

研究室紹介および業績集(2007～2008年)

高分子機能工学専攻教員一同

機能高分子設計研究室
堤 直人 教授、坂井 互 准教授

・ 研究紹介

ナノメートルサイズで制御された構造を基盤とする新規光・電子デバイスの構築を目的に、以下の9つの研究テーマを中心に研究を進めている。

- 1) ピコ秒パルスレーザー照射によるレーザー誘起周期表面構造 (LIPSS) の形成とその応用
- 2) フェムト秒パルスレーザー励起の多光子吸収に基づく3次元のサブマイクロ構造の構築
- 3) ロイドミラー法による干渉露光に基づく有機薄膜光導波路の分布帰還 (distributed laser, DFB) レーザー素子や分布ブラッグ反射 (distributed Bragg reflection, DBR) レーザー素子の構築とそれらの性能評価
- 4) 基本波と2倍波の干渉露光を用いた光ポーリング (all-optical poling) による非線形光学双極子の非対称中心構造 ($\chi^{(2)}$ 構造) 構築
- 5) フッ化ビニリデンとトリフルオロエチレンとの共重合体 (P(VDF-TrFE)) 強誘電薄膜や超薄膜の結晶構造と強誘電性
- 6) テラバイトメモリー用体積ホログラム光記録材料のための有機フォトリフラクティブポリマーの開発
- 7) 高分子材料の光増感反応の解析とその応用
- 8) ナノメートルオーダー超薄膜の熱的性質に関する基礎評価
- 9) 生分解性および光分解性の二つの機能を有するポリマー材料の開発

それぞれのテーマの成果は次のとおりである。

- 1) アゾベンゼンポリマー薄膜への円偏光レーザー照射により薄膜内にキラル構造を誘起させることに成功している。試料の円二色 (circular dichroism, CD) スペクトルの結果から右円偏光照射によって誘起された LIPSS 試料からの CD スペクトルと、左円偏光照射によって誘起された LIPSS 試料からの CD スペクトルはよい鏡像関係にあり、キラル構造が試料内に誘起されていることを示した。このことは円偏光照射によって非キラルアゾベンゼン分子が集合して超分子構造的なキラル構造を形成していくことを示した。さらに 587 nm に鋭い吸収スペクトルを観測し、これは円 Bragg 反射であり、
この波長よりキラルピッチ (Λ) $\Lambda = \frac{m\lambda}{n} = \frac{587}{1.740} = 337 \text{ nm}$ を得た [1]
- 2) フェムト秒レーザー照射による銀イオンの還元と 3 次元ナノ細線配線を目標とする研究を推進している。銀イオンの 2 光子励起還元で 400 ~ 500 nm 線幅の銀細線の描画に成功している [2]

- 3) ポリビニルカルバゾール (PVCz) と Alq をホストマトリックスとしたカスケード型エネルギー移動を利用してレーザー発振の低閾値化に成功している [3]。フェムト秒レーザー励起の有機DFBレーザーデバイスでは、励起光の半値幅(14 nm)に対して、発振したDFBレーザーの半値幅は0.2 nm以下と狭帯化することを示した [4]。
- 4) 非同軸光ポーリングでは、非対称中心構造($\chi^{(2)}$ 構造)からの回折光(入射光: ω 、回折光: 2ω)を用いてリアルタイムモニタリング可能である。位相整合条件を理論的に導き出し、実験結果との検証を行った [5]。
- 5) P(VDF-TrFE) (70/30)では、135℃以上の熱処理により、滑らかな表面形態をもつ flat-on lamella 結晶が成長することを見出し、これにより22 nmの超薄膜P(VDF-TrFE)から大きな強誘電性に成功している [6]。
- 6) 光導電剤のPVCzをホストマトリックスとし、光増感剤のトリニトロフルオレノン(TNF)、非線形光学色素の7-DCSTおよび可塑剤とからなるコンポジットがフォトリフラクティブポリマーの基本である。PVCzの分子量を23,500~100万以上と変化させたときのフォトリフラクティブ性を比較検討した。分子量の増加と共に、回折効率および応答速度いずれも増大した。PVCz分子量410,000のコンポジットでは、応答時間が18 ms(応答速度: 56 s^{-1})が得られ、1秒間に30フレームのビデオ速度の33 msを上回る性能を引き出すことに成功している [7]。
- 7) 主鎖や側鎖にエステル基を有する飽和系高分子に、光イオン化を起こす光増感剤を加えると、本来光反応を起こさない波長の光に対して、ポリマーの主鎖切断や架橋反応が起きる。これは、光増感剤から放出された電子を捕捉することで生成した、エステルラジカルアニオンが開始種であることが、電子スピン共鳴法(ESR)を用いて解析できる [8,9]。光増感剤には、有機芳香族系低分子のほか、アナターゼ型酸化チタン(TiO_2)なども用いることができる。
- 8) 高分子の超薄膜について、先端がたった数 μm の大きさの局所熱分析装置(μTA)を用いることで、厚みが約100 nm以下における熱物性が、バルク状態のときとは大きく異なることを始めて明らかにした。また超薄膜が接する物質の熱伝導率が異なると、その熱的影響によって、数 μm 以下の膜厚における熱物性が見かけ上の変化を示すこともわかった。これらの結果はナノオーダーサイズのデバイス構築における基礎的な知見となる。
- 9) 生分解性ポリマーに対して光増感剤を加えておくと、事前の光照射によってポリマーの生分解性が大きく向上することがわかった。この現象を応用して、生分解性以外に光機能性を付加的に組み合わせた新規なポリマー材料の開発を検討している。

