

熱レオロジー流体効果の球状 PE 微粒子種依存性

研究要旨

TR 流体機能は分散するポリエチレンの粒子径のみならず、粒子の種類、形態に大きく依存する。市販のポリエチレン微粒子に対して、その依存性を検討した。

中野涼子(福岡大学 助教)
金澤悠里(福岡大学 大学生)
八尾 滋(福岡大学 教授)

【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、非常に強い結晶化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) と称することができる。Fig.1 にはこの 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、粒子表面が溶媒に濡れやすくなり、粒子が個々に分散することによって系が低粘度流体化する。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。

上記のように 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、粒子径の異なる球状の PE 微粒子 4 種類使用し、それぞれが TR 流体機能へどのような影響を与えるか調べたので報告する。

【実験】

今回分散粒子として低密度 PE 微粒子 LE-1080(平均粒子径 $6\mu\text{m}$ 、密度 919kg/m^3 : 住友精化製) および低密度 PE 微粒子 LE-2080(平均粒子径 $10\mu\text{m}$ 、密度 919kg/m^3 : 住友精化製)、高密度 PE 微粒子 HE-3040(平均粒子径 $10\mu\text{m}$ 、密度

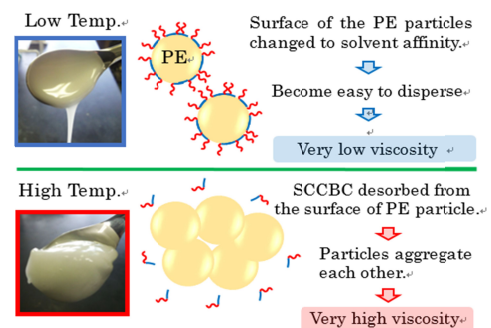


Fig.1 The mechanism of the TR Fluid effect

961kg/m³ : 住友精化製)、超高分子量 PE 微粒子 PM-200(平均粒子径 10 μ m、密度 940kg/m³ : 三井化学製)を用いた。LE-1080、LE-2080、HE-3040 は真球状の微粒子、PM-200 は球状の微粒子である。Fig.2 に各 PE 微粒子の SEM 写真を示す。分散溶媒として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オリジナル試料とした。オリジナル試料に SCCBC を分散粒子重量の 1wt%を加え、よくなじんだものを TR 流体試料とした。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、リビンググラジカル重合(NMP 法)で合成したものを使用した。全体の重量平均分子量 M_w は約 11,000、STA 部位(M_w =約 5,000)、nBA 部位(M_w =約 6,000)である。粘弾性測定にはコーンプレート型レオメーター Rheosol-G2000(株式会社 UBM 製)を用いた。測定温度は 25 ~ 75 °C である。

【結果と考察】

Fig.3 にせん断速度 1sec⁻¹での定常流粘性測定における 4 種類の PE 微粒子を使用したオリジナルおよび TR 流体のせん断粘度の温度応答性を示す。TR 流体において、高密度 PE 微粒子からなる HE-3040 系の場合、粘度が 50 °C 付近で最小値をとり、その後 70 °C から 80 °C にかけて上昇する複雑な挙動を示した。この理由として、SCCBC は常温時に溶液中でミセルを形成しており、ミセルを形成しなかった一部の SCCBC のみが PE 微粒子の表面に吸着するために粘度を低下させる効果が小さか

ったと考えられる。50 °C 付近においてはこの SCCBC のミセルが崩壊し、さらに 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 が粒子表面に常温時と比べ多く吸着するために PE 微粒子の溶媒親和性が高くなり、粘度が大きく低下したと考えることが出来る。その後、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り、粘度が上昇したと考えられる。この現象は超高分子量 PE 微粒子からなる PM-200 系においても見られた。ただし、こちらは 40 °C 付近で粘度の最小値をとる。なお、PM-200 は密度 940kg/m³ であり、中密度 PE に該当する。一方、低密度 PE 微粒子からなる LE-1080 系および LE-2080 系の場合はミセルが消失する温度となっても粘度は最小値を示さず、温度の上昇と共に単調に上昇する挙動を示す。これは、低密度 PE と SCCBC との超分子間力は高密度 PE のそれと比較すると小さいためだと推察している。低密度 PE 微粒子系の 2 種は粒子径がほぼ 2 倍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、個々に分散している場合には定常粘度は粒子の濃度のみに依存していることを示している。

【結論】

TR 流体は、癌治療に用いる動脈塞栓の材料などの医療分野での適用やバイオ、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新規素材である。PE 微粒子種の違いによる温度応答性の SCCBC 濃度

依存性についてはいまだ不明確な部分もあるため、今後もさらに基礎研究が必要である。

[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)

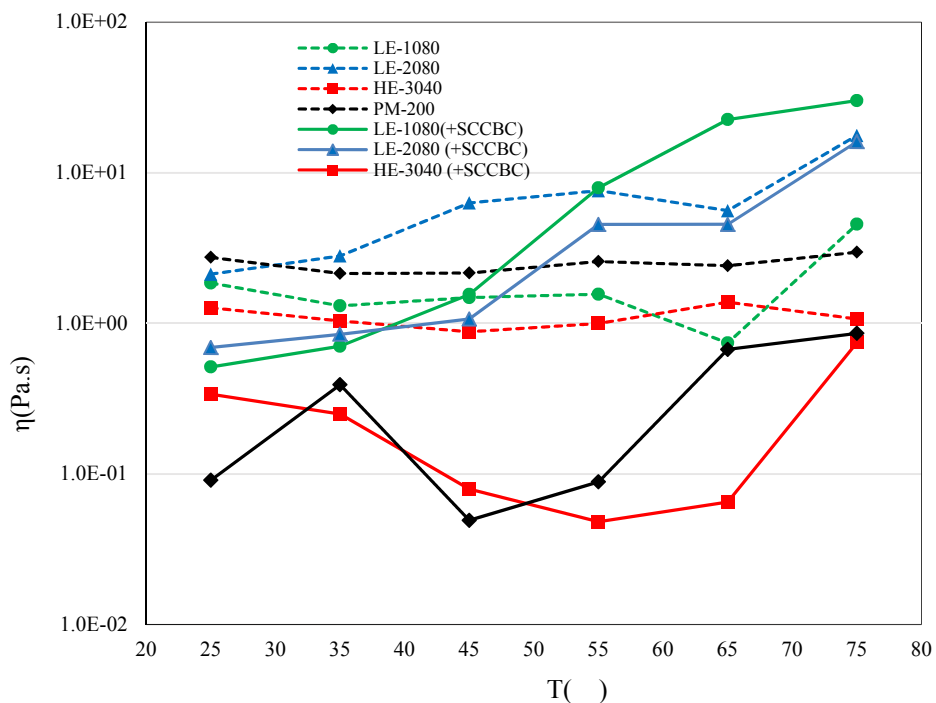


Fig.3 Temperature dependence of shear viscosity at 1sec^{-1} of the three PE particle dispersion.