科学研究費助成事業(科学研究費補助金)研究成果報告書

平成 24 年 5 月 15 日現在

機関番号:14301
研究種目:基盤研究(B)
研究期間: 2009~2011
課題番号:21350063
研究課題名(和文)ブロック共重合体ダイナミクスに対する熱力学的拘束と空間的拘束の効果
研究課題名(英文)Effects of thermodynamic and spatial constraints on dynamics of block copolymers
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):ポリイソプレン(I)とポリスチレン(S)より成るブロック共重合体 ドメイン系について、A型双極子を持つIの運動を反映する誘電緩和を検討した。SISトリブロ ック系中のゲストI鎖の緩和挙動から、ドメイン内の鎖運動は密度揺らぎを抑える熱力学的拘 束に支配されて自己相似的となること、双極子反転型SIISトリブロック系とSIジブロック系 の挙動から、トリブロック系の球状/シリンダー状ドメイン中でIブロックは末端間距離に応 じてループ型、擬ブリッジ型のいずれの運動も示すことなどが見出された。

研究成果の概要(英文): Dielectric relaxation was examined for microdomain-forming block copolymer systems composed of polystyrene (S) and polyisoprene (I), the latter having the type-A dipoles parallel along the chain backbone. The slow relaxation behavior detected end-to-end fluctuation of the I chains. The behavior of guest homo-PI chains mixed in I domains of the SIS triblock copolymer indicated that the chain dynamics is governed by the osmotic constraint (allowing no density fluctuation) to become self-similar. The behavior of dipole-inverted SIIS triblock and its precursor SI diblock copolymers suggested that the I block of SIS in spherical/cylindrical I domains exhibits either loop-type of pseudo-bridge-type dynamics according to its end-to-end distance.

交付決定額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合 計
2009 年度	5,500,000	1,650,000	7,150,000
2010年度	4,300,000	1,290,000	5,590,000
2011年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
総計	13,800,000	4,140,000	17,940,000

研究分野:化学

科研費の分科・細目:複合化学・高分子化学

キーワード:ブロック共重合体、ダイナミクス、熱力学的拘束、空間的拘束

1. 研究開始当初の背景

一般に、ブロック共重合体は、構成ブロッ ク鎖同士の反発によってミクロ相分離を起 こし、種々の形態のミクロドメインを形成す る。自己無撞着場理論などに基づいて、ミク ロドメインの平衡構造が、ブロック鎖の形態 エントロピーを増加させようとする熱力学 的駆動力、異種ブロック間の接触を減少させ ようとする熱力学的駆動力、および、ミクロ ドメイン内のセグメント密度を一定に保つ 熱力学的駆動力の拮抗によって決定される ことが明らかになっている。従って、ブロッ ク鎖のダイナミクスに対しても、これらの熱 力学的駆動力による拘束と、各ミクロドメイ ン内への空間的拘束が大きな影響を与える ことは疑いようがない。特に、一定密度を保 つ熱力学的駆動力は、隣接ブロック鎖が協同 的に運動することを要請し、この運動を遅延 させ、そのモード分布をブロードにすると考 えられる。しかし、従来の研究では、少数の 例外(たとえば本研究の代表者の研究)を除 いて、これらの熱力学的拘束と空間的拘束が ブロック鎖のダイナミクスに与える影響に は注意が払われず、そのため、ブロック鎖ダ イナミクスとそれに対応する動的物性につ いての分子論的な理解は、極めて不十分なま ま残されてきた。

2. 研究の目的

上記の背景に鑑み、本研究は、熱力学的拘 束と空間的拘束がブロック鎖ダイナミクス に与える影響を実験的に分離・評価して精密 に理解することを主目的とする。

また、ABA 型トリブロック共重合体が A/B ラメラ構造を形成する場合、中央 B ブロッ クの形態は、両端が同一A ドメインに固定さ れたループ、両端が異なるAドメインに固定 されたブリッジという2つの形態に分類さ れ、これらの形態の B ブロックは異なるダイ ナミクスを示すことが知られている。一方、 B ブロックが球状およびシリンダー状のド メインを形成する場合、Bブロックの両端は 常に同一Aドメインに固定されるので、全て の B ブロックは静的にはループ形態をとる。 このようなBブロックが、動的にもループ型 ブロックとして振る舞うかどうかは学術的 に興味深いが、これについての知見はこれま で皆無であった。この動的挙動を明らかにす ることも、本研究の目的である。

