

圧力ジャンプを用いた高分子液体の動的階層構造の研究

(研究課題番号：12640392)

平成 14 年度科学研究費補助金

(基盤研究 C(2))

研究成果報告書

京都大学図書



1050709780

竹中幹人氏寄贈

附属図書館

平成 15 年 9 月

研究代表者 竹中幹人
(京都大学工学研究科助手)

はしがき

この報告書は、平成12年度から平成14年度の3年間に交付された科学研究費補助金により行った研究

「圧力ジャンプを用いた高分子液体の動的階層構造の研究」

Dynamical Hierarchical Structure of
Polymeric Liquid induced by Pressure Jump

の成果をまとめたものである。

高分子・液晶・コロイド・ミセルなどのような複雑液体は、構成単位が巨大でかつ内部に大きな自由度を持つ。そのため、複雑液体は、密度・濃度揺らぎに異なった特徴的な時間スケール・空間スケールを持ち、動的階層構造を形成している。高分子鎖一本について考えてみても、モノマー単位の運動、局所運動、並進拡散など様々な特徴的な長さスケール・時間スケールすなわち動的階層構造が存在する。このような動的階層構造間には互いに相関があり、その相関は複雑液体の相転移における非平衡過程において重要な役割を果たすため、複雑液体の相転移現象を開明するためには、様々な、タイムスケール・長さスケールでのその場観察を行わなければならない。そこで、本研究では温度ジャンプの代わりに圧力ジャンプを用いることにより、系を瞬間的に目的の状態にもたらし、短時間・短距離スケールでの相転移現象を等温過程として追跡を行い、高分子多成分系の相転移のダイナミックスの非平衡過程において時間・空間スケールの動的階層構造間の相関を明らかにすることを目標として研究を行ってきた。その結果、以下に示す成果が得られた。

A) ポリマーアロイの動的階層構造に関する研究

(1) 動的に非対称な高分子混合系において圧力ジャンプにより誘起された濃度揺らぎの緩和過程において粘弾性効果が表れることを明らかにした。

(2) 動的に非対称な高分子準希薄溶液のスピンodal分解初期過程において粘弾性効果による濃度揺らぎの成長の抑制があることを明らかにし、その効果が Dozi-Onnuki 理論でうまく表されることを明らかにした。

(3) ジブロックコポリマー溶液の秩序無秩序転移における熱雑音効果の圧力依存性において、バルクの場合とは異なり圧力の増加に伴い熱雑音の効果が強

くなることを明らかにした。

(4) ジブロックコポリマーの混合系において分子量が等しいがそせいの相補的なブロックコポリマーの混合系において上限臨界相溶温度型の相互作用を持つジブロックコポリマーを用いて下限臨界相溶温度型のマクロ相分離を示すものが表れることを明らかにした。

(5) 二成分ホモポリマー混合系にそれぞれの成分からなるジブロックコポリマーを加えたものの溶媒キャスト法による非平衡過程によってらせん構造を作成できることを明らかにした。

B) 低分子ゲル化剤によるゲルの階層構造に関する研究

(1) 重量分率 10%以下で溶媒や高分子をゲル化させる低分子ゲル化剤 1,3:2,4-bis-O-(p-methylbenzylidene)-D-sorbitol (PDTS)の n-dibutylphthalate (DBP) に対するゲル化挙動の温度依存性および組成依存性を調べた結果、その構造により4つの領域に分けることができることがわかった。

(2) PDTS/ポリスチレンのゲル化過程を粘弾性測定により調べた結果、ゲル化点において貯蔵弾性率、損失弾性率がともに周波数のべき乗則に従い、そのべき数がパーコレーション理論による予測と一致することを明らかにした。また、ゲル化点前の粘弾性挙動より自己相似的な構造の成長が見られることを明らかにした。

