

機関番号：14301  
 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）Study of coupling between 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

研究成果の概要（和文）：静的には均一な 2 成分高分子ブレンド系中においても、成分濃度の動的ゆらぎが存在する。この動的不均一性が成分高分子鎖の大規模運動に与える効果を誘電緩和と力学緩和を併用して検討し、速い緩和成分にとっては濃度ゆらぎが実効的に凍結されているため温度-時間換算則が成立しないことや、Rouse 平衡化が遅延されるために絡み合い平坦部がマスクされることなどを見いだした。相溶性ブロック共重合体系についても、ブレンド系と対応する挙動を見いだした。

研究成果の概要（英文）：In miscible polymer blends, the component concentration still fluctuates. The effects of this dynamic heterogeneity on the global dynamics of the component chains therein were investigated with viscoelastic and dielectric methods. It turned out that the dynamic heterogeneity is effectively quenched in the time scale of the relaxation of the fast component thereby providing this component with the thermo-rheological complexity and masking its entanglement plateau. The corresponding behavior was found also for block copolymers in a miscible state.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	20,500,000	0	20,500,000
2007 年度	17,800,000	0	17,800,000
2008 年度	5,400,000	0	5,400,000
2009 年度	7,200,000	0	7,200,000
2010 年度	7,200,000	0	7,200,000
総計	58,100,000	0	58,100,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学 高分子・繊維材料

キーワード：相溶性高分子ブレンド、動的不均一性、粘弾性緩和、誘電緩和、絡み合い、温度時間換算則、ブロック共重合体

## 1. 研究開始当初の背景

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、ブレンド系では、静的には均一状態であっても、動的には局所摩擦  $\zeta$  が空間的に分布した不均一な状態にあり、また、絡み合い点間分子量  $M_e$  もバルク系とは異なるため、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。さらに、ブロック共重合体系では、ブロック間の化学的連結性も、鎖のダイナミクスに強い拘束を与えるが、その詳細は不明のまま残されてきた。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、静的には均一状態にある相溶性ブレンド中における動的不均一性が成

分高分子の遅いダイナミクスに与える影響を実験的に解明することにある。また、相溶状態のブロック共重合体ダイナミクスにブロック間の連結性が与える効果の解明、絡み合いダイナミクスの詳細の解明も本研究の目的である。

具体的には、主鎖骨格に平行な A 型電気双極子を有し、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、ブロック共重合体系、ホモポリマー系を対象として、鎖の遅いダイナミクスを粘弾性測定と誘電緩和測定の手法により検出し、得られた結果を比較して、成分鎖の遅いダイナミクスの詳細を明らかにする。その結果は、相分離構造を形成するブレンド系における相分離ダイナミクスと絡み合いダイナミクスのカップリングを解明する際の基礎的知見となる。

本研究は、これまでに行われてきた PI のダイナミクスについての研究を発展させたものである。粘弾性測定と誘電緩和測定という異種測定を併用することによって鎖の遅いダイナミクスを多角的に検出しようとする着想は、本研究の独創である。

### 3. 研究の方法

#### (1) 試料合成・特性解析

高真空ラインを用いてアニオン重合を行い、シス-ポリイソプレン (PI) とポリ(*p*-tert-ブチルスチレン) (PtBS) のホモポリマーおよび PI-PtBS ジブロック共重合体を合成した。得られた試料について、紫外吸光計を併設した光散乱 GPC を用いて分子特性を決定した。

#### (2) 測定

上記の PI 試料と PtBS 試料のブレンド系および PI-PtBS ジブロック共重合体系について、小角 X 線散乱 (SAXS) 測定、示差熱吸収測定、粘弾性測定、誘電測定を行った。また、多分岐 PI 試料についても測定を行った。

#### (3) 解析

PI/PtBS ブレンド系の誘電データ、粘弾性データに対して WLF 解析を行い、ホモ PI 系、ホモ PtBS 系について定義される「等セグメント緩和時間」状態において、ブレンド系とホモポリマー系の動的挙動を比較した。また、PI-PtBS ジブロック共重合体系のデータについても、この状態において、ブレンド系のデータと比較した。さらに、多分岐 PI 試料について管膨張モデルを検証した。

