

## 新規超分子相互作用と知的素材機能を持つ 側鎖結晶性ブロック共重合体の創生

側鎖結晶性ブロック共重合体が発現する熱レオロジー機能の組成・濃度依存性  
(福岡大学工学部) 大熊徹、中野涼子、関口博史、○八尾滋

[2H01]

側鎖結晶性ブロック共重合体のポリエチレン表面改質効果  
(福岡大学工学部) 中野涼子、杉真太郎、関口博史、○八尾滋

[3Pa103]

(Tel:092-871-6631(6420), e-mail:shyao@fukuoka-u.ac.jp)

福岡大学工学部の大学生の杉真太郎と大学院生の大熊徹、関口博史助手、中野涼子助教および八尾滋教授は、長鎖アルカン鎖を側鎖に持つモノマーと溶媒親和性や親水性などの機能を発揮するモノマーを用いた側鎖結晶性ブロック共重合体 (Side Chain Crystalline Block Co-polymer : SCCBC) をリビングラジカル法により合成し、これが新たな結晶・結晶超分子相互作用と知的素材機能を発揮することを見出した。

長鎖アルカン鎖の側鎖を保有する高分子がその側鎖で結晶化することは従来から知られてきたが、八尾教授らはこの機能を保有するモノマーと溶媒親和性を持つモノマーからなるブロック共重合体がポリエチレン (Polyethylene : PE) 微粒子分散系の粘度を 2 ケタ以上も低減する機能を保有していることを見出した。PE は高結晶性であり、耐溶媒性の特性を持つことから、プラズマ処理などの物理的な方法以外にこれまで表面改質は不可能と考えられてきた。しかしこのブロック共重合体は、側鎖結晶性部位で PE 結晶と吸着機能を発揮し、PE の表面を任意の特性に改質することが可能である。図 1 には SCCBC 添加前後での PE 粒子表面の走査電子顕微鏡写真を示す。添加後、PE 粒子表面が SCCBC に覆われていることが判る。また図 2 には SCCBC と PE の接着界面の透過電子顕微鏡写真を示す。図から界面で両者がきわめてよく接着していることが判る。高分子結晶部位同士がこのように強い相互作用を示して吸着する現象はこれまで観察されたことがなく、新たな結晶・結晶超分子相互作用力が見出されたと言える。

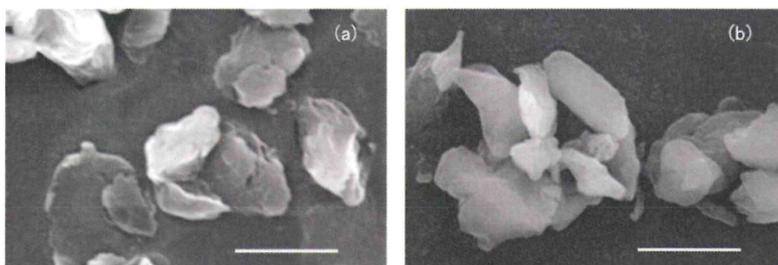


図 1 : SCCBC 添加前(a)と添加後(b)での PE 微粒子の走査型電子顕微鏡写真。スケールバーは 10 $\mu$ m。

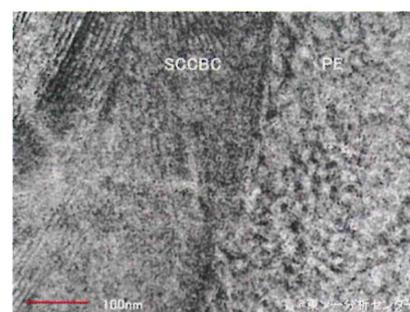


図 2 : SCCBC と PE の接着界面の透過型電子顕微鏡写真。スケールバーは 100nm。

さらに、SCCBC を添加し粘度が低減された PE 微粒子分散系は、昇温することにより粘度が温度上昇に追従して増加する、通常とは逆の現象を起こすことも明らかにされた。またこの現象は可逆的に何度でも繰り返すことが出来ることも確認されている。この機能は図 3 のように説明できる。即ち低温において結晶・結晶超分子相互作用により吸着していた SCCBC と PE が、温度上昇に伴い SCCBC の融点付近で SCCBC の結晶が融解し、結晶・結晶相互作用力が喪失するために

