

側鎖結晶性ブロック共重合体のインテリジェンスマテリアル機能

八尾 滋 Shigeru Yao

福岡大学 工学部化学システム工学科 教授

市川 賢 Satoshi Ichikawa

株式会社岐阜セラック製造所 グループ長

濃厚ポリエチレン微粒子分散液の粘度を1/100まで低下できる分散剤を、ポリエチレンと類似の結晶性側鎖をもつモノマーと溶媒親和性のあるモノマーからなるブロック共重合体を新たに分子設計することで、創生することに成功した。また、このブロック共重合体は、温度により粘度をコントロールできる熱レオロジー流体効果などさまざまなインテリジェントマテリアルとしての機能を発揮する。本稿ではそのメカニズムと期待される用途について述べる。

1 はじめに

高分子微粒子を水や有機溶媒に分散したサスペンションは、化粧品や塗料などの身近な製品だけでなく、プラスチック製品の製造プロセスでも利用されており、その物性制御は工業的にも大きな課題である。特に微粒子がミクロンオーダーになった場合、わずかの濃度変化で急激に粘度が増減し、コントロールが困難であることが知られている¹⁾²⁾。このような場合、通常は粒子同士の凝集構造の形成を阻害し、安定な分散状態を保つための分散剤が適用される場合が多い。通常分散剤は図1に示すように、高分子微粒子と強固に相互作用あるいは結合する置換基と溶媒親和性の高い部位からなりたっており、微粒子表面に吸着・結合することで溶媒親和性の高い層を形成し、濃厚サスペンションにおける高分子微粒子

を分散安定化するように設計されている。このような機能を発現する分散剤は、分散粒子ごとに多彩な構造が提案されている。しかしながら、ポリエチレン (PE) 微粒子に関しては、非常に汎用的に利用されている高分子微粒子であるにもかかわらず、その表面が非極性であり、かつ高結晶性であるために、ほとんどの置換基との相互作用力が乏しく、良好な分散剤は提案されこなかった。

最近われわれは、長鎖アルカン基を

保有し側鎖結晶性を示すモノマーと溶媒親和性を示すモノマーを用いたブロック共重合体を分子設計し、これをリビングラジカル重合で合成することで、極少量で濃厚PE微粒子サスペンションの粘度を1/100以下にまで減少する、劇的な効果を示す分散剤を創生することに成功した。また、この側鎖結晶性ブロック共重合体 (SCCBC: Side Chain Crystalline Block Copolymer) を用いたサスペンションが、温度により粘度をコントロールできる

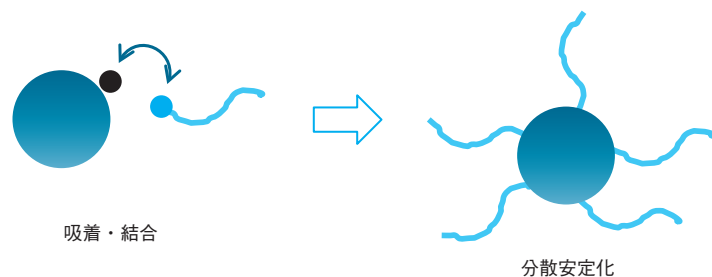


図1 通常の分散剤の機能発現メカニズムのモデル図

熱レオロジー流体機能を保有することを見出した³⁾⁴⁾。このような機能を保有するSCCBCはきわめて多様な分子構造で種々の分野に適用することができることがわかりつつあり、現在われわれはこの種の一連の側鎖結晶性ブロック共重合体を**Sensper***と命名し、適用研究を行っている。本稿ではこのSensperのインテリジェントマテリアル機能について紹介し、その将来的な展開についても述べる。

2 PE微粒子分散剤機能をもつ側鎖結晶性ブロック共重合体の創製

側鎖が長く(炭素連鎖で10程度以上)その側鎖の構造がアルカン鎖のようにPEなどの結晶性高分子と同等の場合、その高分子は側鎖で結晶化が起こることが知られている⁵⁾。また一方で、PEの結晶格子が基板として存在している場合、同等のアルカン鎖が近接するとエピタキシャルに吸着・配列する可能性のあることが、山本により計算シミュレーションで示されている^{6)~8)}。これらの知見をもとに、われわれは側鎖結晶性部位を形成するモノマーとし