研究の方法

ポリイソプレン(I)が主鎖に平行な電気 双極子(A型双極子)を持ち、ポリスチレン (S)がこの双極子を持たないことに着目し、 本研究では、IとSより成るブロック共重合 体系に対して、Sがガラス状、Iがゴム状と なる0°Cにおいて誘電緩和測定を行った。 ガラス状のSは誘電不活性であり、また、ゴ ム状のIのセグメント運動は非常に速いた め、実験で検出される遅い誘電緩和は、A型 双極子の揺らぎを誘起するI鎖の大規模運 動に帰属される。また、この運動に影響を与 えるIドメインの形状は、電子顕微鏡観察お よび小角X線散乱測定で確認した。

上記の実験に用いる SI ジブロックおよび SIS トリブロック共重合体、ホモ I 直鎖は、 逐次型リビングアニオン重合で合成した。ま た、I ブロックの両端がガラス状 S ドメイン に固定された場合でも I ブロックの運動を 誘電緩和として検出できるように、SI⁻アニ オン・プレカーサーのカップリング反応によ って、対称反転型の A 型双極子を有する SIIS トリブロック共重合体も合成した。試料の分 子特性は、示差屈折計と紫外吸光計を併設し た GPC によって決定した。 4. 研究成果

(1) 熱力学的拘束と空間的拘束がブロック鎖 ダイナミクスに与える影響

図 1 は SIS 131-57-133 トリブロック共重 合体 (試料コード番号は各ブロックの分子量 M を千単位で表す)、および、この共重合体と ゲスト 19 直鎖 ($M_I = 9$ 千)、S11 直鎖 ($M_S =$ 1.1 万) のブレンド系の 0°C における誘電損 失 ε "の角度周波数 (ω) 依存性を示す。系内 には球状 I ドメインが形成されていること、 ブレンド系のゲスト 19 は球状ドメイン内に 混合されていることが、電子顕微鏡観察およ び小角 X 線散乱測定から確認されている。 0°C では S がガラス状であるため、図1 で観 察される遅い誘電緩和は系内の I 成分の大 規模運動 (末端間揺らぎ)を反映している。



図 1. SIS 131-57-133 バルク系および I9/SIS 131-57-133/S11 ブレンド系の損失誘電率.

図1から、SIS バルク系 (+) は、その I ブ ロックの両端がガラス状のSマトリクスに固 定されているため、誘電緩和を示さないこと がわかる。一方、ブレンド系 (□) では、系 内に少量だけ含まれているゲスト I9 直鎖 (体積分率 $v_{\rm I} = 0.056$)の末端間揺らぎを反 映する誘電緩和が明確に観察される。S が誘 電損失を示さないため、ブレンド系のデータ を Maxwell-Wager 解析して得た I 成分の誘 電損失 $\epsilon_{\rm I}$ "(○) は、ブレンド系全体の ϵ " (□) に非常に近い。

図 2 は種々の分子量のゲスト I 鎖(試料コ ード番号は分子量を千単位で表す)を体積分 率 $v_{\rm I} = 0.056$ だけ含む SIS 131-57-133 およ び SIS 35-13-36 ブレンド系の $\varepsilon_{\rm I}$ "データを、 各ゲスト鎖のバルク系の $\varepsilon_{\rm I}$ "データと比較す る。上記のように、ブレンド系のデータはゲ スト I 鎖の末端間揺らぎを反映する。また、 全ブレンド系について、球状 I ドメインが形 成されていること、ゲスト I 鎖はこのドメイ ン中に混合されていることが、電子顕微鏡観 察および小角 X 線散乱測定から確認された。 図 3 は、ゲスト I 鎖のバルク状態における非 摂動末端間距離 $R_{\rm PI}$ と球状ドメインの半径 $d_{\rm PI}$ の比をゲスト鎖分子量 $M_{\rm g-PI}$ に対してプ ロットした結果を示す。



図 2. I/SIS/S11 ブレンド系とゲスト I 鎖バ ルク系の_{ε1}" データ.



