

のせん断速度および温度依存性を調べた。

またウサギを用い、X線を確認しながらの注入が可能か、また血管塞栓性に関して検討を行った。

結果と考察

Fig.2に今回作成した極性溶媒系PE微粒子分散系のせん断速度 1sec^{-1} および周波数 $1\text{rad}\cdot\text{sec}^{-1}$ におけるせん断粘度および複素粘度の温度依存性を示す。図から、せん断粘度は 40°C 付近で、複素粘度は 50°C 付近で大きく増加していることが判る。この現象は可逆的に観察することが出来、TR流体となっていることが明らかとなった。有機溶媒系でのこれまでの結果では、せん断粘度の転移温度も複素粘度の転移温度もほぼ等しく、また増減の幅は複素粘度の方が大きく現れたが、極性溶媒系では転移温度が異なり、またせん断粘度の方が増減の幅が大きく出た。この原因については今後考察が必要である。一方この結果は、ブロック共重合体の対ユニットに極性基をもつ構造を導入することでポリエチレンを極性溶媒中に安定して分散することが出来ることを示している。

Fig.3は実際にウサギの腎動脈に注入した結果を示したものである。Fig.3(a)が注入以前であり、矢印は腎動脈である。Fig.3(b)の塞栓直後では、腎動脈は中枢の太い部分しか造影されておらず、ターゲットとした腎動脈が良好に塞栓されたことが確認できる。Fig.3(c)は1週間後の造影図である。腎動脈は塞栓された部分で引き続き閉塞していることが判る。

結語

今回の研究において初めて SCCBC の対ユニットに極性基を持つ置換基を導入することで、極性溶媒にも PE 微粒子を分散させることが出来ること、さらにこの分散液が TR 流体となることが確認できた。

この TR 流体の血管塞栓材料としての機能確認を行った結果、X線でも観察下、良好に腎動脈を塞栓できることが確認できた。またこの効果は1週間継続することが明らかとなり、本機能性 TR 流体が肝臓がん治療に適用できる可能性が示された。さらにこの結果は、TR 流体が DDS 分野にも適用できる可能性を持つことを示している。

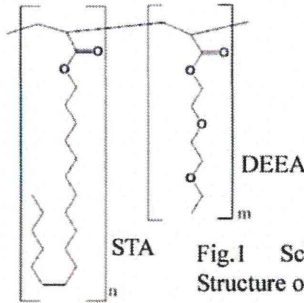


Fig.1 Schematic Chemical Structure of the new SCCBC

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

Mw(STA)	Mw(DEEA)	Mw/Mn
~5000	~7000	1.35

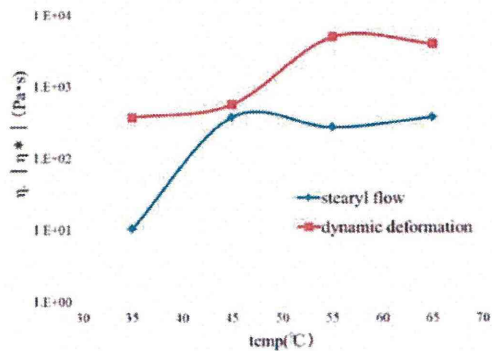


Fig.2 Temperature dependence of shear viscosity and complex viscosity.

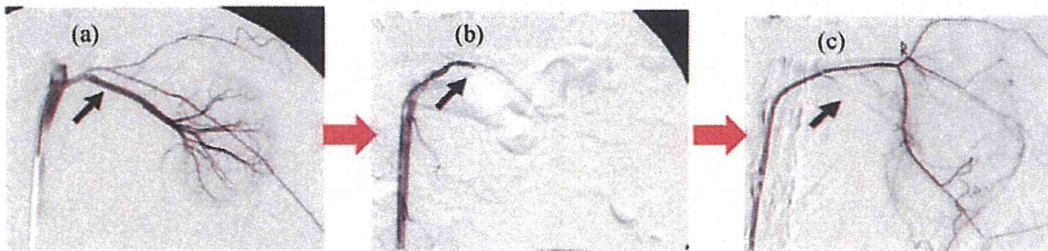


Fig.3 Images of renal artery angiography. (a) is before embolization, (b) is immediately after embolization, and (c) is image of a week later.

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).