てステアリル酸アクリレート(STA)を、また溶媒親和性部位を形成するモノマーとしてノルマルブチル酸アクリレート(NBA)を用い、リビングラジカル重合によりきわめて分子量がそろったSCCBCを作製した。重合されたSCCBCの化学構造を模式的に図2に示す。このSCCBC中で、それぞれの分子量が約6,000、全体で1万2,000のSensper N1266*を7.4 μm のPE微粒子の40wt%酢酸ブチル濃厚サスペンションに、粒子濃度の1 wt%添加したところ、当初1094 mPa/secであった粘度が、0.5%以下の5 mPa/secへと著しく減少した。

図3にはSensperがPE微粒子サスペンションに対して良好な分散剤として

機能するメカニズムのイメージ図を示す。Sensperの側鎖結晶性アルカン鎖は十分に主鎖との距離があるために側鎖のみで配列・結晶化することが可能であり、実際に今回重合したSensper N1266は乳白色・固体であり、融点をもつ。また、この側鎖はPEと類似の構造をしているために、PE粒子表面の結晶格子とエピタキシャルに配列・吸着し、擬似結晶を形成すると考えられる。一方、溶媒親和性の部位はPE粒子と吸着する機能を保有しておらず、逆に溶媒中に主鎖を伸ばしたような構造となる。SensperはPE微粒子サスペンション中でこのような構造を取るために、表面の相互作用力が乏しいとされてきたPE微粒子サスペン

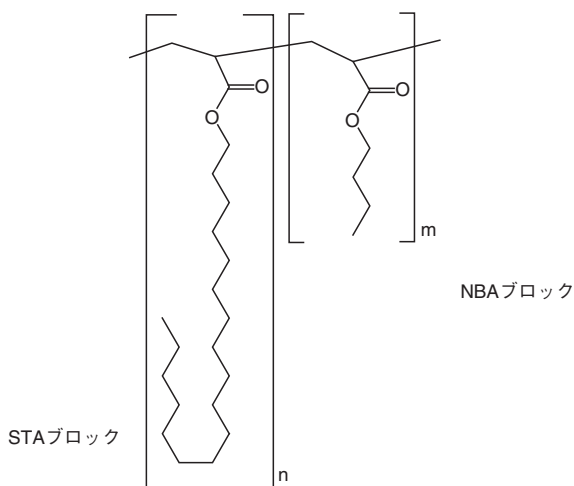


図2 今回分子設計を行い、リビングラジカル重合で合成したStearyl Acrylate (STA)-n-Butyl acrylate (NBA) ブロック共重合体の化学構造

【Sensper】

Sensitive Dispenserから命名。岐阜セラック製造所の製品に~perで終わるものが多いことも関係している。

【N1266】

Nは、STA-NBA系がSensperの基本となるブロック共重合体という意味合いで、“normal”から取っている。また、12は全体の分子量が12,000であること、66は構成しているブロックの各分子量が6,000であることから取っている。したがって、仮に全体の分子量が15,000で、STAが9,000、NBAが6,000の場合、Sensper N1596となる。

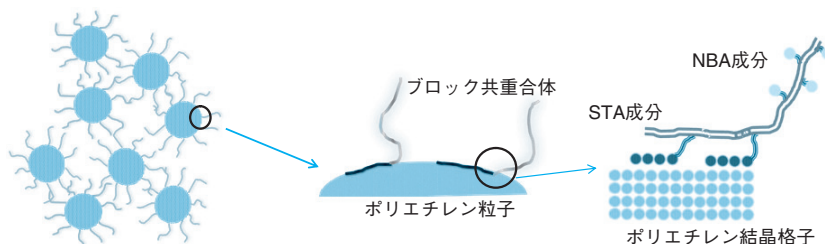


図3 側鎖結晶性ブロック共重合体の配列・吸着メカニズムと分散剤効果発現メカニズム

ンの分散剤としての機能を発揮すると考えられる。

表1は種々の高分子微粒子濃厚サスペンションに対して、今回重合した Sensper N1266を添加し、分散剤機能を検討した結果である。表から明らかのように、結晶化度の低い低密度PEからなる微粒子サスペンションでは、粘度の低下率が低いことがわかる。また、結晶構造がまったく異なるポリプロピレン (PP) 微粒子では、まったく粘度変化がなく、図3で提示したメカニズムがなりたつと考えられる。一方、ナイロン12微粒子に対しては分散剤効果が表れている。これは、ナイロン12がアルカン連鎖を保有すること、また結晶構造が平面ジグザグであり、Sensperの側鎖アルカンが並列しやすいためであろうと考えることができ

