。

PE 微粒子には Ceridust[®]3620 を用い、極性溶媒としてはエタノールと造影剤であるイオメロンを用いた。混合比率は各々 35wt%、25wt%、40wt% とした。また SCCBC は PE 粒子の 2wt% 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、粘度および複素粘度

Temperature Sensitive Embolic Material Using Functional TR Fluid

Shigeru YAO¹, Takuya SUENAGA¹, Toru OHKUMA¹, Ryoko NAKANO¹, Hiroshi SEKIGUCHI¹, Tetsuhisa NITTA², Naotake WATANABE², Kiyoshi MURATA², and Naotake NAKAMURA³ (Faculty of Engineering Fukuoka University, 8-19-1 Nanakuma, Jonan-ku Fukuoka 814-0180, Japan ²Shiga University of Medicine Science, Seta Tsukinowa-cho, Otsu, 520-2129, Japan ³Ritsumeikan University, 1-1-1 Noji-higashi, Kusatsu, 525-8577, Japan)

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

Key Word: Thermal Rheological Fluid / Embolic Material / Living Polymerizations / Side Chain Crystalline Polymer / Block Co-polymer / Minimally invasive / Cancer Treatment

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.

On the other hand, an artery embolization has attracted attention as a minimally invasive cancer treatment. However, the material which has been used in conventional embolization has disadvantages that 1) it could not be detected by X-ray, and 2) it was very viscous and hard to extrude from catheter.

In this time, we made a new SCCBC that can disperse PE particle in a polarity solvent. We optimized the composition of the fluid and found this dispersion fluid also became the TR fluid. We investigated the artery embolization function of this TR fluid and found this fluid has an ability to become a good an arterial embolization material.