ベヘニルアクリレート系側鎖結晶性ブロック共重合体が示す TR 流体機能
 福岡大院工¹、福岡大工² ○長谷部勇輔¹・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。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。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 の側鎖結晶性部位を、STA よりも分子量の高いベヘニルアクリレート (Behenyl acrylate: BHA) を用い、TR 流体機能に関する検討を行った。

実験

今回重合した 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行い、まず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-Buthyl acrylate: n-BA) 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 110℃とした。

PE 微粒子分散系の作成に際しては、PE 微粒子としては Ceridust[®]3620 を用い、溶媒にはジエチルフタレート (Diethyl phthalate) を用いた。混合比率は各々 40wt%、60wt%とした。また SCCBC は PE 粒子濃度に対して、1wt%、2wt%、3wt%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。

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

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

結果と考察

Fig.1 には SCCBC 1wt% でのせん断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示す。(a)は定常流動粘度、(b)は複素粘度を表している。Fig.1(a)から 35℃~55℃では SCCBC が添加されていないオリジナルな分散系よりも 2 ケタ以上低下しており、低せん断速度領域ではニュートン流動的な挙動も見られており、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℃から 75℃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

The TR Fluid Function Of The Side Chain Block Co-polymer Constructed with Behenyl Acrylate

Yusuke HASEBE¹, Toru OHKUMA¹, Ryoko NAKANO², Hiroshi SEKIGUCHI², Shigeru YAO^{1,2}

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

¹Tel: +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 Stearyl acrylate monomer (STA) 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 made a new SCCBC with using Behenyl acrylate (BHA) instead of STA. We investigated viscosity and viscoelastic properties of concentrated PE particle dispersion with this new SCCBC. We found that the dispersion system also exhibited TR fluid function.

現れ、流動性が失われて行っている。75℃ではほとんどオリジナルと同等の粘度となり、85℃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。一方複素粘度の場合はやや複雑であり、35℃から 45℃の温度変化で粘度低下が起こり、その後複素粘度が温度とともに増加する傾向を示す。但しすべての温度領域で低周波数側で粘度が増加しており、動的な変形モードでは降伏値が見られることが判る。

Fig.2 は SCCBC1wt%と 3wt%でのせん断速度 1sec-1 および角周波数 1rad·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。3wt%では 65℃で極小値を取り、その後 70℃にかけて急激な粘度増加が起こる転移温度が発現しており、非常に複雑な挙動を示すことが判る。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 k 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。

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).

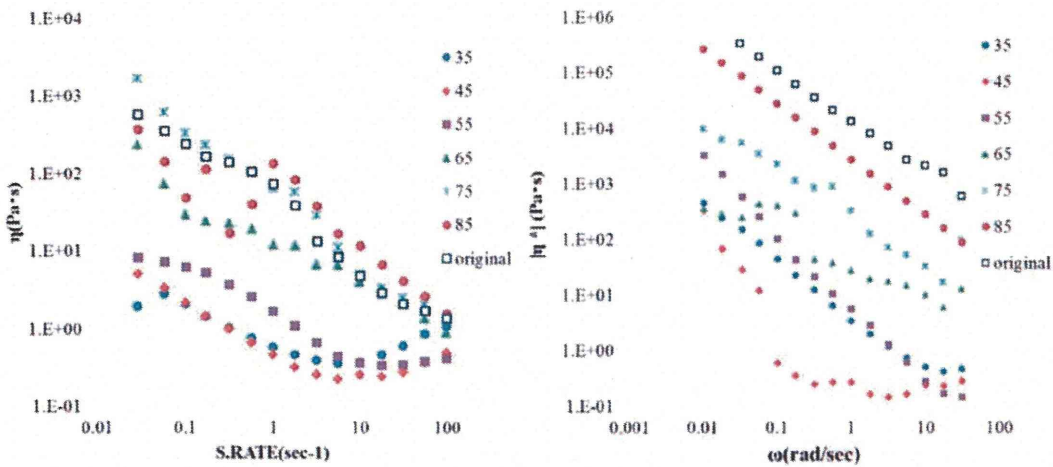


Fig.1 Temperature and shear rate dependence of viscosity : (a) and temperature and frequency dependence of complex viscosity : (b) of 1wt% SCCBC PE particle dispersion.