図 3. I/SIS/S11 ブレンド系中のゲスト I 鎖 の非摂動末端間距離とドメイン半径の比.

図2が示すように、ブレンド系、バルク系 とも、ゲスト I 鎖の分子量増加と共に誘電緩 和が低周波数側に移行している。このことか ら、I 鎖の末端間揺らぎが誘電緩和として検 出されていることが確認される。さらに、ブ レンド系とバルク系のデータの比較から、ゲ スト I 鎖の ε_I" 極大周波数 ω_{peak} は両系で ほぼ同じであることがわかる。しかし、バル ク系では、wpeak より低周波数側で鎖の緩和完 了を意味する $\varepsilon_{I} \propto \omega$ という比例性が観察 されるのに対し、ブレンド系では ε_l"の ω 依存性が弱く(この比例性が観察されず)、 測定周波数域では緩和が完了していない。こ の結果から、球状 I ドメイン中のゲスト I 鎖 の末端間揺らぎは、ゲスト鎖バルク系中に比 べて、著しく遅延され、モード分布もブロー ドになっていることが結論される。

この遅延とブロードニングは、球状 I ドメ イン中のセグメント密度を一定に保つこと を要請する熱力学的拘束と、ゲスト I 鎖が球 状 I ドメインから脱出できないという空間 的拘束に由来する。図 3 の $R_{\rm Pl}/d_{\rm Pl}$ 比が示すよ うに、ゲスト I 鎖の分子量 $M_{\rm gPl}$ が増加する につれて空間的拘束は著しく強くなる(ゲス ト鎖が取り得る形態が制限される)。しかし、 図 4 に示すように、ゲスト鎖の体積分率で規 格化した誘電損失 $\epsilon_{\rm l}"/v_{\rm l}$ の規格化周波数 $\omega/\omega_{\text{peak}}$ に対する依存性は、 $M_{\text{g-PI}}$ が増加して もほとんど変化しない。この結果から、一定 密度を保つ熱力学的拘束が球状 I ドメイン 中のゲスト I 鎖の大規模運動を支配し、空間 的拘束は副次的効果しか示さないことが結 論される。さらに、 R_{PI} ($\propto M_{\text{g-PI}}$)が異なるゲ スト鎖について、同一のベキ乗型の ϵ_{I} "($\propto \omega^{1/2}$)が観察されることから、熱力学的に拘 束された鎖の運動が空間スケールに対して 自己相似性を持つことが示唆される。これら の知見は、従来の研究では全く得られていな かったものであり、ブロック共重合体のミク ロドメイン中の熱力学的拘束に対する基礎 的理解をもたらす。



図 4. I/SIS/S11 ブレンド系中のゲスト I 鎖の 規格化誘電損失.

上記の熱力学的拘束についての理解をさ らに精密化するため、SI ジブロック共重合体 系についても、誘電緩和挙動を検討した。図 5 はラメラ (La) 状の I ドメインを形成する SI 12-12 共重合体、シリンダ-(Cyl)状の I ドメインを形成する SI 48-13 共重合体、球状 (Sph)のI ドメインを形成する SI 48-13/S11 ブレンド系の 0°C における規格化誘電損失 $\varepsilon_{\rm I}$ "/ $v_{\rm I}$ を比較する。これらの系の誘電緩和は、 一端がガラス状 S ドメインに固定された I ブロックの自由端の運動(末端間揺らぎ)を 反映する。I 鎖バルク系(点線)と比べて、 緩和モード分布は La (◆)、Cyl (△)、Sph (O) の順にブロードとなり、また緩和強度もこの 順番で低下している。この結果は、一定セグ メント密度を保つ熱力学的拘束がIブロック の運動に与える効果が、この順番で強くなっ ていることを示唆する。



図 5. SI ジブロック共重合体系の中の I ブ ロックの規格化誘電損失.

