

滅菌処理したポリエチレン微粒子を用いた極性溶媒系 TR 流体

研究要旨

機能性 TR 流体を動脈塞栓材料として生体内に適用するためには、構成要素の内のポリエチレン微粒子を滅菌処理を行う必要がある。殺菌ガスで滅菌前後での TR 挙動について研究を行った。

八尾 滋(福岡大学 教授)
平川倅希(福岡大学 大学院生)
中野涼子(福岡大学 助教)

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) となることも明らかとなっている。

[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⁾⁻⁴⁾、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 PE と SCCBC で構成された疑似結晶の融点以上では SCCBC が PE 表面から完全に脱離するために、粘度が未添加系

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) 機能性部位に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) を用いた新たな SCCBC の合成を行い、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。またこの種の 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、現在適用研究を実施している。

今回我々は、上記用途のために、滅菌処理した PE を用いて極性溶媒系 TR 流体を作成し、分散剤効果及び TR 効果の確認を行った。また、滅菌処理していない PE を用いた極性 TR

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

流体との挙動の違いを比較したので報告する。

【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は、PE 微粒子として Ceridust®3620 を用いた。分散系は溶媒として造影剤であるイオメロン(Iomeron : IM)、エタノール(Ethanol : EN) を用い、混合比率は、PE:IM:EN=35:40:25(wt%) とした。また SCCBC は PE 粒子濃度に対して 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.1 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 から45 付近にかけて大き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 は滅菌 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。25 から35 付近にかけて粘度上昇が見られ、さらに35 から45 にかけて上昇している。非滅菌 PE系と比較すると、滅菌PEの方が高温域での粘度が1桁近く増加しているこ

とが判る。これより滅菌処理したPEを用いた場合でもTR効果が発現することが確認できた。

Fig.3は滅菌PE(Ceridust®3620):IM:EN=35:40:25(wt%) で HDA-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 から35 付近にかけて大きな粘度上昇が見られ、Fig.1、2と比較すると転移温度が低いことが判る。これはHDAの側鎖の炭素数がSTAよりも少ないためであると推測される。また、低せん断速度域では粘度変化が大きく高せん断速度域では粘度変化が小さいことが判る。

【結論】

今回、PE粒子の滅菌を行っても分散剤効果及びTR効果の発現は転移温度には影響が出ないことを確認することができた。

一方、高温での粘度は、滅菌処理において大幅に増加することが判った。この現象は動脈塞栓剤としての粘度には問題はないが、原因は不明であり今後検討を行う必要がある。また、側鎖結晶性部位をHDAに変えることにより転移温度を低温側にシフトすることが可能であることも見出された。この効果は、今後転移温度を細かくコントロールする必要がある時に有効に利用することができる。

【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, 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)

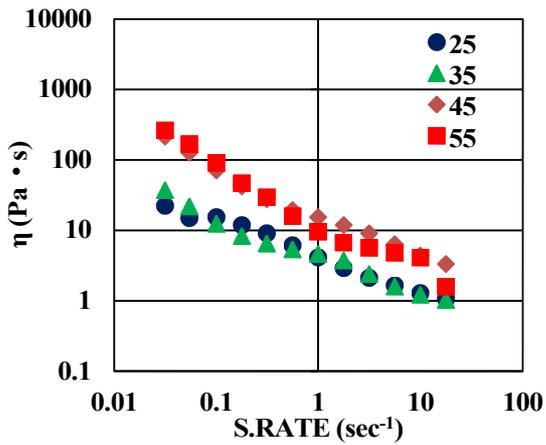


Fig.1 Temperature and shear rate dependence of viscosity of 2wt% SCCBC (STA-DEEA) PE(Ceridust®3620) particle dispersion mixing ratio 35:40:25(wt)

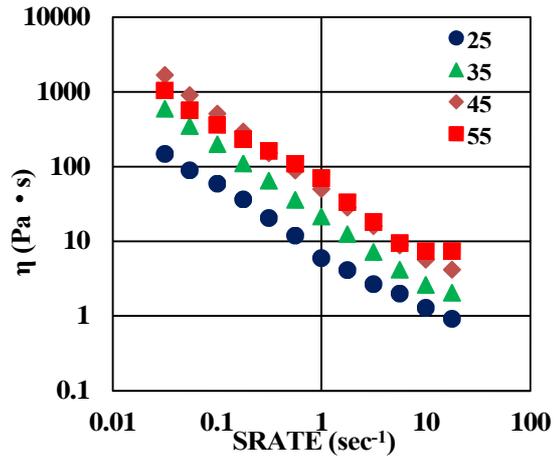


Fig.2 Temperature and shear rate dependence of viscosity of 2wt% SCCBC (STA-DEEA) sterile treated PE(Ceridust®3620) particle dispersion mixing ratio 35:40:25(wt)

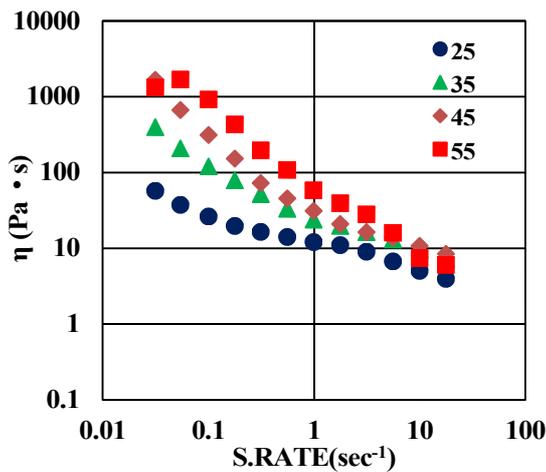


Fig.3 Temperature and shear rate dependence of viscosity of 2wt% SCCBC (HDA-DEEA) sterile treated PE(Ceridust®3620) particle dispersion mixing ratio 35:40:25(wt)