

熱レオロジー流体特性の側鎖結晶性ブロック共重合体の濃度依存性

研究要旨

TR 流体機能は、側鎖結晶性ブロック共重合体の濃度に大きく依存する。塞栓材料として体温付近で動作する濃度を見極め、材料設計を行うために、この特性に関する研究を行った。

八尾 滋(福岡大学 教授)
長谷部勇輔(福岡大学 大学院生)
中野涼子(福岡大学 助教)

【 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 Crystalline Block Co-polymer : SCCBC) となる。これまでの研究により¹⁾⁻⁶⁾、この SCCBC はポリエチレン (Polyethylene : PE) と良好な吸着性能を示す結晶化超分子間力を持ち、PE 表面の特性を親溶媒性や極性などの任意の表面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 の表面分子が疑似結晶を形成することにより生じており、昇温などにより融解し完全に 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。

これまでの研究で側鎖結晶性部位にベヘニルアクリレート (Behenyl acrylate : BHA) を用いた SCCBC を、有機溶媒系 PE 微粒子濃厚分散系 (original) に PE 微粒子濃度の約 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がわかっている。さらに、この分散系は昇温により粘度が original と同程度まで増加・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) となることも見出してきた。

これまでの研究では SCCBC の濃度依存性や PE 微粒子濃度の割合の変化による分散効果、TR 流体機能の変化について発表してきた。

今回我々は、PE の種類を変化させることによって TR 流体機能に関する検討を行ったので報告する。

【 実験 】

SCCBC の重合はリビングラジカル法で用い、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-Butyl acrylate : n-BA) を添加する逐次添加法で行った。開始剤として Bloc Builder[®] (Arkema 社製) 用い、重合温度は 110 とした。SCCBC の分子量・分子量分布は Table1 に示す。今回 PE 微粒子

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

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

分散系の調製は PE 微粒子に Ceridust[®]3620 と FLO-BEADS (HE-3040)の 2 種類を用い、溶媒にはジエチルフタレート (Diethyl phthalate:DEP) を用いた。PE 微粒子分散系の混合比率は PE:DEP=40:60(wt%)とし、SCCBC は PE 微粒子に対して変化させた。

【結果と考察】

Fig.1(a)には Ceridust[®]3620 を用いた PE 微粒子分散系のせん断速度の温度変化を示す。

35 から 55 の間では original に対して粘度が 2 ケタ以上低下しており、SCCBC を添加することにより分散効果が現れることがわかる。その後、温度が上昇すると 65 付近で粘度が増加し始め、75 と 85 では original とほぼ同程度まで粘度が増加している。このように Ceridust[®]3620 を用いた PE 微粒子分散系では良好な TR 流体機能が現れている。

次に Fig.1(b)には FLO-BEADS (HE-3040)を用いた PE 微粒子分散系のせん断速度の温度変化を示す。図から明らかなように、この分散系では TR 効果はうまく現れなかった。

Fig.2 は Ceridust[®]3620 と FLO-BEADS (HE-3040)のせん断速度 0.1sec^{-1} および角周波数 $0.1\text{rad}\cdot\text{sec}^{-1}$ におけるせん断粘度および複素粘度の温度依存性を示したものである。

Fig.2(a)は温度上昇とともに粘度が増加し 60 から 70 付近で 1 ケタ程度の粘度変化が起こり 75 付近では original とほぼ同粘度まで増加している。Fig.2(b)は対照的に温度上昇

とともに粘度が低下し、75 で最も粘度が減少している。

【結論】

今回 2 種類の PE を用いて比較したが Ceridust[®]3620 では良好な分散効果と TR 流体機能が見られた。しかし、FLO-BEADS (HE-3040)では TR 流体機能は現れなかった。改善方法としては PE 微粒子分散系の調製方法を変化されるなどがあり、今後検討していく。

【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).

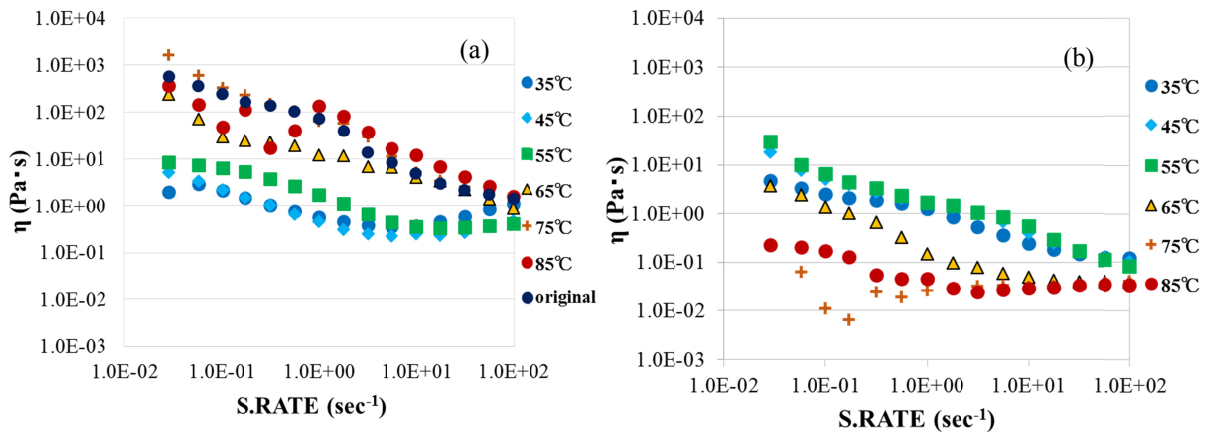


Fig.1 Temperature and shear rate dependence of viscosity of 1wt% SCCBC PE particle dispersion : (a) Ceridust[®]3620 : (b) FLO-BEADS (HE-3040).

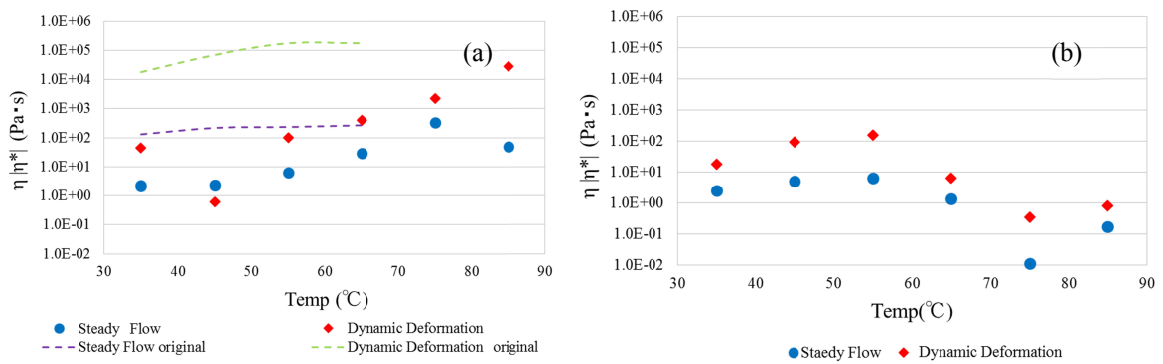


Fig.2 Temperature dependence of viscosity and complex viscosity at 0.1sec^{-1} shear rate and $0.1\text{rad}\cdot\text{sec}^{-1}$ frequency. (a) Ceridust[®]3620 : (b) FLO-BEADS (HE-3040).