### 4. 研究成果

#### (1) PI/PtBS ブレンド系

異種高分子のブレンド系では、相溶状態においても、系中の各成分鎖の有効ガラス転移温度  $T_g^{\text{eff}}$  に差が存在し、各成分鎖のセグメント摩擦係数  $\zeta$  は異なる温度依存性を示す。このため、系全体の終端緩和挙動には温度-

時間換算則が成立しない。一方、個々の成分鎖については、この換算則が成立すると考えられて来た。しかし、相溶性の PI/PtBS ブレンド系に対する本研究は、個々の成分鎖についても常に温度-時間換算則が成立する訳ではないことを示す。一例として、図 1 に分子量  $M_{\text{PI}} = 9.9$  万、 $M_{\text{PtBS}} = 34.8$  万の PI, PtBS のブレンド系 (PI 含率  $w_{\text{PI}} = 50$  wt%) の誘電損失  $\epsilon''$ 、および貯蔵剛性率  $G'$ 、損失剛性率  $G''$  の角周波数 ( $\omega$ ) 依存性を示す。いずれの成分も純状態での絡み合い点間分子量 ( $M_{e,\text{PI}} = 0.5$  万、 $M_{e,\text{PtBS}} = 3.8$  万) より十分に大きな分子量を持つので、ブレンド中でも互いに絡み合った状態にある。

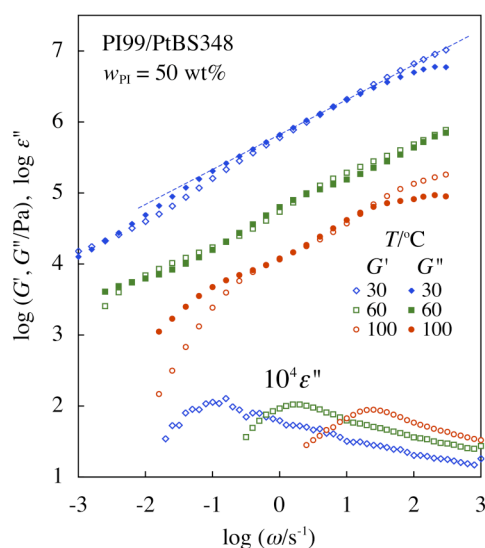


図 1. PI/PtBS 相溶性ブレンド絡み合い系の粘弾性緩和および誘電緩和挙動

PI は鎖骨格に平行な A 型双極子を持ち、その大規模運動は誘電活性となるが、PtBS は A 型双極子を持たないので大規模運動は誘電不活性となる。従って、図 1 で観察される誘電緩和は PI 鎖の大規模運動を反映する。明らかに、この誘電緩和はブレンド系全体の終端粘弾性緩和より速い。このことから、PI が系中の速い成分、PtBS が遅い成分であり、セグメント摩擦係数  $\zeta$  は PtBS の方が大きいと結論される。さらに、誘電緩和と同じ周波数域において観察される速い粘弾性緩和は、PI の終端緩和とそれが誘起する PtBS の部分緩和に帰属される。

図 1 のデータに温度-時間換算則が成立するかどうかを検討するため、基準温度  $T_f$  を  $30^\circ\text{C}$  とし、粘弾性データと誘電データを独立に  $\omega$  軸に沿ってシフトした結果を図 2 に示す。シフト因子  $a_T$  は図中に示してある。誘電データは温度-時間換算則を満たし、バルク PI 系のデータ (図中実線) に近いモード分布を示す。一見、この結果は PI 鎖の緩和機構が温度に依存しないことを意味するように思えるが、実際には、下記のように、

昇温による PtBS と PI の緩和速度差の減少に伴って PI 鎖の緩和機構は変化している。(後述のように、分子量が低い PI については、温度-時間換算則の破れがより顕著となる。)