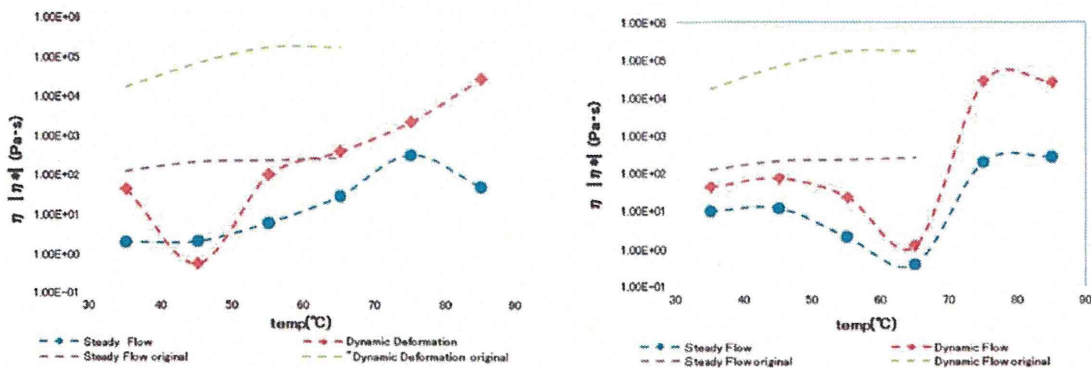


Fig.2 Temperature dependence of viscosity and complex viscosity at 1sec⁻¹ shear rate and 1 rad·sec⁻¹ frequency. (a) : 1wt% of SCCBC dispersion, (b) : 3wt% SCCBC dispersion.

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

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

Creation of Functional Materials by using Crystalline Adhesion Force of Side Chain Crystalline Block Co-polymer

1 緒言

側鎖に長いアルカン鎖を持つ高分子は、その側鎖部分で結晶化することが知られている。我々はこの性質に着目し、長いアルカン鎖側鎖を持つモノマーと、溶媒親和性などの機能を示すモノマーからなる側鎖結晶性ブロック共重合体 (Side Chain Crystalline Block Co-polymer: SCCBC) の重合を行った。この SCCBC の保有する機能に関する検討を行った結果、SCCBC はこれまで見出されてこなかった結晶性接着力を有しており、ポリエチレン (Polyethylene: PE) 結晶と強固に接着することが明らかとなった。この接着力は、Fig.1(a)に示すように、PE の結晶格子に対して、同じ構造を持つ SCCBC の結晶性部位がエピタキシャルに配列するために発現されると考えられる。またこの際形成される接合構造は疑似結晶と考えることが出来る。従って、昇温により Fig.1(b)に示すように PE 表面から容易に離脱できる。またこの際 PE 表面に傷などは残らないために、接着・脱着は可逆的に何度でも繰り返すことが出来ると考えられる。

従来 PE は高結晶性高分子であり、耐溶性が高いため、反面接着性に乏しいという欠点を保有していた。この特性の改良のためには、プラズマ照射などの物理的な手法しかないと言われており、そのため、このような物理的修飾法の適用が困難である PE 微粒子の分散系には粘度調整が出来るような分散剤がなく、また PE 多孔膜の細孔内部の改質は事実上不可能であった。

今回我々は SCCBC の持つ PE 結晶との接着力を利用して上記 PE の難接着性を改善し、種々の機能性素材の創製の検討を行ったので、報告する。

2 実験

2.1 SCCBC の合成 SCCBC の重合には、リビングラジカル重合を適用し、各成分モノマーを時間を違えて反応装置に投入する、逐次添加法によりブロック共重合体を作成した。側鎖結晶性部位を形成するモノマーとしてはステアリアルアクリレート (Stearyl acrylate: STA) およびベヘニルアクリレート (Behenyl acrylate: BHA) を用い、有機溶媒に対する溶媒親和性部位を形成するためにはノルマルブチルアクリレート (n-Butyl acrylate: NBA) を、また親水性部位を形成するためには、ポリ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) およびポリエチレングリコールモノアクリレート (Polyethyleneglycole mono-acrylate: PGMA) を用いた。重合できた SCCBC の各成分の分子量は Table 1 に示すとおりである。

