

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2010

課題番号：18068009

研究課題名（和文）相分離過程における構造成長ダイナミクスと
絡み合いダイナミクスのカップリング

研究課題名（英文）Coupling of phase growth dynamics and entanglement dynamics
during phase separation process

研究代表者

渡辺 宏 (WATANABE HIROSHI)

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号：90167164

研究分野：複雑系・ソフトマターのダイナミクスとレオロジー

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：高分子ブレンド、構造成長ダイナミクス、絡み合いダイナミクス、
カップリング、誘電緩和、粘弾性緩和

1. 研究計画の概要

(1) 背景

凝縮系中の高分子鎖の長時間ダイナミクスは、絡み合いに支配される。均質ホモポリマー系の絡み合いダイナミクスは、管モデルによってかなり良く記述される。しかし、ブレンド系などの不均質系では、組成分布に伴って絡み合い点間分子量 M_e と局所摩擦 ζ が空間的に分布し、さらに、相構造が鎖の運動に対する排除領域として働くため、絡み合いダイナミクスの分子描像が十分には確立されていない。特に、相分離過程においては、鎖のダイナミクスが相の成長速度を支配し、同時に、鎖のダイナミクスを支配する M_e 、 ζ の空間分布と排除領域の状態は相構造で決定される。このように構造成長のダイナミクスと強くカップルした絡み合いダイナミクスに対する分子描像は、不明のまま残されてきた。

(2) 目的

本研究の目的は、このような相構造形成過程における絡み合いダイナミクスと構造成長のダイナミクスについて実験的な知見を累積し、空間的尺度が異なるこれらのダイナミクスの間のカップリングに対する分子描像を確立することにある。

具体的には、A 型双極子を有し鎖全体の運動が誘電活性となるシス-ポリイソプレン (PI) を含むブレンド系、および、結晶性高分子系を対象として、鎖の絡み合いダイナミクスを粘弾性・誘電測定などの手法により検出し、構造成長のダイナミクスを X 線・光散乱測定により検出する。得られた結果を比較し

て、これらの 2 種のダイナミクスのカップリングの詳細を明らかにする。

本研究は、これまでに行われてきた PI の誘電緩和についての研究を発展させたものである。種々の測定によって絡み合いダイナミクスを多角的に検出し、構造成長のダイナミクスとのカップリングを分子論的に明らかにしようとする着想は、本研究の独創である。

2. 研究の進捗状況

前記の目的に沿って、これまで、主に、シス-ポリイソプレン (PI) とポリ(p-t-ブチルスチレン) (PtBS) の低温相溶型ブレンドの誘電および粘弾性緩和挙動を検討してきた。その結果、低温の均一混合状態においても、ブレンド中の速い成分の局所摩擦 ζ は遅い成分の濃度分布を反映する空間分布を持ち、その温度・組成依存性は有効ガラス転移温度の分布を考慮した WLF 型実験式として定式化できることや、 ζ の空間分布が速い成分の末端緩和に対して熱-レオロジー的複雑性を賦与することなどを明らかにした。また、遅い成分の緩和の時間スケールでは速い成分が濃度分布を平滑化させるため、遅い成分の ζ は空間的分布を持たず通常の WLF 式で記述可能なことや、遅い成分の末端緩和は熱-レオロジー的単純性を示すことも見出した。さらに、ブレンド中の絡み合い点間分子量 M_e を、ホモポリマー系と同様に、packing length の概念に基づいて定式化することも明らかにした。

ブレンド中の絡み合いダイナミクスを ζ

と M_e を用いて正確に記述するため、絡み合いホモ PI 系の緩和挙動を、誘電データ、粘弾性データの比較に基づいて精密解析した。現在の管モデルは、緩和部分が溶媒と等価であるとする「完全管膨張」の分子描像に立脚している。本研究の精密解析から、この描像では空間スケールと時間スケールが整合的に粗視化されていないことを明らかにした。さらに、この整合的粗視化を行う「完全管膨張」の分子描像を確立し、この描像に基づいてブレンド中の絡み合いダイナミクスを記述する基礎を構築した。