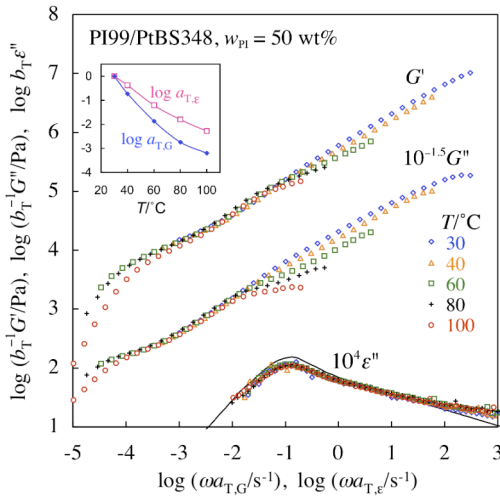


図 2. PI/PtBS 相溶性ブレンド絡み合い系の粘弾性および誘電データの合成曲線

図 2 の粘弾性データは、PI の 終端誘電緩和が完了している換算周波数  $\omega a_{T,G} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  付近の  $G''$  データが最も良く重なるようにシフトを行ったものである。この場合のシフト因子  $a_{T,G}$  は PtBS のセグメント摩擦係数  $\zeta_{\text{PtBS}}$  を反映し、PI の  $\zeta_{\text{PI}}$  を反映する誘電データの  $a_{T,E}$  より強い温度依存性を示す。明らかに、粘弾性データ全体についての重ね合わせは成立せず、温度-時間換算則が破綻している。この破綻の主因は、温度依存性が異なる  $\zeta$  を有する PI, PtBS の両成分が粘弾性データに寄与していることにある。しかし、高温では、PI が未緩和の高周波数域において  $G'$  が PI, PtBS の両方に起因する絡み合い平坦部を示すのに対し、低温では、この平坦部が発現せず  $G', G''$  とともに Rouse 型のベキ乗緩和 (図 1 の点線) を示す。このことから判断して、PI 鎖の緩和機構は温度と共に変化し、この変化も換算則の破綻に寄与していることが結論される。

ここで、高周波数域の絡み合い平坦部について考察する。高温ではこの平坦部が明瞭に観察されているので、絡み合い長  $a$  (または絡み合い点間分子量  $M_c$ ) についての混合則の検証が可能となる。 $a$  を packing 長  $p$  ( $\approx a/20$ ) と対応付ける現在の分子描像に基づけば、ブレンド系における  $a$  は、系中の成分鎖の Kuhn セグメントの数分率  $n_X$  ( $X = \text{PI}, \text{PtBS}$ ) とバルク系の  $a_X$  を用いて

$$a = n_{\text{PI}} a_{\text{PI}} + n_{\text{PtBS}} a_{\text{PtBS}} \quad (1)$$

と表される。一方、文献では、式 (1) とは異なり、成分の体積分率  $\phi_X$  を用いた下記の混合則も提唱されている。

$$1/a = \phi_{\text{PI}}/a_{\text{PI}} + \phi_{\text{PtBS}}/a_{\text{PtBS}} \quad (2)$$

$$1/M_c^{1/2} = \phi_{\text{PI}}/M_{c,\text{PI}}^{1/2} + \phi_{\text{PtBS}}/M_{c,\text{PtBS}}^{1/2} \quad (3)$$

これらの混合則と複素剛性率  $G^* (= G' + iG'')$  についてのブレンド則を組み合わせて PI, PtBS バルク系の  $G^*$  データから 50 wt% PI99/PtBS348 ブレンド系の  $G^*$  を予測し、これを  $G^*$  データと比較した。その結果を図 3 に示す。図 3a, 図 3c に実線で示す混合則 (2), (3) の予測値は、データ (○, ●) よりかなり小さい。一方、図 3b に実線で示す混合則 (1) の予測値はデータと良く一致する。また、他の組成、分子量を持つ PI/PtBS ブレンド系についても、混合則 (1) の予測値とデータの一致が確認された。これらの結果は本研究で提唱した混合則 (1) の妥当性を示す。