る。

このように対象となる微粒子の基本構造と類似の構造からなる長鎖側鎖をもつ高分子は、側鎖部分で微粒子と相互作用すると考えることができ、ほかの高分子微粒子系に対しても同様の対応が可能であると考えることができた。実際われわれはテフロン類似の構造をもつSensperを重合し、テフロン微粒子サスペンションに対して分散剤効果が発現されることを確認している。

また一方で、溶媒親和性部位を溶媒種に合わせて選択することで、水などの極性溶媒に対してPE微粒子を分散することも可能であり、図3に示されるコンセプトは幅広い応用性を保有している。

表1 さまざまな高分子微粒子分散系に対するSensper N1266の効果

粒子種	素材高分子	濃度 (wt%)	粘度 (mPa·s)		減少率 (%)
			オリジナル	添加後	
Ceridust 3620 ^{*1)}	高密度ポリエチレン	40	1360	6.2	99.5
ME 0520 ^{*2)}	低密度ポリエチレン	40	311	15	95.2
MIPELON PM200 ^{*3)}	超高密度ポリエチレン	50	830	15	98.2
Propylmat 31 ^{*4)}	ポリプロピレン	45	536	554	3.4
GPA-500 ^{*5)}	ポリアミド12	52	734	95	87.1

*1) Clariant International Ltd, *2) DEUREX Micro-Technologies GmbH, Adresse, *3) Mitsui Chemical, INC., *4) Micro Powder, *5) Ganz Chemical Co., LTD.

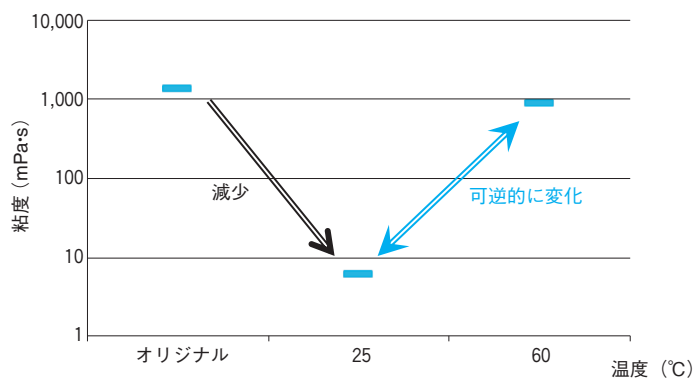


図4 温度により粘度が可逆的に変化する熱レオロジー流体挙動

3 熱レオロジー流体機能

われわれはこのSensperの分散剤効果を検討している際に、粘度減少したPE微粒子濃厚サスペンションが系の保持温度を上昇するとある温度以上で急激に粘度が増加する現象を見出した。図4にこの温度に対する粘度変化を示すが、25°Cでは良好な流動性を示していた溶液が、65°Cではまったく流動性を失っていることがわかる。この現象は、温度を低下するとともに低い粘度に戻る可逆性を示し、何度でも繰り返しが可能である。すなわち、ある転移温度を境に、その温度以上では分散剤効果が消滅し、また、その温度以下では分散剤効果が復元する。われわれはこの現象を「熱レオロジー」(TR: Thermal Rheology)と称し、このような特性を示す流体を「熱レオロジー流体」(TR Fluid: Thermal Rheological Fluid)、略して「TR流体」と命名している。

このように、外部刺激により粘度を調節できる流体としては、電気粘性流体 (Electro Rheological Fluid: ER流体) および磁気粘性流体 (Magneto Rheological Fluid: MR流体) が知られているが、TR流体は以下の点でこれらに対して優位性をもつと考えられる。

(1) 外部刺激に方向性がない

ER流体もMR流体も、操作方向に対して必ず垂直方向に電場あるいは磁場を設定しなければならない。一方、TR流体は環境温度だけで作用するために、刺激に方向性の制限がない。