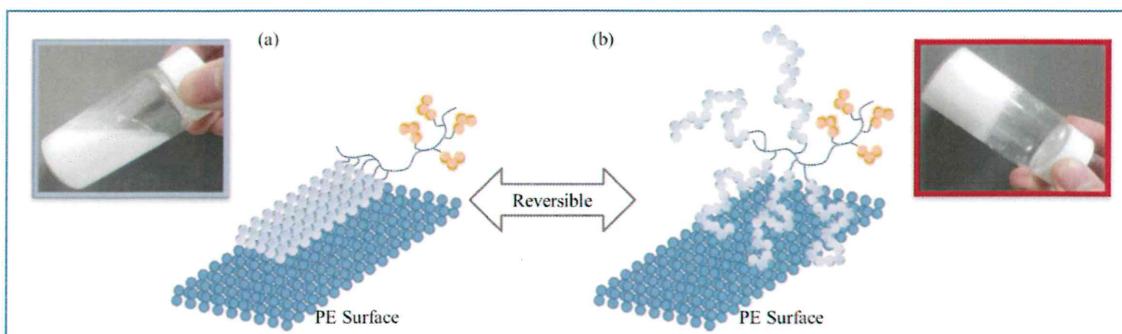


図3：温度による SCCBC-PE 界面での吸着・脱着メカニズムのイメージ図。  
 図中写真はそれぞれ低温および高温状態での TR 流体の様子。

PE 表面が未改質の状態に戻り、修飾作用が消失するためであると考えられる。

この流体機能は熱レオロジー (Thermal Rheology : TR) と称することが出来、このような機能を発揮する流体を、熱レオロジー流体 (Thermal Rheological Fluid : TR 流体) と呼ぶことができる。TR 流体は、既存の電気粘性流体 (Electro Rheological Fluid : ER 流体) あるいは磁気粘性流体 (Magneto Rheological Fluid : MR 流体) と比較して、特殊な電気回路が要らない、飛行機や病院で使用できる、安価である、水系でも適用可能である、雰囲気温度を自己判断して作動できる、などの特徴を持つ、幅広い適用分野を持つ知的機能材料である。

一方、SCCBC は対となるモノマーの機能を選ぶことで、PE 表面に任意の機能を付与することが可能である。例えばエチレンオキシド (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-) 構造を側鎖に持つモノマーを導入することで、PE セパレータに電解液との濡れ性や Li イオンの伝導機能を付与することが出来る。同様に PE 基材表面に極性基を導入することが出来、各種接着剤との親和性を増すことが出来る。これらの改質方法も、PE との親和性のある側鎖結晶性部位が吸着性を有するために極めて簡便であり、1wt%程度の SCCBC の低濃度溶液に浸漬あるいはコーティングするだけで、PE 基材表面あるいは多孔質膜内部を任意の特性に改質することが出来る。図4は未改質品および改質品をエポキシ樹脂で接着した試料を引張試験に供した結果の例である。未改質品は接着部剥離が起きているが、改質品は剥離するまでに PE 部が伸びており、良好な接着性を示しているのが判る。また接着した試料は、温水に浸漬するだけで接着部を破損することなく容易に剥離することが可能である。

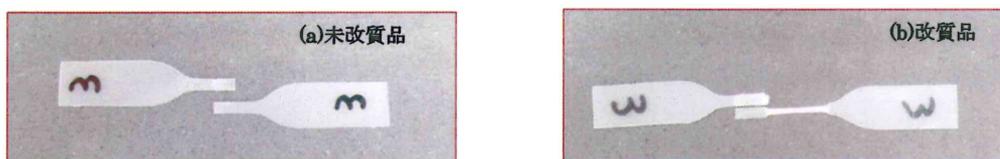


図4:未改質および SCCBC により改質した PE を接着した試料の引張試験後の試料の様子。

このように、今回創生された側鎖結晶性ブロック共重合体はそれ自体で、これまでになかった結晶-結晶超分子相互作用力を発揮し、極少量かつ簡便な手法で濃厚 PE 分散系の粘度を提言したり、PE 基材および多孔膜に新たな機能を付与することが可能である。さらに温度コントロールにより粘度調節ができたり、基材を元の物性に戻したり再使用したりできるなど、省エネルギーかつ環境に優しい、幅広い適用範囲を持つ新しい知的機能材料である。

#### <適用分野>

熱レオロジー流体：ダンパー、アクチュエーター、ペイント、化粧品、各種知的機能流体など

PE 多孔質膜改質：リチウムイオン二次電池機能性セパレータ、燃料電池、各種知的機能膜など

PE 表面改質：可逆的亲水性化、可逆的接着能付与、保湿基材、各種知的機能基材など