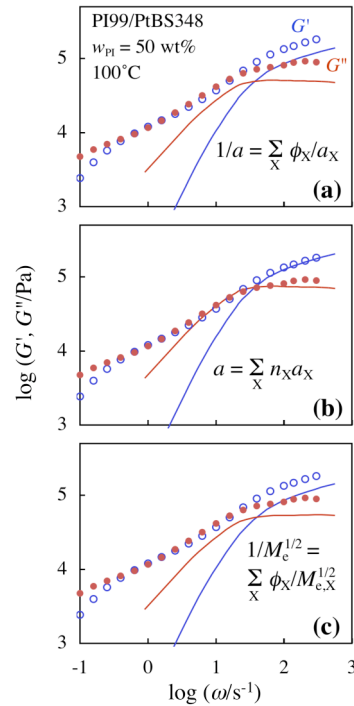


図 3. PI/PtBS 相溶性ブレンド絡み合い系の絡み合い長についての検証結果

相分離過程においても混合則 (1) は成立すると考えられる。従って、相分離に伴う局所的な  $n_X$  の変化が  $a$  を変化させ、この  $a$  の変化が相分離速度を決める鎖運動に影響を与えるというカップリング現象を記述する際に、混合則 (1) は重要な基礎的知見となる。また、後述のように、ホモポリマー系についての詳細な解析から、絡み合い緩和に付随する部分的管膨張の効果についての精密な知見も得られている。

図 1, 図 2 が示すように、低温の PI/PtBS ブレンド系では高周波数域の絡み合い平坦部が発現せず、この平坦部が予想される周波数域で Rouse 型のベキ乗緩和 ( $G' = G'' \sim \omega^{1/2}$ )

が観察される。なぜ絡み合い平坦部が発現しないのかという疑問に答える鍵は、平坦部発現の条件にある。すなわち、絡み合い長  $a$  にわたる鎖の Rouse 平衡化の時定数  $\tau_a$  が各成分鎖の大規模運動の時定数  $\tau$  よりはるかに短い場合にのみ、絡み合い平坦部が発現する。逆に、 $\tau_a \sim \tau$  であれば、平坦部は発現しない。Rouse 平衡化過程の  $G', G''$  を  $\tau_a$  を用いて表現すれば

$$G'(1/\tau_a) = G''(1/\tau_a) = 1.111 \left[ \frac{C_{PI}RT}{M_e^{PI}} + \frac{C_{PtBS}RT}{M_e^{PtBS}} \right] \quad (4)$$

となる。式 (4) に含まれる  $M_e$  の値を式 (1) の  $a (= 6.3 \text{ nm})$  から算出して  $100^\circ\text{C}$  における PI99/PtBS348 系の  $G'(1/\tau_a), G''(1/\tau_a)$  の値 ( $= 36 \text{ 万 Pa}$ ) を求め、この値に対応する  $\tau_a$  を図 1 のデータから求めたところ、 $\tau_a = 2.5 \text{ s}$  となった。この  $\tau_a$  は、誘電データから評価される PI99 鎖全体にわたる末端緩和時間  $\tau_{PI} (= 10 \text{ s at } 100^\circ\text{C})$  より僅かに長いのみである。この結果から、 $\xi$  が大きく運動性が低い PtBS 348 鎖が PI99 鎖の絡み合い長  $a$  にわたる Rouse 平衡化を遅延し、両者の Rouse 平衡化が協同的に起こることが示唆される。この場合、低温における PI99 鎖の末端絡み合い緩和は Rouse 平衡化の直後に起こるので、高周波数域の絡み合い平坦部は、遅延された協同的 Rouse 平衡化過程のベキ乗緩和にマスクされ、明瞭には観察されない。一方、高温では、PtBS 鎖の運動が著しく加速され、このマスクが  $\omega \gg 10^3 \text{ s}^{-1}$  に移動するので、図 1 で絡み合い平坦部が観察されたと考えられる。

上記の分子描像から、低温における PI 鎖は特性時間  $\tau_a$  で Rouse 平衡化し、その直後に特性時間  $\tau_{PI}$  でバルク系と同様の末端絡み合い緩和を示すと考えられる。一方、PtBS 鎖は、特性時間  $\tau_a$  で Rouse 平衡化し、その後、PI 鎖の末端緩和が誘起する束縛解放緩和を示し、さらに、PtBS 鎖同士の絡み合い緩和を示すと考えられる。図は示さないが、この考えに基づいて構築されたモデルは、ブレンド系全体の  $G^*$  データおよび流動光学測定から求めた各成分の  $G_{PI}^*, G_{PtBS}^*$  データを良好に記述することが見出された。この結果は、モデルが立脚する「PI 鎖 (速い成分) と PtBS 鎖 (遅い成分) の協同的 Rouse 平衡化」という分子描像を支持する。