熱力学的拘束が I ブロックの運動に与える 効果の強さの順番は、Iドメインの連続性と 良く対応する。すなわち、La ドメインは La 面に平行な2方向に対して連続的であり、こ の方向のIブロックの運動は、一定密度を保 つ熱力学的拘束の下でもかなり自由に起こ る。この運動は La 面に平行な方向にセグメ ントを移送するので、La 面に垂直な方向の 運動で生じるセグメント密度の揺らぎを補 償する。このため、面に垂直な方向の運動に も自由度が生じ、Iブロックの協同運動性が 低下すると考えられる。一方、Cyl ドメイン 中では、このセグメント移送が1方向(Cvl 軸 方向)に限定され、さらに、Sph ドメイン中 では、自由なセグメント移送が起こり得ない。 このため、熱力学的拘束がIブロックの運動 に与える遅延効果は、図5で観察されたよう に、La、Cyl、Sph の順に強くなると考えら れる。この知見は、従来の研究では全く得ら れていない新規な知見であり、熱力学的拘束 を精密に理解することを可能とする。

(2) トリブロック共重合体の中央ブロックの ループ/ブリッジ分布

「研究の目的」の項で述べたように、トリ ブロック共重合体が La ドメインを形成する 場合、図 6a に示すように、中央ブロックの形 態はループとブリッジという 2 つの形態に 分類される。一方、中央ブロックが Cyl、Sph ドメインを形成する場合、このブロックの形 態は、静的にはループ型 (図 6b)のみとなる。



図 6. トリブロック共重合体の中央ブロッ クのループ/ブリッジ形態.

上記の中央ブロックの運動を検討するため、双極子反転型の II ブロックを中央ブロックとする SIIS トリブロック共重合体と、これを中央で切断した形の SI ジブロック・ プレカーサーの ε" データを比較した。その 結果を図 7 に示す。(試料コード番号はブロック分子量を千単位で表す。)SIIS 系の ε" は II ブロックの中点の運動を、SI 系の ε" は I ブロックの自由端の運動を反映する。

図 7a に示す La 系では、低周波数域にお いて SIIS 系と SI 系の ε " データの周波数依 存性は同一となるが、 ε " の値は前者の方が小 さい (ε_{SIIS} " $\cong 0.6\varepsilon_{SI}$ ")。この結果は、SIIS のル ープ型 II ブロックと SI のテール型 I ブロ ックの運動の類似性、ブリッジ型 II ブロッ クとテール型 I ブロックの運動の差を反映 する。すなわち、ループ型 II ブロックの中

点は、その左右の部分ブロックによって同一 方向に引っ張られるが、各部分ブロックの張 力はテール型 I ブロックの張力に等しい。ま た、各部分ブロックの摩擦もテール型Iブロ ックの摩擦に等しい。従って、一定密度を保 つ熱力学的拘束の下でも、ループ型 II ブロッ クの中点の運動は、テール型 I ブロックの自 由端の運動と類似となる。一方、ブリッジ型 II ブロックでは、中点は部分ブロックによっ て逆方向に引っ張られるので、熱力学的拘束 の下では、中点がラメラ中央付近に局在化さ れる。従って、ブリッジ型Ⅱブロックの中 点の運動は、テール型 I ブロックの自由端の 運動より速く、また、振幅も小さくなると考 えられる。この分子描像から、SIIS 系の低周 波数域の ɛsus" はループ型IIブロックの運動 を反映し、実験的に観察された ϵ_{SIIS} " $\approx 0.6 \epsilon_{SI}$ " という関係は、ループ型 II ブロックの割合が *ϕ*_{loop} ≅ *ε*_{SIIS}"/*ε*_{SI}" ≅ 0.6、ブリッジ型 II ブロック の割合が $\phi_{\text{bridge}} \cong 0.4$ であることを示唆する。 これらの φ 値は自己無撞着場理論の予言と 良く一致する。



図 7. SI ジブロック共重合体系と SIIS トリ ブロック共重合体系の誘電損失の比較.