2.2 測定試料調製および測定方法

2.2.1 PE 微粒子分散系 PE 微粒子としては粒子径約 7.4μm の Ceridust@3620 を用いた。分散溶媒にはジエチルフタレートを用い、40wt% の濃厚 PE 微粒子分散系を作成した。この分散系に粒子濃度の 1wt% に相当する量の SCCBC を添加した。粘弾性的性質の測定には、Rheosol 2000 を用い、35℃~65℃まで 10℃ごとの温度での複素粘度の周波数依存性と定常粘度のせん断速度依存性を測定した。

2.2.2 PE 多孔膜 細孔改質には、PE 多孔膜フィルター (Mykrolis@UPE 孔径 0.1 μm) および PE セパレーター (膜厚 30 μm, 空孔率 64%, 透気度 78cc/100cc) を用いた。細孔内部改質は、これら PE 多孔膜を所定時間 (2~4h), 0.5wt% の STA-DEEA あるいは BHA-PGMA からなる SCCBC アセトアニリド溶液に浸漬して行った。BHA-PGMA を充填した PE セパレータの固体電解質としての機能を評価する際には、この溶液中に 6 フッ化リン酸リチウムを 1mol/L になるように添加した。伝導率測定にはインピーダンス測定装置 LCR-HITESTER (HIOKI3522-50) を用い、35℃~75℃まで温度を変えて、測定周波数を 50~80,000Hz まで 34 点で測定した。

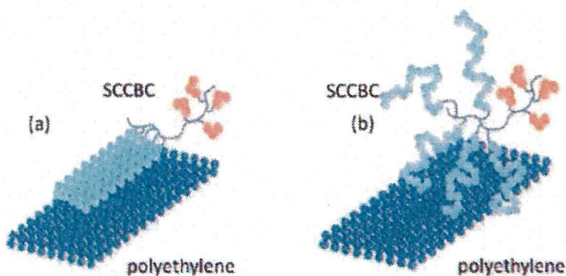


Fig.1 Schematic image of adsorption and desorption mechanism between PE crystal and side chain crystalline units of SCCBC. (a):low temperature, (b):high temperature

Table 1 Molecular weight of each units of SCCBCs used in this research

SAMPLE	Crystalline Unit (g/mol)	Functional Unit (g/mol)
STA-NBA	~5,000	~6,000
STA-DEEA	~5,000	~9,500
BHA-PGMA	~3,000	~60,000

3 結果と考察

3.1 熱レオロジ-流体効果

Fig.2 には STA-NBA からなる SCCBC が入った溶媒に浸

漬前後の PE 微粒子の SEM 写真を示す。図から明らかのように、浸漬前の PE 微粒子表面と比較して、浸漬後は表面が SCCBC で覆われていることが判る。また Fig.3 には SCCBC 添加前後でのせん断速度 1sec^{-1} におけるせん断粘度の温度依存性を示す。図から SCCBC を添加することで、 35°C でのせん断粘度が 2 ケタ以上も低下することが判る。また温度を上げると $45^\circ\text{C}\sim 55^\circ\text{C}$ で急激な粘度上昇を示す転移温度が現れることが判る。低温で SCCBC を添加した分散系の粘度低下の原因は、STA モノマーで形成されている SCCBC の側鎖結晶性部位が PE 表面に結晶性の吸着を起こし、NBA で形成されている親溶媒性部位がブラシのように PE 表面を覆うことで PE 微粒子が溶媒と濡れやすくなったためであると考えられる。これまで PE 微粒子に有効に作用する分散剤は存在しないと考えられてきていたが、SCCBC は PE 結晶と疑似結晶を形成して吸着相互作用力を発揮すると考えられ、この機能は非常に特異的である。一方高温での粘度増加のメカニズムは、SCCBC と PE と間に形成されていた疑似結晶が融解し、SCCBC が PE 粒子から離脱し、分散剤効果が消失し、PE 微粒子が再度凝集構造を形成するためであると考えられる。このような温度により粘度が増加する液体は、熱レオロジー流体(Thermal Rheological Fluid)と称することが出来、幅広い用途への展開を見込むことが出来る。

3.2 機能性セパレータ及び固体電解質

Fig.3 には STA-DEEA を充填した PE フィルターと未充填のフィルターを用いた時の Li^+ イオンの伝導率の温度依存性を示す。図から低温において伝導率が大幅に増加していることが判る。また SCCBC を充填した系では、伝導率の温度依存性がほとんどなく、逆に高温で伝導率が低下し、未改質のものと同様になっていることが判る。これも高温で SCCBC が PE フィルターの細孔表面から離脱し、改質効果がなくなったためと思われる。この機能は、リチウム電池の熱暴走の阻止に利用できるセンサー機能と考えることが出来る。