3. 現在までの達成度

②当初の計画以上に進展している。

(理由)

本研究以前の研究では、相溶性ブレンド中の速い成分、遅い成分ともに、局所緩和については熱-レオロジー的複雑性を示すが、終端緩和は熱-レオロジー的単純性を示すと考えられてきた。本研究では、有効ガラス転移温度が大きく異なる成分より成るブレンド中では、速い成分の終端緩和が熱-レオロジー的複雑性を示すことを世界で初めて見出し、この複雑性が局所摩擦 ζ の空間分布を反映することを明らかにした。

従来の研究ではブレンド中の絡み合い点間分子量 M_e に対して単純な平均則しか仮定されていなかった。本研究では、成分鎖の緩和を誘電データと粘弾性データに基づき分離・評価することで、この M_e が packing length の概念に基づいて定式化できることを見出し、 M_e の分子論的意味合いを明確にした。

絡み合い系に対して広く用いられている現在の管モデルは、緩和部分を溶媒と等価とする「完全管膨張」の分子描像に立脚している。本研究では、世界で初めて、この描像では空間スケールと時間スケールが整合的に粗視化されていないことを明らかにしてモデルの不備を指摘し、さらに、この整合的粗視化を行う「完全管膨張」の分子描像を確立した。

これらの成果は、いずれも、従来の定説の不備を明らかにし、ブレンド中の絡み合いダイナミクスの精密な理解をもたらしたものである。また、渡辺 (研究代表者) が高分子学会賞 (2008 年) を受賞したことや、ノーベル物理学賞受賞者 de Gennes 博士の追悼カンファレンス (2009 年 2 月 2-5 日; シャモニー, フランス) において渡辺が招待講演を行ったことなどからうかがえるように、本研究の成果は国内外から高く評価されている。これらの点から、本研究は、当初の計画以上に進展していると判断される。

4. 今後の研究の推進方策

上記の成果を踏まえて、今後は、相溶域が PI/PtBS 系より狭い低温相溶型 PI/ポリ(p-トリメチルシリルスチレン)ブレンド系および結晶性高分子(ポリエチレン、ポリプロピレン)について、鎖の絡み合いと相成長の関連を解明し、絡み合いダイナミクスと相成長ダイナミクスのカップリングに対する分子描像を確立する。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 39 件)

(1) Q. Chen, Y. Matsumiya, Y. Masubuchi, H. Watanabe, and T. Inoue, “Component Dynamics in Polyisoprene/(poly-tert-butyl styrene) Miscible Blends”, *Macromolecules*, **41**, pp.8694-8711, 2008, 査読有.

(2) H. Watanabe, Y. Matsumiya, E. van Ruymbeke, D. Vlassopoulos, and N. Hadjichristidis, “Viscoelastic and Dielectric Relaxation of a Cayley-tree Type Polyisoprene: Test of Molecular Picture of Tube Dilation”, *Macromolecules*, **41**, pp.6110-6124, 2008, 査読有.

(3) H. Watanabe, Y. Matsumiya, J. Takada, H. Sasaki, Y. Matsushima, A. Kuriyama, T. Inoue, K. H. Ahn, W. Yu, and R. Krishnamoorti, “Viscoelastic and Dielectric Behavior of a Polyisoprene/Poly(4-tert-butyl styrene) Miscible Blend”, *Macromolecules*, **40**, pp.5389-5399, 2007, 査読有.

(4) H. Watanabe, T. Sawada, and Y. Matsumiya, “Constraint Release in Star/Star Blends and Partial Tube Dilation in Monodisperse Star Systems”, *Macromolecules*, **39**, pp.2553-2561, 2006, 査読有.

[学会発表] (計 25 件)

(1) H. Watanabe, “Polymer Dynamics in Miscible Blends”, *de Gennes Discussion Conference*, 2009 年 2 月 4 日, アルピーナ・ホテル, シャモニー, フランス.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)