Sph、Cyl ドメイン中の II ブロックについ て、静的な意味でのループ型、ブリッジ型の 差はない。しかし、これらのドメイン系でも ε_{SIIS} " データと ε_{SI} " データの差が観察され (図 7b、7c)、一部の II ブロックが動的意味 において擬ブリッジ型として振る舞うこと が示唆される。これに対応して、低周波数域 では ε_{SIIS} " と ε_{SI} " の周波数依存性が一致し (図 7b、7c)、擬ブリッジ型 II ブロックの分 率が $\phi_{\text{bridge}}^* \cong 1-\varepsilon_{SIIS}^*/\varepsilon_{SI}^* \cong 0.35$ (Cyl 系)、 $\cong 0.15$ (Sph 系) と推定される。この擬ブリッ ジ型の挙動を見出し、その割合を指定した研 究は、本研究が世界で初めてである。

上記の ϕ_{bridge} * 値は、II ブロックの中点が その左右の部分ブロックによって同一方向 に引っ張られるか (動的なループ型挙動)、逆 方向に引っ張られるか (動的な擬ブリッジ型 挙動)の境界に対応すると考えられる。この 考えを検証するため、Sphドメイン中の II ブ ロックが Gauss 型の弾性エネルギーを持つ と近似して、その両端がなす角度 θ (図 6b 参照)の分布関数を定式化し、 ϕ_{oridge} *=0.15 に対応する θ の臨界値を算出した。その結 果、臨界値は θ *=1.8 rad = $\pi/2$ となった。 この θ *に対して $f_i \cdot f_2 \sim \cos \theta$ *=0 (f_i は2つ の部分ブロックの張力ベクトル)となるこ とから、 θ *を与える ϕ_{oridge} *が左右の部分ブ ロックによる引っぱり方向の反転の境界に 対応することが確認された。シリンダー状ド メインについても、同様の結果が得られた。

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35件)

- Q. Chen, <u>Y. Matsumiya</u>, T. Iwamoto, K. Nishida, T. Kanaya, <u>H. Watanabe</u>, A. Takano, K. Matsuoka, and Y. Matsushita, "Dielectric Behavior of Guest cis-Polyisoprene Confined in Spherical Microdomain of Triblock Copolymer", *Macromolecules*, 查読有, vol.45, 2012, 2809–2819. DOI: 10.1021/ma3001687
- T. Yaoita, T. Isaki, <u>Y. Masubuchi, H.</u> <u>Watanabe</u>, G. Ianniruberto, and G. Marrucci, "Primitive Chain Network Simulation of Elongational Flows of Entangled Linear Chains: Stretch/Orientation-induced Reduction of Monomeric Friction", *Macromolecules*, 査 読有, vol.45, 2012, 2773–2782. DOI: 10.1021/ ma202525v
- E. van Ruymbeke, <u>Y. Masubuchi</u>, and <u>H. Watanabe</u>, "Effective Value of the Dynamic Dilution Exponent in Bidisperse Linear Polymers: from 1 to 4/3", *Macromolecules*, 査 読有, vol.45, 2012, 2085-2098. DOI: 10.1021/ma202167q
- Y. Masubuchi, Y. Matsumiya, H. Watanabe, S. Shiromoto, M. Tsutsubuchi, and Y. Togawa, "Primitive chain network simulations for comb-branched polymer under step shear deformations", *Rheol. Acta*, 査読有, vol.51, 2012, 193-200. DOI: 10.1007/s00397-011-0574-x
- S. Suzuki, <u>T. Uneyama</u>, T. Inoue, and <u>H. Watanabe</u>, "Nonlinear Rheology of Telechelic Associative Polymer Networks: Shear Thickening and Thinning Behavior of Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethane (HEUR) in Aqueous Solution", *Macromolecules*, 査読有, vol.45, 2012, 888-898. DOI: 10.1021/ma202050x