上記のように、温度変化に伴って PI/PtBS ブレンド系内の PI 鎖の運動様式は変化する。にもかかわらず、図 2 が示すように、PI 鎖の運動を反映する誘電データは温度-時間換算則に従う。これは、Rouse 型の運動と末端絡み合い緩和をもたらす reptation 型の運動が同一の誘電緩和とモード分布を示すことに由

来する。なお、図 2 で検討した PI99 鎖の平均末端間距離  $R_{PI}$  は、ブレンド中の濃度揺らぎの特性長  $\xi$  より十分大きいので、濃度揺らぎに由来する摩擦環境の不均一性は各 PI99 鎖の中で平滑化されていることにも留意が必要である。この鎖内での平滑化も温度-時間換算則が成立する一因である。実際、図 4 に示すように、 $R_{PI} \sim \xi$  となるような低分子量の PI ( $M_{PI} = 2.0 \text{ 万}$ ) と PtBS ( $M_{PtBS} = 1.6 \text{ 万}$ ) の 50 wt% ブレンド系では、図 2 と同様の条件でも PI 鎖の運動を反映する誘電緩和データは換算則を満たさない。この結果は、PtBS が濃厚な領域に存在する PI 鎖と PtBS が希薄な領域に存在する PI 鎖が異なる摩擦係数  $\zeta_{chain}$  を持ち、両者の  $\zeta_{chain}$  の比が温度と共に変化することを示す。従って、相分離に伴う局所的な組成変化が  $\zeta_{chain}$  の変化をもたらし、この  $\zeta_{chain}$  の変化が相分離を駆動する鎖運動に影響を与えるというカップリング現象が生じる。現在、この知見と前述の Rouse 平衡化に関する知見、絡み合い長に関する知見 (式 (1)) を組み合わせて、PI とポリ(p-トリメチルシリルスチレン) (PtMSS) の半相溶ブレンド系の相分離速度の解析を行っている。

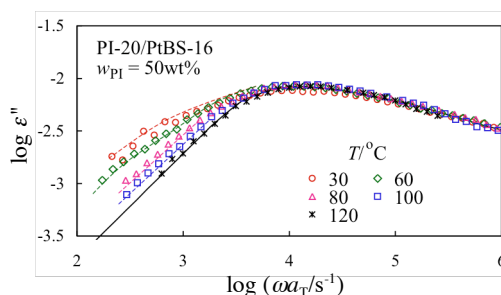


図 4. 低分子量 PI/PtBS 相溶性ブレンドの誘電緩和挙動の熱-レオロジー的複雑性

## (2) PI-PtBS ジブロック共重合体系

PI-PtBS ジブロック共重合体系においても、PI/PtBS ブレンド系と同様に、低温では PI ブロックが速い成分、PtBS ブロックが遅い成分となる。このため、低温域における PI ブロックの末端緩和の時間スケールでは PtBS の濃度揺らぎが実効的に凍結され、PtBS が濃縮された領域に存在する遅い PI ブロックと PtBS が希薄な領域に存在する速い PI ブロックの緩和時間に差が生じ、この差が温度とともに変化するため、PI ブロック全体としては熱レオロジー的複雑性を示す。さらに、PI, PtBS 両ブロック間の連結性は PI ブロックのダイナミクスに強い拘束を与えるが、この拘束も熱レオロジー的複雑性をもたらす。一例として、PI53-PtBS42 ジブロック共重合体 ( $M_{PI} = 5.3 \text{ 万}, M_{PtBS} = 4.2 \text{ 万}$ ) の末端緩和域における動的誘電率低下  $\Delta\epsilon''(\omega) (= \epsilon''(0) - \epsilon''(\omega))$ ;  $\epsilon''(\omega)$  は角周波数  $\omega$  における動的誘電率)