Fig.4 には PE セパレータに BHA-PGMA を充填し、その際に Li^+ イオンを導入した系の、固体電解質としての機能を評価した結果である。1st heat は昇温時の伝導率の温度依存性を、1st cool は降温時の伝導率変化を示す。 35°C での Li^+ イオンの伝導率は対数で $-3.35(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$ となり、非常に高い値であることが判る。これは、細孔表面に SCCBC が吸着することにより、 Li^+ イオン伝導能を持つ PGMA が膜の上下方向に層を形成して吸着するためであろうと思われる。またこのポリオキシエチレン鎖は、側鎖として存在しているために、主鎖とは異なり運動性が高いためであろうと思われる。またこの場合も伝導率の温度依存性は極めて小さく、通常とは逆に徐々に低下していることが判る。これは温度上昇に伴い、PGMA の層構造が乱れ、最終的には PE 表面から離脱し、良好なイオンチャネルが消失し、降温時にも再生できなかったため、ヒステリシスが生じたと考えられる。

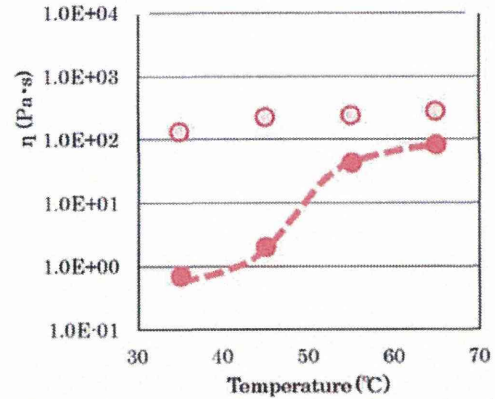


Fig.2 Temperature dependence of viscosity of non-added (open circle) and SCCBC added (closed circle)PE particle dispersion.

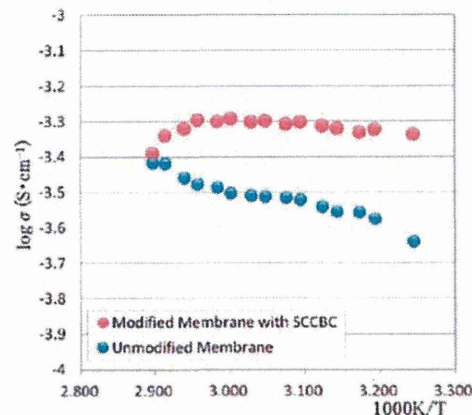


Fig.3 Temperature dependence of Li^+ ion conductivity of modified and unmodified PE filter.

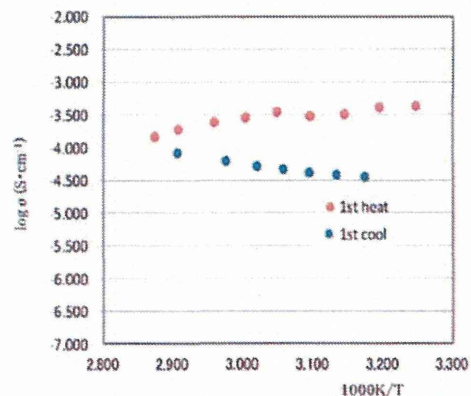


Fig.3 Temperature dependence of Li^+ ion conductivity of modified PE separator.

参考文献

- 1) S. Yao, et.al., Materials Transactions, 54, 1381 (2013)
- 2) S. Yao, et.al., Nihon Reochoji gakkaiishi, 7 (2013)
- 3) S. Yao, et.al., Nihon Reochoji gakkaiishi, 40, 253 (2012)
- 4) 市川 賢ら, 日本レオロジー学会誌, 40, 37 (2012)
- 5) S. Yao, et.al., Nihon Reochoji gakkaiishi, 39, 181, (2011)

(福岡大院工¹、福岡大工²) ○平川倅希¹、大熊 徹¹、中野 涼子²、関口 博史²、八尾 滋^{1,2}

Creation of Polar Solvent Type TR Fluid

K. Hirakawa¹, T. Ohkuma¹, R. Nakano², H. Sekiguchi², S. Yao^{1,2}¹Graduation School of Chemical Engineering, Fukuoka University,²Dep.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 constructed by using Stearyl acrylate monomer (STA) 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 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. One kind of the polar solvent type TR Fluid have an ability to be an arterial embolization material.

