

# 高分子系の相分離構造形成過程における構造成長のダイナミクスと絡み合いダイナミクスのカップリングの解明

大阪大学理学研究科・教授 井上正志  
京都大学化学研究所・准教授 西田幸次  
京都大学化学研究所・教授 渡辺 宏

ポイント射光法を用いた流動複屈折装置を開発し、同装置で相溶性高分子ブレンド中の成分鎖ダイナミクスの分離・評価に成功した。また、半相溶性ブレンドのように広範な空間スケールにわたる階層的な構造を有するソフトマター系に適用可能な小角光散乱測定装置（波数  $0.02 \mu\text{m}^{-1}$  まで検出可能）を開発した。さらに、Cayley-tree 型ホモポリマー鎖の絡み合い緩和に対する管膨張機構の寄与を検証し、多分岐鎖ダイナミクスについての基礎的知見を得た。

## 1. 射光法を用いた流動複屈折法による高分子ブレンドのダイナミクスの研究

流動複屈折法は、相溶性高分子ブレンド中における成分鎖ダイナミクスを調べるために有用な方法であるが、一般的には、試料の自由表面から光を入射するため、乱反射等の理由によって精密測定が望めない。今年度は、この問題を解決し、高感度かつ精密な測定を可能とする射光法による動的複屈折装置を開発した。

相溶系であるポリイソプレン (PI)/ポリ tert-ブチルスチレン (PtBS)・ブレンド<sup>1)</sup> (PI/PtBS =

=8/2 wt/wt) に対する測定結果を Fig.1a に示す。Fig.1b は、Fig.1a の結果に基づき、成分高分子の弾性率を分離・評価したものであり、装置の高い有用性を示している。次年度以降、誘電緩和法等と組み合わせ、成分鎖ダイナミクスについてさらに詳細な検討を行う予定である。

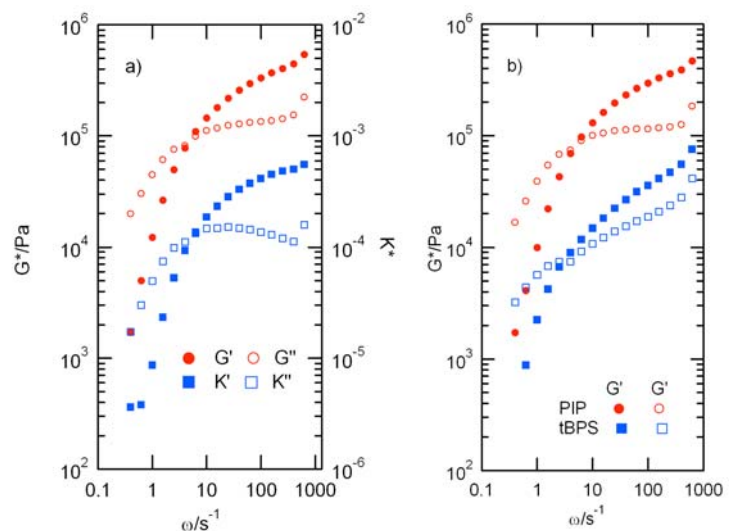


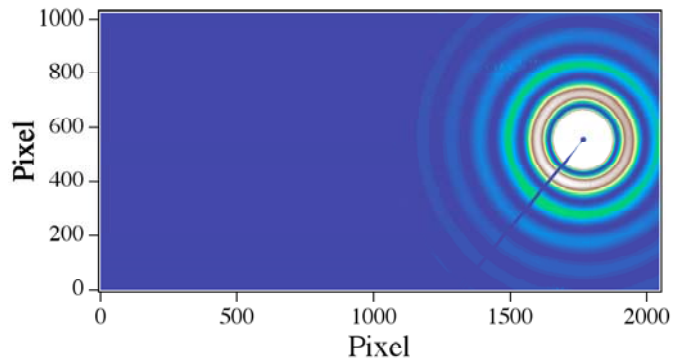
Fig.1 a) PIP/PtBS の弾性率  $G^*$  とひずみ光学係数  $K^*$ .  
b) 成分高分子の弾性率. 温度は  $22^\circ\text{C}$ .