および誘電損失  $\epsilon''(\omega)$  を図 5 に示す。20°C と 120°C のデータは、明らかに緩和モード分布が異なり、PI ブロックの緩和が熱レオロジー的に複雑であることがわかる。 $M_{PI}$ ,  $M_{PtBS}$ , PI 含率が共重合体と共通である PI53/PtBS42 ブレンド系 ( $w_{PI} = 55.7$  wt%) の誘電緩和データは遥かに弱い熱レオロジー的複雑性しか示さないことから、PI ブロックの熱レオロジー的複雑性は、主に、両ブロック間の連結性に由来する PI ブロックの運動モードの変化を反映することが結論された。

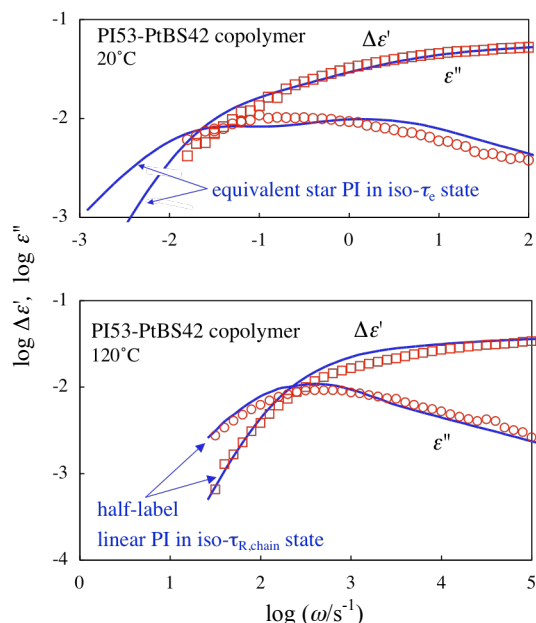


図 5. PI53-PtBS42 ジブロック共重合体と等価 PI 星形鎖、等価 PI 直鎖の  $\Delta\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  データの比較: 共重合体温度 = 20°C (上パネル), 120°C (下パネル)

低温では、PI ブロックが PtBS ブロックより遥かに速く緩和するため、PI ブロックの緩和の過程では PtBS ブロックは空間内に固定されているものと近似される。この場合、PI ブロックは末端固定鎖として振る舞い、その緩和挙動は、星形鎖の枝の挙動と類似となると考えられる。一方、高温では、PI ブロックと PtBS ブロックの運動が同程度に速くなるので、各ブロックは末端が自由な直鎖中の部分鎖として振る舞うものと考えられる。星形鎖と直鎖の運動様式は全く異なる（管モデルでは枝収縮とレプテーションが主な緩和機構として想定されている）。この運動様式の差が、低温と高温における PI ブロックの緩和モード分布の差として現れたものと考えられる。

この考えを検証するため、20°C における PI ブロックと絡み合いセグメントの個数および緩和時間が同一となる「等価 PI 星型鎖」、

および、120°C におけるブロック共重合体と Rouse 緩和時間が同一となり鎖の半分だけが A 型双極子を持つ仮想的な「等価 PI 直鎖」の誘電緩和データを文献から抽出した。これらの等価鎖の挙動を図 5 中に実線で示す。低温 (20°C) では、PI ブロックのデータ (○, □) と等価 PI 星形鎖のデータにかなり良好な一致が観察され、また、高温 (120°C) では、等価 PI 直鎖のデータとの一致が観察される。この結果は、前記の考えを支持する。ただし、PtBS ブロックとの連結性は、必ず両ブロックの運動相関をもたらすため、PI ブロックの運動が、星形分岐や直鎖中の部分鎖の運動と厳密に一致する訳ではない。この点については、現在、理論的解析が進行中である。

