

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

研究要旨

TR 流体特性は側鎖結晶性ブロック共重合体のミセル形成能に応じて大きく変化する。またミセル形成能はその組成や分子量に大きく依存する。これら基礎物性に関して研究を行った。

中野涼子(福岡大学 助教)
 大熊 徹(福岡大学 大学院生)
 八尾 滋(福岡大学 教授)

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。

[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の特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

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

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

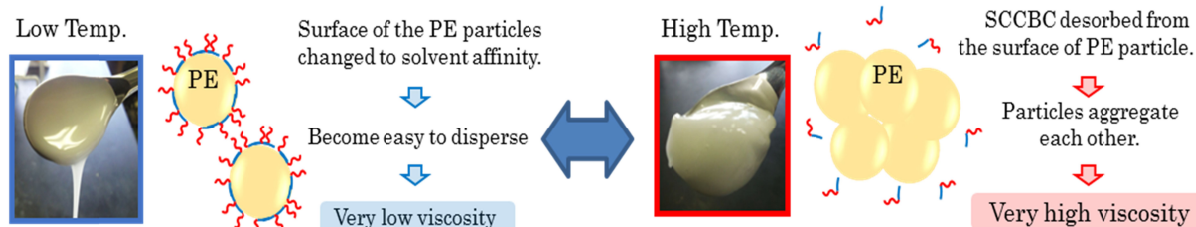


Fig.1 The mechanism of the TR fluid effect

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。

[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))を、測定温度 35 ~ 65)で行い、粘度の温度依存性・濃度依存性の検討を行った。

[結果と考察]

Fig.3 には 35 における定常流粘度測定による各 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

が合いま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 における定常流粘度測定による各 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。図から明らかのように、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 が発現する結晶性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)

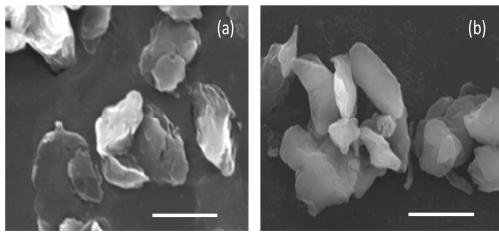


Fig.2 SEM images of PE particles. (a) : particles without SCCBC, (b) : particles with SCCBC. Scale bar is 10 μ m

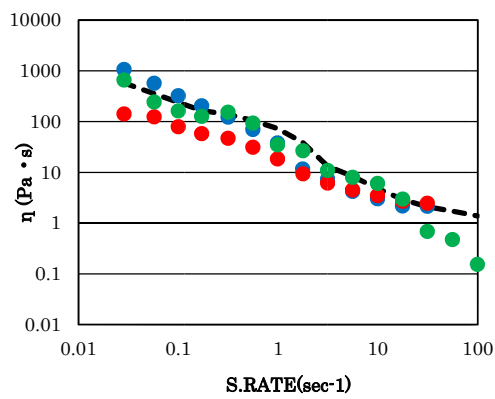


Fig.3 Shear rate dependence of viscosity of original and SCCBC (N1239, N1156, N1293) added PE particle dispersion. (35% , concentration of SCCBC is 0.5wt%)

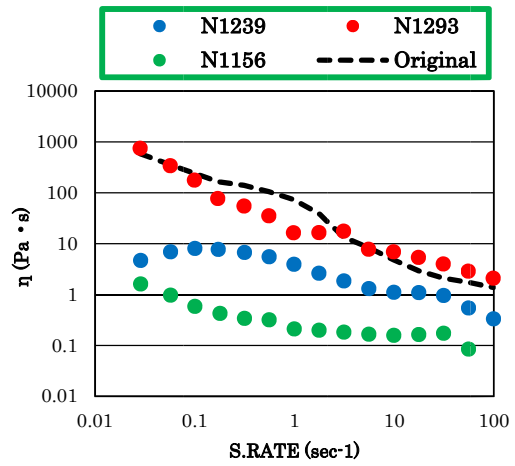


Fig.4 Shear rate dependence of viscosity of original and SCCBC (N1239, N1156, N1293) added PE particle dispersion. (65% , concentration of SCCBC is 1wt%)