(2) 特別な回路の必要がない

ER流体やMR流体では、別途それに対応した回路を設定しなければなら

ない。ER流体では特に絶縁を確保しなければならない。

(3)ギャップの設定がいらぬ

ER流体やMR流体では、電圧や磁力密度が作用因子となる。TRでは作用面の距離に依存せず、作用面が離れていても、全体的に高粘度となる。

(4)コストが安い

ER流体もMR流体も、その機能を発揮する系が特殊であり、高価である。TR流体は汎用の結晶性高分子の微粒子でよく、また、溶媒も水から汎用の有機溶媒、あるいはエンジンオイルまで、用途に合わせた選択ができる。

(5)電気や磁気が利用できない個所にも適用が可能である

ER流体やMR流体は電気や磁気の利用に制限がある箇所では使用できないが、TR流体は、たとえば医療現場や飛行機などの制限のある箇所でも適用が可能である。

(6)外部からの制御が不要である

ER流体やMR流体は必ず外部からの制御が不可欠である。しかしながらTR流体は温度上昇を自ら判断し回転に制限を加えるなどの機能を保有しており、従来センサーと組み合わせが不可欠であった装置に対しても、自らがセンサー的に働き、かつ作動が可能である。

このTR流体の機能発現メカニズムと実際の流体の様子を図5に示すが、転移温度以下では図2に記したようにSCCBCの側鎖結晶性部位が粒子表面にエピタキシャルに配列・吸着し、分散剤としての効果を示すのに対し、このエピタキシャルに配列・吸着している疑似結晶部位が融解する転移温度以上では、SCCBCが粒子表面から離脱

し、分散剤としての機能が失われるためであると考えられる。

図6にSensperのPE吸着サイトとなる部位の化学構造をLauryl Acrylate (LA), Stearyl Acrylate (STA), Behenyl Acrylate (BHA) とかえた場合の転移温度の変化を示す。結晶性側鎖長が長くなるほど転移温度が高温となることが示されている。転移温度はさらにSensperの吸着部位の分子量にも依存しており、ひろい温度領域で任意にコントロールすることが可能である。

4 未来に向けて

Sensperは、従来良好な分散剤が存在していなかったPE微粒子分散系に対して、結晶部位へのエピタキシャルな吸着現象を利用した、新たなコンセプトの分散剤であり、その効果は著しいものがある。また、このコンセプトはPE系粒子だけでなく、ナイロンやテフロン系へも展開が可能であることが確認されている。

さらにSensperを用いた結晶性微粒子分散系は、温度の昇温・降温によりSensperの吸着部位の疑似結晶が融解・離脱と結晶化・吸着を可逆的に繰り返すことにより、粘度の増加・減少

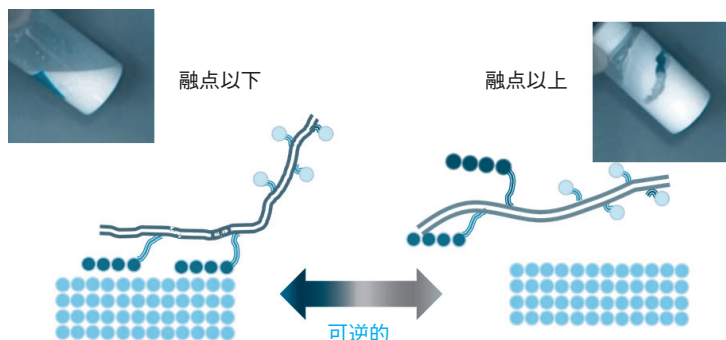


図5 熱レオロジー流体挙動の機能発現メカニズムと、実際の流体の様子

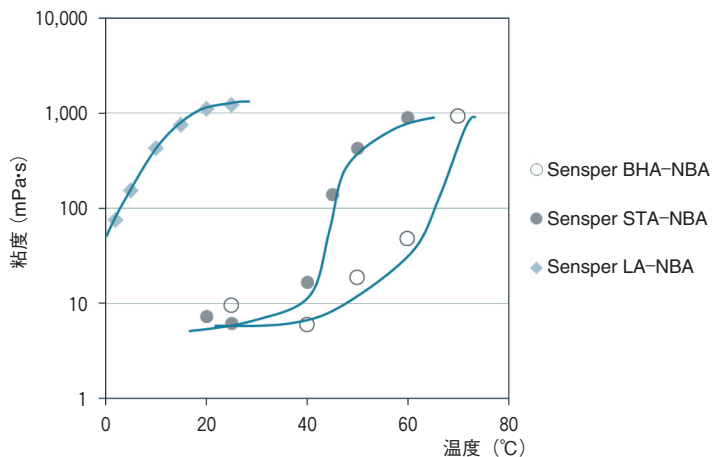


図6 さまざまなSensperでの熱レオロジー流体挙動の測定例

が転移温度をもって不連続的にコントロールできるTR流体効果を発現する。このTR流体はER流体やMR流体にない特性を保有しているため、今後多くの分野への適用研究が行われることを期待したい。