研究組織

研究代表者	竹中幹人	(京都大学大学院工学研究科)
研究分担者	橋本竹治	(京都大学大学院工学研究科)
研究分担者	長谷川博一	(京都大学大学院工学研究科)

研究経費

平成12年度 :	2,200	千円
平成13年度 :	700	千円
平成14年度 :	700	千円
計	3,600	千円

研究発表リスト

[著作]

1. “AB の相分離と構造形成”, “散乱法(SANS,SAXS,SALS 等)”, 竹中幹人,橋本竹治, ポリマーABC ハンドブック(共著), NTS 出版 (2001). …………… 1
2. “圧力ジャンプによるブロックコポリマーの相分離機構に関する研究”, “二次元位置測定中性子小角散乱装置”, 光高圧機器「高圧研究機器設計図集」(共著), 光高圧機器「高圧研究機器設計図集」出版会(2002). …………… 20

[論文]

1. “Interface between a Polysulfone and Polyamide As studied by Combined Neutron Reflectivity and Small-Angle Neutron Scattering Techniques”, M. Hayashi, T. Hashimoto, H. Hasegawa, M. Takenaka, H. Grull, A.R. Esker, M. Weber, S.K. Satija, C.C. Han, and M. Nagao
Macromolecules 33(2000); 8375-8387. …………… 25
2. “Combined light scattering and laser scanning confocal microscopy studies of a polymer mixture involving a percolation-to-cluster transition”, H. Takeno, M. Iwata, M. Takenaka, T. Hashimoto
Macromolecules 33(2000); 9657-9665. …………… 38
3. “Viscoelastic effects on early stage spinodal decomposition in polymer solutions”, M. Takenaka, T. Hashimoto, N. Toyoda, S. Saito
ABSTR PAP AM CHEM S 222: PMSE 85(2001), 226. …………… 47
4. “Macro- and Microphase Transitions in Binary Blends of Block Copolymers with Complementarily Asymmetric Compositions”, D. Yamaguchi, M. Takenaka, H. Hasegawa, and T. Hashimoto
Macromolecules 34(2001): 1707-1719. …………… 48
5. “Structure Factor of Semidilute Polymer Solution under Continuous Shear Flow: Numerical Analysis of a Two-Fluid Model and Comparison with Experiments”, Shin Saito, Mikihiro Takenaka, Nobuyuki Toyoda, and Takeji Hashimoto
Macromolecules 34(2001): 6461-6473. …………… 61
6. “Nonequilibrium helical-domain morphology in diblock copolymer systems”, T. Hashimoto, N. Mitsumura, D. Yamaguchi, M. Takenaka, H. Morita, T. Kawakatsu,

	and M.Doi	
	Polymer 42(2001): 8477-8481.	74
7.	“Experimental studies of stress-diffusion coupling in semi-dilute polymer solutions. I. ‘Viscoelastic length’ and viscoelastic effects on early stage spinodal decomposition”, Nobuyuki Toyoda, Mikihiro Takenaka, Shin Saito, and Takeji Hashimoto	
	Polymer 42(2001): 9193-9203.	79
8.	“Viscoelastic effects in relaxation processes of concentration fluctuations in dynamically asymmetric polymer blends”, Mikihiro Takenaka, Hiroyuki Takeno, Hirokazu Hasegawa, Shin Saito, Takeji Hashimoto, and Michihiro Nagao	
	Phys.Rev. E., 65(2002), 218061-0218069.	90
9.	"Time evolution of dynamic shear moduli in a physical gelation process of 1,3:2,4-bis-O-(p-methylbenzylidene)-D-sorbitol in polystyrene melt: Critical exponent and gel strength", Mikihiro Takenaka, Toshiaki Kobayashi, Takeji Hashimoto, and Masaaki Takahashi	
	Phys.Rev. E., 65(2002), 0414011-0414017.	99
10.	"Viscoelastic effects in dynamics of concentration fluctuations in dynamically asymmetric polymer blends", Mikihiro Takenaka, Hiroyuki Takeno, Hirokazu Hasegawa, Shin Saito, Takeji Hashimoto, and Michihiro Nagao	
	J.Appl. Cryst., 36(2003), 642-645.	106
11.	"Pressure dependence of thermal fluctuation effects on the order- disorder transition of diblock copolymer solutions", Masaaki Miyazawa, Mikihiro Takenaka, Tatsuya Miyajima, and Takeji Hashimoto	
	J.Appl. Cryst., 36(2003), 656-659.	110
12.	"Self-assembly and morphology of gel networks in 1,3 : 2,4-bis-O-(p-methylbenzylidene)-D-sorbitol/n-dibutylphthalate", T. Kobayashi, M. Takenaka, K. Saijo, T. Hashimoto	
	J. Colloid. Int. Sci., 262 (2003): 456-465.	114