## 2. ソフトマター物理への応用をめざした小角光散乱装置の開発

光散乱の手法は、当初、Debye や Zimm らにより高分子の分子量や回転半径などの分子レベルの情報を得る目的で用いられた。これらの目的に対応して走査される散乱角は、通常、広角領域である。研究の対象が分子オーダーから高次構造へとシフトするにつれて、走査される散乱角は、小角領域へとシフトしてきた。ソフトマターには、通常の光散乱で容易に検出されるサブミクロン～ミクロンスケールでの構造に加えて、半相溶性ブレンドのようにマクロスケールにまでおよぶ階層的な構造を有するものがある。それらを出来るだけ広い空間

スケールで包括的に観察したいという要求に応えるべく、今年度は、高い小角分解能かつ良好な S/N 比を備えた小角光散乱測定装置を開発した(第 2 回公開シンポジウムで発表、論文投稿中)。Fig.2 は、本装置の基本性能検証に用いた直径  $50 \mu\text{m}$  のピンホールからの回折図である。解析の結果、低角側は散乱ベクトルの値で  $0.02 \mu\text{m}^{-1}$  (実空間で約  $0.3 \text{mm}$ ) という高分解能の装置となっている。

Fig.2 直径  $50 \mu\text{m}$  のピンホールからの回折図. カメラ長  $400 \text{mm}$ , 入射光波長  $0.6328 \mu\text{m}$ , 検出器  $2048 \times 1024$  ピクセル CMOS センサー, 1 ピクセル =  $48 \mu\text{m} \times 48 \mu\text{m}$ .



### 3. Cayley-tree 鎖の絡み合い緩和における管膨張機構の検証

絡み合い鎖の長時間緩和挙動の記述に用いられている管モデルでは、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、絡み合いによる probe 運動の拘束を表現する。直鎖に対する管モデルには、probe と絡む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<sup>2,3)</sup>。しかし、Cayley-tree 鎖 (Fig.3 参照) のように自由端のない幹部分が存在する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の拘束が緩むことを「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  $a'(t) = a\{\varphi'(t)\}^{-d/2}$  ( $d \cong 1.3$ ) と表現する<sup>2)</sup>。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。今年度は、鎖骨格に平行な A 型双極子を持つ多分岐鎖の  $\varphi'(t)$  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。

外層の枝の分子量が  $M_o = 1.2$  万、内層の枝の分子量が  $M_i = 2.4$  万の Cayley-tree 型シスポリソブレン (CT-PI) の粘弾性緩和関数  $\mu(t)$  のデータを Fig.3 に○で示す。full-DTD モデルは  $\mu_{f-DTD}(t) = \varphi(t)\{a/a'(t)\}^2 = \{\varphi'(t)\}^{1+d}$  となることを予言する。A 型双極子を持つ CT-PI の誘電緩和データから実験的に決定される  $\varphi'(t)$  を用いて  $\mu_{f-DTD}(t)$  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<sup>3)</sup> 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。

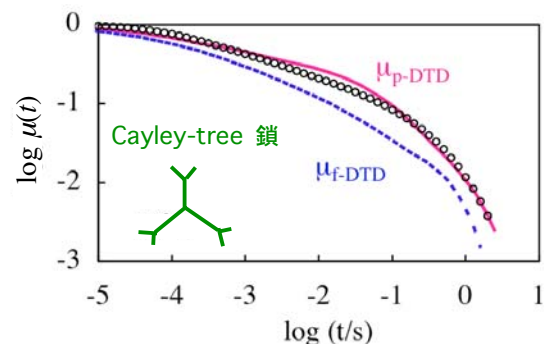


Fig.3 CT-PI の  $40^\circ\text{C}$  における  $\mu(t)$  データ (○) と full-DTD モデル (破線), partial-DTD モデル (実線) の予言の比較。

#### <参考文献>

- 1) Watanabe et al., *Macromolecules*, **40**, 5389 (2007).
- 2) McLeish, *Adv. Phys.*, **51**, 1379 (2002).
- 3) Watanabe et al., *Macromolecules*, **37**, 6619 (2004).