また、Sensperはその特性上、従来改質が困難であったPE基板を、特別な処理を施すことなく、たとえば親水化するなどの改質を行うことが可能である。従来PE基板の表面特性をかえるためには、放射線や電子線での処理や、あるいは表面に官能基を導入してグラフト重合を行うなど、非常に手間のかかる手法を用いる必要があった。特にLiイオン二次電池で多用されているPE製のセパレータのような微多孔体の細孔内部の表面特性改質は、困難であり、種々の方策が試みられている。しかしながらSensperを用いることで、PEからなる細孔の表面の改質も、単にSensper溶液に浸漬するだけ容易に行うことができる。さらに、Sensperを用いることにより、その表面特性を温度により調節できる機能を導入することが可能である。図7はSensperでフィルターの細孔を改質する前と種々のSensperで改質した後のPEの多孔性フィルターの有機溶媒透過性を、Liイオンの透過性の温度依存性で評価した結果である(温度依存性がわかりやすいように、35°Cの伝導率の値で規格化を行っている)。ここで用いたSensperは、吸着部位がSTA、溶媒親和性部位がNBAのN型のものであり、全体の分子量が6,000、STAが3,000、NBAが3,000のN0633と全体の分子量が110,000、STAが5,000、NBAが6,000のN1156である。図からわかるように、非修飾のPEフィルターではLiイオンの透過性に温度依存性はほと

んどみられないのに対し、Sensperで修飾したPEフィルターでは、約55°Cで透過性が不連続に減少する転移現象がみられる。この機能発現メカニズムは、図8のように説明することができる。まず低温ではSensperの側鎖結晶性部位がPE表面に配列・吸着することにより、細孔内部までの表面特性を電解液に対して濡れやすいように改質する。一方、電池温度が上昇すると、配列・吸着が融解・離脱する転移温度において、SensperがPE表面から外れるため、PE表面がむき出しとなるこ

とにより、電解質に対して濡れ性が減少すると考えられる。このため、Liイオンが通過できる有効半径が減少するために、抵抗が増す結果となったと考えられる。理論計算では、Sensperが配列・吸着している場合と融解・離脱したときとで、有効半径は約半分となるという結果が得られている。

Liイオン二次電池では過充放電による熱暴走を防止するために、PE製セパレータが過熱により溶解し細孔が軽鎖され回路を遮断するシャットダウン機能を設けている場合が多い。しかし

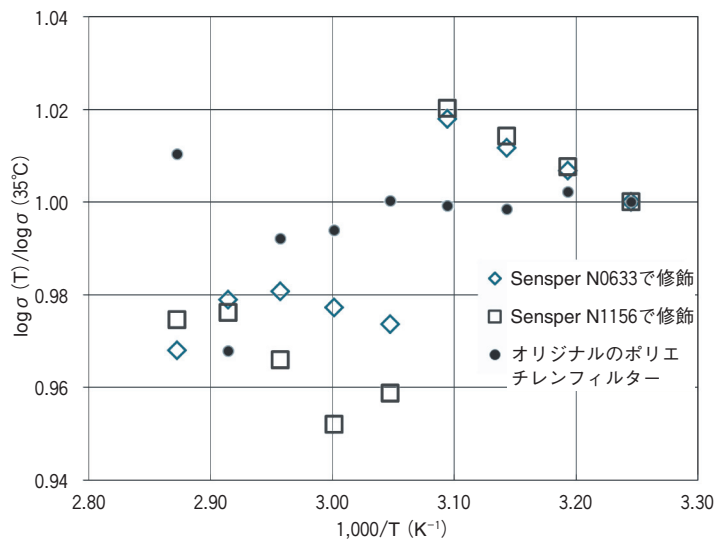
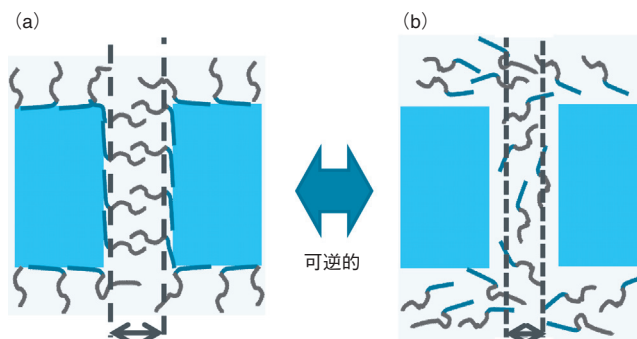