[口頭発表]

第49回高分子討論会

主 催： 高分子学会

日 時： 2000年 9/27 (水) ~9/29 (金)

会 場： 東北大学川内北キャンパス

9/27 (水) 13:00 IJ08

2種類のスチレン-イソプレンジブロック共重合体を混合した系の相挙動に関する研究

京大院工 ○山口大輔・竹中幹人・長谷川 博一・橋本竹治

9/27 (水) 13:25 IJ09

圧力ジャンプによるジブロックコポリマーの相分離機構に関する研究

京大院工 ○宮嶋達也・竹中幹人・三田一樹・安達雅幸・山内一浩・橋本竹治 理
研 藤澤哲郎

9/27 (水) 17:35 IIF19

VSANS, USAXS, SAXS によるゴム充填系の凝集体構造に関する研究

京大院工 ○竹中幹人・橋本竹治 ニューヨーク州立大 古賀多忠典 原研 相
澤和也・富満広 横浜ゴム 網野直也・石川泰弘

9/28 (木) 15:05 IIJ13

相転移を利用したミクロ相分離構造の配向制御に関する研究

京大院工 ○三田一樹・西条賢次・竹中幹人・橋本竹治

フォトンファクトリー研究会

: X線、中性子線小角散乱・回折によるサイエンスの新しい展開

日 時： 2000年 12/19 (火) ~12/20 (水)

会 場： 高エネルギー加速器研究機構

12/19 (火) 9:10

時分割散乱法を用いたポリマーアロイの自己秩序化過程に関する研究

第50回高分子年次大会

主 催： 高分子学会

日 時： 2001年 5/23 (水) ~5/25 (金)

会 場： 大阪国際会議場

9/14 (水) 9:30 IID03

ブロック共重合体におけるシリンダー状/球状マイクロドメイン間の秩序-秩序相
転移のダイナミクスに関する研究

京大院工 ○曾田 憲弘・竹中 幹人・長谷川 博一・橋本 竹治

第50回高分子討論会

主 催： 高分子学会

日 時： 2001年 9/12 (水) ~9/14 (金)

会 場： 早稲田大学大久保キャンパス

9/14 (水) 12:55 IL10

ブロック共重合体におけるシリンダー状/球状マイクロドメイン間の秩序-秩序相
転移過程に関する研究

京大院工 ○曾田 憲弘・竹中 幹人・長谷川 博一・橋本 竹治

9/14 (金) 10:00 IIIM03

高分子準希薄溶液の Viscoelastic Length の評価に関する研究

京大院工 ○山口 政隆・竹中 幹人・橋本 竹治

9/14 (金) 10:25 IIIM04

ジブロックコポリマー溶液の秩序・無秩序転移における Thermal fluctuation
Effects の圧力依存性の研究

京大院工 ○宮澤 正明・竹中 幹人・宮嶋 達也・橋本 竹治

9/14 (金) 10:50 IIIM05

テーパブロックコポリマーの秩序無秩序転移に関する研究

京大院工 ○田中 宏和・竹中 幹人, 日本ゼオン 中村 昌生, 京大院工 橋本 竹
治

9/14 (金) 11:15 IIIM06

圧力ジャンプによるジブロックコポリマーのオンサーガー係数に関する研究

京大院工 ○竹中幹人・宮澤 正明・宮嶋達也・橋本竹治

第49回レオロジー討論会

主 催： 日本レオロジー学会、日本バイオレオロジー学会

日 時： 2001年 10月 24日 (水) ~26日 (金)