### (3) 絡み合いホモポリマー系

管モデルでは、着目する鎖 (probe) の周囲に横切ることのできない管 (半径  $a$ ) を想定することで、絡み合いを表現する。直鎖に対する管モデルには、probe と絡み合った鎖が運動することで probe が緩和する束縛解放 (Constraint Release; CR) 機構が組み込まれている。しかし、Cayley-tree 鎖 (図 6 参照) のように両端分岐型の幹を持つ多分岐鎖に対しては、CR 機構による鎖の運動を直接考慮せず、CR の結果として絡み合いが緩むことを「管の膨張」として表現することが多い。さらに、大半のモデルは、鎖の緩和部分が溶媒と等価であると仮定し、膨張管の直径  $a'(t)$  を管の生存割合  $\varphi(t)$  を用いて  $a'(t) = a\{\varphi(t)\}^{-d/2}$  ( $d \approx 1.3$ ) と表現する。この仮定に基づく「完全管膨張 (full-DTD)」モデルは多分岐鎖の粘弾性データを相当良く記述するが、この仮定自体は検証されていない。本研究では、A 型双極子を持つ多分岐 PI 鎖の  $\varphi(t)$  が誘電緩和データから決定されることを利用して、この検証を行った。

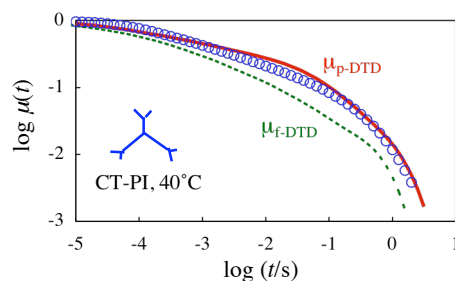


図 6. CT-PI の  $\mu(t)$  データと full-DTD モデル、partial-DTD モデルの比較

外層の枝の分子量が  $M_0 = 1.2$  万、内層の枝の分子量が  $M_1 = 2.4$  万の Cayley-tree 型シスポリイソプレン (CT-PI) の粘弾性緩和関数

$\mu(t)$  のデータを図 6 に示す(○)。full-DTD モデルは  $\mu_{f-DTD}(t) = \{\varphi'(t)\}^{1+d}$  となることを予言する。CT-PI の誘電緩和とデータから  $\varphi'(t)$  を実験的に決定して  $\mu_{f-DTD}(t)$  を算出した。この  $\mu_{f-DTD}$  (図中点線) は  $\mu(t)$  データから大きく逸脱している。この結果は、多分岐鎖に対する現在の full-DTD モデルには大きな欠陥があることを示す。また、CR 機構による probe の運動を正當に評価して  $a'(t)$  を算出する partial-DTD モデルが与える  $\mu_{p-DTD}$  (実線) は  $\mu(t)$  データに近いことも見出された。

## 5. 主な発表論文等

(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 48 件)

- 1) Q. Chen, Y. Matsumiya, Y. Masubuchi, H. Watanabe, and T. Inoue, "Dynamics of Polyisoprene-Poly(*p*-*tert*-butyl styrene) Diblock Copolymer in Disordered State", *Macromolecules*, **44**, 1585-1602 (2011). 査読あり
- 2) H. Watanabe, Q. Chen, Y. Kawasaki, Y. Matsumiya, T. Inoue, and O. Urakawa, "Entanglement Dynamics in Miscible Polyisoprene/Poly(*p*-*tert*-butyl styrene) Blends", *Macromolecules*, **44**, 1570-1584 (2011). 査読あり
- 3) A. J. Patel, S. Mochrie, S. Narayanan, A. Sandy, H. Watanabe, and N. P. Balsara, "Dynamic Signatures of Microphase Separation in a Block Copolymer Melt Determined by X-ray Photon Correlation Spectroscopy and Rheology", *Macromolecules*, **43**, 1515-1523 (2010). 査読あり
- 4) Q. Chen, A. Uno, Y. Matsumiya, and H. Watanabe, "Viscoelastic Mode Distribution of Moderately Entangled Linear Polymers", *J. Soc. Rheol. Japan*, **38**, 187-193 (2010). 査読あり
- 5) N. Rahman, T. Kawai, G. Matsuba, K. Nishida, T. Kanaya, H. Watanabe, H. Okamoto, M. Kato, A. Usuki, M. Matsuda, K. Nakajima, and N. Honma, "Effect of Polylactide Stereocomplex on the Crystallization Behavior of Poly(L-lactic acid)", *Macromolecules*, **42**, 4739-4745 (2009). 査読あり
- 6) Y. Matsumiya, T. Inoue, T. Iwashige, and H. Watanabe, "Dielectric Relaxation of Polymer/Carbon Dioxide Systems", *Macromolecules*, **42**, 4712-4718 (2009). 査読あり
- 7) H. Watanabe, "Slow Dynamics in Homopolymer Liquids", *Polymer J.*, **41**, 929-950 (2009). 査読あり
- 8) Q. Chen, Y. Matsumiya, Y. Masubuchi, H. Watanabe, and T. Inoue, "Component Dynamics in Polyisoprene/(Poly-*tert*-butyl styrene) Miscible Blends", *Macromolecules*, **41**, 8694-8711 (2008). 査読あり
- 9) 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**, 6110-6124 (2008). 査読あり
- 10) M. K. Endoh, M. Takenaka, T. Inoue, H. Watanabe, and T. Hashimoto, "Shear small-angle light scattering studies of shear induced concentration fluctuations and steady state visco-elastic properties", *J. Chem. Phys.*, **128**, 164911-1 - 164911-12 (2008). 査読あり
- 11) H. Watanabe, Y. Matsumiya, T. Sawada, and T. Iwamoto, "Rheological and Dielectric Behavior of Dipole-Inverted (SIS)<sub>p</sub>-type Multiblock Copolymers: Estimates of Bridge/Loop Fractions for Respective I