- Q. Chen, <u>Y. Matsumiya</u>, and <u>H. Watanabe</u>, "Dynamics in Miscible Blends of Polyisoprene and Poly(p-tert-butyl styrene): Thermo-Rheological Behavior of Components", *Polymer J.*, 査読有, vol.44, 2012, 102-114. DOI:10.1038/pj.2011.33
- T. Yaoita, T. Isaki, <u>Y. Masubuchi, H.</u> <u>Watanabe</u>, G. Ianniruberto, and G. Marrucci, "Primitive Chain Network Simulation of Elongational Flows of Entangled Linear Chains: 1. Role of Finite Chain Extensibility", *Macromolecules*, 査読有, vol.44, 2011, 9675-9682. DOI: 10.1021/ma202166y
- C. Chung, <u>T. Uneyama, Y. Masubuchi</u>, and <u>H. Watanabe</u>, "Numerical study of chain conformation on shear banding using diffusive Rolie-Poly model", *Rheol. Acta*, 査読有, vol.50, 2011, 753-766. DOI:10.1007/s00397-011-0554-1
- <u>T. Uneyama</u>, K. Horio, and <u>H. Watanabe</u>, "Anisotropic Mobility Model for Polymers under Shear and its Linear Response Functions", *Phys. Rev. E*, 査読有, vol.83, 2011, [061802] 1-15. DOI: 10.1103/PhysRevE. 83.061802
- 10. <u>Y. Masubuchi</u>, T. Yaoita, <u>Y. Matsumiya</u>, and <u>H. Watanabe</u>, "Primitive Chain Network Simulations for Asymmetric Star Polymers", *J. Chem. Phys.*, 査読有, vol.134, 2011, [194905]1-7. DOI: 10.1063/1.3590276
- Y. Matsumiya, A. Uno, <u>H. Watanabe</u>, T. Inoue, and O. Urakawa, "Dielectric and Viscoelastic Investigation of Segmental Dynamics of Polystyrene above Glass Transition Temperature: Cooperative Sequence Length and Relaxation Mode Distribution", *Macromolecules*, 査読有, vol.44, 2011, 4355–4365. DOI: 10.1021/ma200631p
- 12. Q. Chen, <u>Y. Matsumiya, Y. Masubuchi, H.</u> <u>Watanabe</u>, and T. Inoue, "Dynamics of Polyisoprene-Poly(p-tert-butyl styrene) Diblock Copolymer in Disordered State", *Macromolecules*, 査読有, vol.44, 2011, 1585-1602. DOI: 10.1021/ma102595f
- H. Watanabe, Q. Chen, Y. Kawasaki, Y. <u>Matsumiya</u>, T. Inoue, and O. Urakawa, "Entanglement Dynamics in Miscible Polyisoprene/Poly(p-tert-butyl styrene) Blends", *Macromolecules*, 査読有, vol.44, 2011, 1570-1584. DOI: 10.1021/ma102596b
- 14. K. Furuichi, C. Nonomura, <u>Y. Masubuchi</u>, and <u>H. Watanabe</u>, "Chain contraction and nonlinear stress damping in primitive chain network simulations", *J. Chem. Phys.*, 査読有, vol.133, 2010, [174902]1-10. DOI: 10.1063/ 1.3502681

- Y. Masubuchi, T. Uneyama, H. Watanabe, G. Ianniruberto, F. Greco, and G. Marrucci. "Structure of entangled polymer network from primitive chain network simulations", *J. Chem. Phys.*, 査読有, vol.132, 2010, [134902]1-8. DOI: 10.1063/1.3370346
- 16. A. Uno, <u>Y. Matsumiya</u>, <u>Y. Masubuchi</u>, and <u>H. Watanabe</u>, "Rheological and Dielectric Behavior of Polyisoprene under Pressurized Carbon Dioxide", *J. Soc. Rheol. Japan*, 査読有, vol.38, 2010, 117-123. https://www.jstage.jst.go.jp/article/rheology/38/3/38_3_117/_artic le/-char/ja/
- 17. <u>H. Watanabe</u>, "Slow Dynamics in Homopolymer Liquids", *Polymer J.*, 査読有, vol.41, 2009, 929-950. DOI:10.1295/polymj. PJ2009148
- Y. Matsumiya, T. Inoue, T. Iwashige, and H. Watanabe, "Dielectric Relaxation of Polymer/Carbon Dioxide Systems", Macromolecules, 査読有, vol.42, 2009, 4712–4718. DOI: 10.1021/ma900004d
- T. Uneyama, Y. Masubuchi, K. Horio, Y. <u>Matsumiya, H. Watanabe</u>, J. A. Pathak, and C. M. Roland, "A Theoretical Analysis of Rheodielectric Response of Type-A Polymer Chains", *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 査読有, vol.47, 2009, 1039-1057. DOI: 10.1002/polb.21708