図7 35°Cの値で規格化したさまざまな系でのLiイオンの電導性の温度依存性



(a) は低温でのイメージ、(b) は転移温度以上でのイメージ。Liイオンの有効移動パスを破線で表している。

図8 Liイオン伝導性に対するSensperの機能発現メカニズムのモデル図

ながら、この機能により逆に冷却・結晶化過程でセパレータが収縮し、短絡・暴走が生じる可能性が指摘されている。そのため、収縮率の低いセパレータの開発が課題となっている。また、一度細孔が閉鎖されたセパレータは復元が不可能であるため、電池の再利用ができないという欠点も指摘されている。

今回見出されたSensperの機能を応用展開すると、電池が過充放電により昇温した場合、SensperがPEの細孔壁から離脱することにより電池抵抗が増し、出力制限がかかると思われることができる。これにより、回路的に昇温を検知することも可能であるが、また、ある程度は自動的に反応が制御され、昇温が抑えられるあるいは降温する可能性も考えることができる。もちろんこの機能を十分に活用するためには、Sensperの分子設計をさらに詳細に検討する必要があるが、最終的には自分で出力を制御して常に最適な状態を保つインテリジェント機能を保有した電池を構築することも不可能ではないと思われる。

Sensperは、その機能発現メカニズ

ムから、対象となる高分子はPEに限らずあらゆる結晶性高分子あるいは無定形高分子にまで展開することが可能であると考えられる。今後もニーズに合った分子設計と機能発現メカニズムの検証研究が望まれる。

[文 献]

1) S. Yao, T. Matsumoto: *J. Non-Newtonian Fluid*

Mechanics, **25**, 197 (1987).

2) Ir.R. Rutgers: *Rheol. Acta.*, **2**, 305 (1962).

3) S. Yao, S. Ichikawa: *Nihon Reoroji Gakkaishi (J. Soc. Rheol. Japan)*, **39**, 181 (2011).

4) S. Ichikawa, S. Yao: *Nihon Reoroji Gakkaishi (J. Soc. Rheol. Japan)*, **40**, 37 (2012).

5) K. Shiratsuchi, T. Matsumoto, S. Yao, N. Shiraishi: *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 1217 (1987).

6) T. Yamamoto: *J. Chem. Phys.*, **107**, 2653 (1997).

7) T. Yamamoto: *J. Chem. Phys.*, **109**, 4638 (1998).

8) T. Yamamoto: *Polymer*, **50**, 1975 (2009).



八尾 滋 Shigeru Yao

福岡大学 工学部化学システム工学科 教授

略 歴：1981年、京都大学卒業。1986年、同大学大学院工学研究科高分子化学専攻博士後期課程単位修得満期退学。1988年、京都大学工学博士。1986年、宇部興産(株)。1999年、同社高分子基礎研究部部長。2007年、(株)三菱総合研究所シニアリサーチプロフェッショナル。2011年より現職。

専 門：レオロジー、計算機科学、機能性材料設計

受賞歴：日本レオロジー学会有功賞受賞(2000)

著 書：『レオロジーデータの測定・解釈と新しい粘度調整技術【事例集】』(分担執筆、技術情報協会、2005)、『高分子膜を用いた環境技術』(最先端材料システム One Point 6) (分担執筆、共立出版、2012)

E-mail：shyao@fukuoka-u.ac.jp

U R L：http://www.cis.fukuoka-u.ac.jp/~shyao/index.html



市川 賢 Satoshi Ichikawa

株式会社岐阜セラック製造所 グループ長

略 歴：2000年、三重大学卒業。2002年、同大学大学院分子素材工学研究科修士課程修了。2002年、(株)岐阜セラック製造所。

専 門：高分子化学