Blocks and Effect of Loops on High Extensibility of Bridges", *Macromolecules*, **40**, 6885-6897 (2007). 査読あり

- 12) 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**, 5389-5399 (2007). 査読あり
- 13) Y. Matsumiya, M. Matsumoto, H. Watanabe, T. Kanaya, and Y. Takahashi, "Nonlinear Rheology and Structural Changes of (BS)<sub>n</sub> Multiblock Copolymers Under Shear Flow", *Macromolecules*, **40**, 3724-3732 (2007). 査読あり
- 14) J. Takada, H. Sasaki, Y. Matsushima, A. Kuriyama, Y. Matsumiya, T. Inoue, and H. Watanabe, "Observation of Phase Separation with Rheological Measurement", *J. Soc. Rheol. Japan*, **35**, 221-224 (2007). 査読あり
- 15) Y. Matsumiya, T. Inoue, H. Watanabe, S. Kihara, and M. Ohshima, "Dielectric Behavior of *cis*-polyisoprene in Carbon Dioxide under High Pressure", *J. Soc. Rheol. Japan*, **35**, 155-161 (2007). 査読あり
- 16) T. Inoue, K. Matsuno, H. Watanabe, and Y. Nakamura, "Rheoptical study on poly(styrene macromonomer)", *Macromolecules*, **39**, 7601-7606 (2006). 査読あり
- 17) H. Watanabe, T. Inoue, and Y. Matsumiya, "Transient Conformational Change of Bead-Spring Ring Chain During Creep Process", *Macromolecules*, **39**, 5419-5426 (2006). 査読あり
- 18) H. Watanabe, T. Sawada, and Y. Matsumiya, "Constraint Release in Star/Star Blends and Partial Tube Dilation in Monodisperse Star Systems", *Macromolecules*, **39**, 2553-2561 (2006). 査読あり

[学会発表] (計 54 件)

- 1) Hiroshi Watanabe, "Entanglement Dynamics in Homopolymers", *The second International Soft Matter Conference*, July 8, 2010, Granada, Spain, **invited**.
- 2) Hiroshi Watanabe, "Entanglement Dynamics in Miscible Polymer Blends", *International Symposium on Polymer Physics*, June 7, 2010, Xi'nan, China, **invited**.
- 3) Hiroshi Watanabe, "Component Dynamics in Miscible Blend", *20th Anniversary Symposium of the Korean Society of Rheology*, August 20, 2009, Seoul, Korea, **invited**.
- 4) Hiroshi Watanabe, "Rheology and Structure of Multi-block Copolymers", *MACRO 2008*, July 1, 2008, Taipei, Taiwan, **invited**.

[その他]

ホームページ: <http://rheology.minority.jp/jp/>

## 6. 研究組織

### (1)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

### (2)研究分担者

井上 正志 (INOUE TADASHI)

大阪大学・理学研究科・教授

研究者番号: 80201937

西田 幸次 (NISHIDA KOHJI)

京都大学・化学研究所・准教授

研究者番号: 80189290