1. はじめに

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。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。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、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 1 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。

2. 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。側鎖結晶性部位モノマーとしては、アクリル酸ヘキサデシル (Hexadecyl Acrylate:ADHA) 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。

Table 1 Molecular weight of each units and polydispersity of SCCBC

SCCBC	Mw (Crystalline units)	Mw (Functional units)	Mw/Mn
AHDA-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微粒子としてはCeridust®3620を用いた。分散系はPE粒子濃度や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。

作成した極性溶媒系PE微粒子分散系は、レオメータ (Rheosol-2000) を使い、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。

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

Sample	PE particle	Solvent		SCCBC
		Water	Ethanol	
AD-WE1	30wt%	Water:40wt%	Ethanol:30wt%	AHDA-DEEA:0.3wt%
AD-EG1	40wt%	Ethylene glycol:80wt%		AHDA-DEEA:0.4wt%
SD-EI2	35wt%	Ethanol:25wt%	Isomeron:40wt%	STA-DEEA:0.7wt%

3. 結果と考察

Fig.1は試料AD-EG1におけるせん断速度 1sec^{-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°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、一定である。この傾向は試料AD-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 1sec^{-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。図からやはり 40°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°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。但しやはり複素粘度の方がせん断粘度より大幅に増加量が低減している。

今回の実験の結果は、適当な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

能を保持することを明らかとした。

またこの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。動物を利用した実験から、このSD-EI2を動脈塞栓材として用いることにより、X線でその場観察をしながら、所定の場所に注入すると、体温で粘度が増加・ゲル化することで、動脈を容易に塞栓できることが明らかとなった。これは将来的に肝臓癌治療への適用の可能性を示唆するものである。

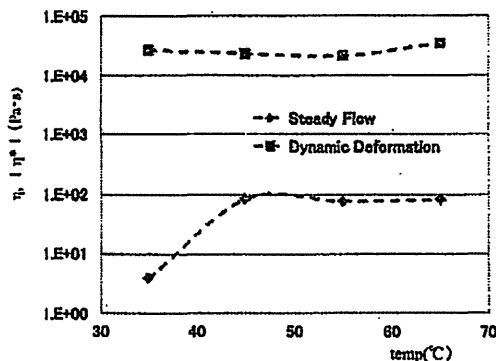


Fig.1 Temperature dependence of steady shear viscosity and complex viscosity of AD-EG1 at 1sec^{-1} $1\text{rad}\cdot\text{sec}^{-1}$.

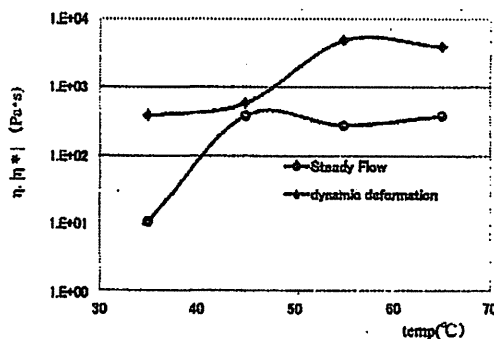


Fig.2 Temperature dependence of steady shear viscosity and complex viscosity of SD-EI2 at 1sec^{-1} $1\text{rad}\cdot\text{sec}^{-1}$.

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).

Title:

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

滋賀医科大学 放射線科

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

福岡大学 工学部化学システム工学科

八尾滋

【目的】

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、高温で粘度が増加して固化する性質を持つ。

我々はその性質に着目し温度で粘度を調節できる塞栓物質の開発を検討した。

【方法】

日本白色ウサギ 3 羽使用。4Fr コブラ型カテーテルで左腎動脈を選択し TR 流体を注入。1 週間後、確認の造影を行った後、犠牲死させ左腎摘出。冠状断にスライスし標本を作製、病理学的評価を行った。

【結果】

全例で TR 流体はカテーテルから押し出され腎動脈を閉塞。1 週間後も大部分閉塞していた。病理では固化した 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、周辺腎実質壊死を認めた。

【結論】

TR 流体はカテーテルで目的部位に押し出すことができ体温で固化することから、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。