会 場： 神戸大学 神大百年記念館および瀧川記念学術交流会館
〒657-8501 兵庫県神戸市灘区六甲台 1-1

10/26 (金) 10:40 025

高分子準希薄溶液の相分離における粘弾性効果に関する研究

京大院工 ○竹中 幹人・山口正隆・橋本 竹治

222nd ACS National Meeting

August 26-30, 2001

Hyatt Regency McCormick Place

2233 S. Martin Luther King Dr., Chicago IL 60616, USA

8/28 (木) 10:45-11:25

Viscoelastic Effects on Early Stage Spinodal Decomposition in Polymer Solutions

Mikihito Takenaka, Nobuyuki Toyoda, Shin Saito,
and Takeji Hashimoto

2002年度基研研究会 「ソフトマターの物理学」

主 催： 京都大学基礎物理学研究所

協 賛： 日本高分子学会、日本レオロジー学会

日 時： 2002年 7月 15日 (月) ~17日 (水)

会 場： 京都大学基礎物理学研究所・大講義室

〒606-8502 京都市左京区北白川追分町

7月16日 (火) 9:40-10:00

ブロックコポリマー系におけるヘリカルドメイン構造生成

○森田裕史 (東大工)、川勝年洋 (東北大理)、土井正男 (名大工)、

山口大輔、竹中幹人、橋本竹治 (京大工)

7月17日 (水) 11:00-11:20

動的に非対称な二成分混合系の濃度揺らぎのダイナミクスにおける粘弾性効果

○竹中幹人、宮澤正明、多田光一郎、橋本竹治 (京大工)

XII International Conference on Small-Angle Scattering

主 催 :

日 時 : 2002年 8月 25日 (日) ~29日 (木)

会 場 : Venice International University,
Venezia Italy

8月 26日 (月) 16:40 F05

Viscoelastic effects in relaxation processes of concentration fluctuations
in dynamically asymmetric polymer blends

Mikihito Takenaka, Hiroyuki Takeno, Takeji Hashimoto and Michihiro Nagao

8月 26日 (月) 17:50F032

Order-Order Transition Mechanism from Bcc-sphere to Hex-cylinder in
Polystyrene-block-Polyisoprene-block-Polystyrene

Norihiro Sota, Mikihito Takenaka, Hirokazu Hasegawa and Takeji Hashimoto

日本化学会第 82 秋季年会

主 催 : 日本化学会

日 時 : 平成 14 年 9 月 25 日 (水) ~28 日 (土)

会 場 : 大阪大学 豊中キャンパス
大阪府豊中市待兼山町

9月 28日 (土) 10:40 4A6-05

計算機シミュレーションを用いた高分子準希薄溶液の流動誘起相分離現象の研究

(京大院工) ○竹中幹人・山口政隆・橋本竹治・谷口貴志・土井正男

9月 28日 (土) 11:00 4A6-06 ポリスチレン-ポリイソプレンブロックポリ
マーブレンド系における相分離構造シミュレーション

(JCII・東大院工・東北大院理・名大院工・京大院工) ○森田裕史・川勝年洋・
土井正男・山口大輔・竹中幹人・橋本竹治

第 51 回高分子討論会

高分子学会

2002 年 10/2 (水) ~10/4 (金)

九州工大戸畑キャンパス (北九州市戸畑区)