〔学会発表〕(計75 件)

- 1. <u>H. Watanabe</u>, "Conformational Change of Bead-Spring Chain During Creep Process: Interplay of Eigenmodes" (**invited lecture**), 2011 AIChE Annual Meeting, 2011/10/17, Minneapolis, MN, USA.
- <u>H. Watanabe</u>, "Entanglement Relaxation in Miscible Polymer Blends" (contributed talk), *The Society of Rheology 83rd Annual Meeting*, 2011/10/11, Cleveland, OH, USA.
- 3. <u>H. Watanabe</u>, "Combining Dielectric Spectroscopy and Rheology to Study Polymer Dynamics" (**invited lecture**), Dynacop Summer School "Understanding polymer dynamics: state of the art and challenges", 2011/6/20, Capri, Italy.
- H. Watanabe, "Component Dynamics in Miscible Blends" (plenary lecture), 7th Annual European Rheology Conference, 2011/5/13, Suzdal, Russia.
- <u>H. Watanabe</u>, "Entanglement dynamics in miscible polyisoprene/poly(p-tert-butylstyrene) blends" (contributed talk), 2011APS March Meeting, 2011/3/24, Dallas, TX, USA.
- 6. <u>H. Watanabe</u>, "Entanglement Dynamics in Homopolymers" (**invited lecture**), *The second International Soft Matter Conference*,

2010/7/8, Granada, Spain.

- 7. <u>H. Watanabe</u>, "Dielectric Tutrial" (invited lecture), *FIRST LABORATORY COURSE ON DIELECTRIC SPECTROSCOPY*, 2010/6/14, San Sebastian, Spain.
- 8. <u>H. Watanabe</u>, "Entanglement dynamics in miscible polymer blends" (**invited lecture**), *International Symposium on Polymer Physics*, 2010/6/7, Xi'nan, China.
- 9. <u>H. Watanabe</u>, "Rheo-dielectric behavior of cispolyisoprene under steady shear and LAOS" (contributed talk), 2010 Annual European Rheology Conference, 2010/4/8, Göteborg, Sweden.
- 10. <u>H. Watanabe</u>, "Component Dynamics in Miscible Blends" (**invited lecture**), 20th Anniversary Symposium of the Korean Society of Rheology, 2009/8/20, Seoul, Korea.

〔図書〕(計2件)

- <u>H. Watanabe, Y. Matsumiya</u>, K. Horio, <u>Y. Masubuchi</u>, and <u>T. Uneyama</u>, World Scientific (Singapore), "Rheo-Dielectric Behavior of Soft Matters", in *Non-Equilibrium Soft Matter Physics*, vol.4, edited by S. Komura and T. Ohta, 2012, Chapter 2 (pp 37-87).
- 2. <u>H. Watanabe</u> and O. Urakawa, Taylor and Francis (CRC Press), "Component dynamics in miscible polymer blends", in *Functional Polymer Blends: Synthesis, Properties and Performance*, edited by V. Mittal, 2012, Chapter 3 (pp 53-126).

〔その他〕 ホームページ等 http://rheology.minority.jp/jp/

 研究組織
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
増渕 雄一(MASUBUCHI YUICHI)
京都大学・化学研究所・准教授
研究者番号:40291281

松宮 由実(MATSUMIYA YUMI) 京都大学・化学研究所・助教 研究者番号:00378853

畝山 多加志(UNEYAMA TAKASHI)京都大学・化学研究所・助教研究者番号:10524720

(3)連携研究者:該当なし