10/2 (水) 14:10 M11

動的に非対称な高分子混合系の濃度揺らぎの緩和過程における粘弾性効果
京大院工 ○竹中 幹人・宮澤 正明・多田 光一郎・橋本 竹治

10/2 (水) 17:05 G18

SPring-8 における中尺ビームラインを用いた極小角 X 線散乱の測定
京大院工 ○竹中 幹人、JASRI 八木 直人、名市大院薬 山中 淳平、京大院工 多
田 光一郎・橋本 竹治

第50回レオロジー討論会

主催： 日本レオロジー学会、日本バイオレオロジー学会

日時： 2002年10月9日(水)～11日(金)

会場： 長岡グランドホテル

〒940-0066 新潟県長岡市東坂之上町 1-2-1

10//9 (木) 15:40 1C13

動的に非対称な系における濃度揺らぎの緩和過程における粘弾性効果
京大院工 ○竹中 幹人・宮澤 正明・多田 光一郎・橋本 竹治

US- JAPAN WORKSHOP ON

STRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF NOVEL MATERIALS

Feb. 27-28, 2003

Berkner Hall-Rm B Brookhaven National Laboratory

2/27 (木) 4:40

Viscoelastic Effects in Dynamics of Concentration Fluctuations in
Dynamically Asymmetric Polymer Blends

Mikihito TAKENAKA (Kyoto U.)

The 2nd NIST-KIPS Symposium on Polymer Science

March 20 and 21, 2003

NIST Campus, Gaithersburg, MD, Administration Building

3/21 (金) 11:30-12:00

Viscoelastic Effects in Dynamics of Concentration Fluctuations in

Dynamically Asymmetric Polymer Blends

Mikihito TAKENAKA

225th ACS National meeting

March 23-27, 2003

Grand Salon A3, Hillton Reverside

Two Poydra Street

New Orleans, LA 70140, USA

Ernest N. Meorial Convention Center

900 Convention Center Blvd.

New Orleans, LA 70130, USA

3/22 (日) 9:30-10:00

Viscoelastic effects in dynamics of concentration fluctuations in polymer solutions

M. Takenaka, M. Miyazawa, T. Hashimoto (Kyoto U.)

[ポスター発表]

第49回高分子年次大会

主催： 高分子学会

日時： 2001年 5/29 (月) ~5/31 (水)

会場： 名古屋国際会議場

5/30 (火) IIPa071

圧力ジャンプによるジブロックコポリマーの濃度揺らぎのダイナミクスに関する研究

京大院工 ○竹中幹人・宮嶋達也・曾田 憲弘・橋本竹治 理研 藤澤哲郎

5/30 (火) IIPa072

圧力ジャンプによるジブロックコポリマーの秩序化過程のダイナミクスに関する研究

京大院工 ○宮嶋達也・竹中幹人・曾田 憲弘・三田一樹・橋本竹治 理研 藤澤哲郎

5/30 (火) IIPd082

準希薄溶液の相分離における粘弾性効果に関する研究

京大院工 ○竹中幹人・豊田暢之・斉藤伸・橋本竹治

XII International Conference on Small-Angle Scattering

日 時： 2002年8月25日(日)～29日(木)

会 場： Venice International University,
Vinezia Italy

FP18 Pressure Dependence of Thermal Fluctuation Effects on Order-Disorder
Transition of Diblock Copolymer Solutions

Masaaki Miyazawa , Mikihiro Takenaka , Tatsuya Miyajima and Takeji
Hashimoto

FP36 Self-assembling structure of solbitol gel

Mikihiro Takenaka , Kenji Saijo , Takeji Hashimoto and Toshiaki Kobayashi

第16回放射光学会

主 催： 日本放射光学会年会合同シンポジウム

日 時： 2003年1月9日(木)～11日(土)

会 場： イーグレひめじ

1/10(木) 10P54

中尺アンジュレータビームライン(BL20XU)を用いた極小角 X線散乱実験

○JASRI 八木直人, 京大院工 竹中幹人, JASRI 井上勝晶