・研究業績

2007年

論文

- 1) N. Tsutsumi, A. Fujihara, “Self-assembled Spontaneous Structures Induced by a Pulsed Laser on a Surface of Azobenzene Polymer Film”, *J. Appl. Phys.* **101**, 033110 (5 pages) (2007).
- 2) N. Tsutsumi, S.Yoda, W. Sakai, “Infrared spectra and ferroelectricity of ultrathin films of vinylidene fluoride and trifluoroethylene copolymer”, *Polym. Int'l* **56**, pp.1254-1260 (2007).
- 3) M. Nagata, R. Sugiura, W. Sakai, N. Tsutsumi, “Synthesis and Characterization of Biodegradable Network Poly(ethylene glycol) Films with Elastomeric Properties”, *J. Appl. Polym. Sci.* **106** (5) pp.2885-2891 (2007).
- 4) N. Tsutsumi, M. Otsuji, “Crystalline Structures, Surface Morphology and Ferroelectric Response in Ultra-thin Film of Vinylidene Fluoride and Trifluoroethylene Copolymer”, *J. Appl. Phys.* **102**, 104101 (4 pages) (2007).

総説・解説

- 1) 堤直人, 「ナノメートルサイズで制御された構造を基盤とする新規有機光デバイスの構築」、機能材料、Vol. 27 No. 3 pp.5-10 (2007).

特許

- 1) 特許公報 特許第 3973964 号、特願 2002_12915 「フォトリフレクティブ材料およびその製造方法、ならびに、それを用いたホログラム」 発明者：堤直人、清水裕介、特許権者：科学技術振興機構 (2007)。
- 2) 発明の名称：「高分子量カルバゾール基含有ポリマー」 発明者：堤直人、浦田稔、岩井邦浩 出願人 日本触媒 出願日：2007年9月4日 出願番号：2007 - 228568 。

2008年

論文

- 1) N. Tsutsumi, Y. Kono, M. Oya, W. Sakai, M. Nagata, “Recent development of biodegradable network polyesters obtained from renewable natural resources”, *Clean* **36**(8), pp.682-686 (2008).
- 2) N. Tsutsumi, A. Fujihara, K. Nagata, “Fabrication of laser induced periodic surface structure for geometrical engineering”, *Thin Solid Films* **517**, pp.1487-1492 (2008).
- 3) N. Tsutsumi and Y. Ikegami, “Second-order optical nonlinearities from $\chi^{(2)}$ gratings induced by holographic all-optical poling”, *Optics Commun.* **281**, pp. 5905-5909 (2008).
- 4) N. Tsutsumi, H. Kasaba, “Effect of molecular weight of poly(N-vinyl carbazole) on photorefractive performances”, *J. Appl. Phys.* **104**, 073102 (2008).
- 5) M. Nagata, T. Tanabe, W. Sakai, N. Tsutsumi, “Preparation and properties of biodegradable network poly(ester-carbonate) elastomers”, *Polymer* **49**, pp.1506-1511 (2008).
- 6) N. Tsutsumi, Y. Ito, W. Sakai, “Effect of sensitizer on photorefractive nonlinear optics in poly(N-vinylcarbazole) based polymer composites” *Chem. Phys.* **344**, pp. 189-194 (2008).
- 7) N. Tsutsumi, M. Takeuchi, “All-plastic organic dye laser with distributed feedback resonator structure” *Thin Solid Films* **516**, pp. 2783-2787 (2008).
- 8) N. Tsutsumi, M. Takeuchi, “Ti-sapphire femtosecond pulse pumped laser emission from

all-plastic organic waveguide with distributed feedback resonator”, *Optics Commun.* **281**, pp. 2179-2183 (2008).

総説・解説

- 1) 堤直人、「有機光導波路を用いた有機レーザーの構築」、*未来材料* Vol. 8 No. 8 pp. 48-53 (2008).
- 2) 堤直人、「レーザー誘起構造形成」、*機能材料* Vol. 28 No. 2 pp.5-12 (2008).
- 3) 坂井互、「高分子材料と電子スピンサイエンス - 電子スピン共鳴測定の応用 - 」、*高分子* Vol. 57, No. 672, pp. 27-30 (2008)

高分子フォトンクス研究室

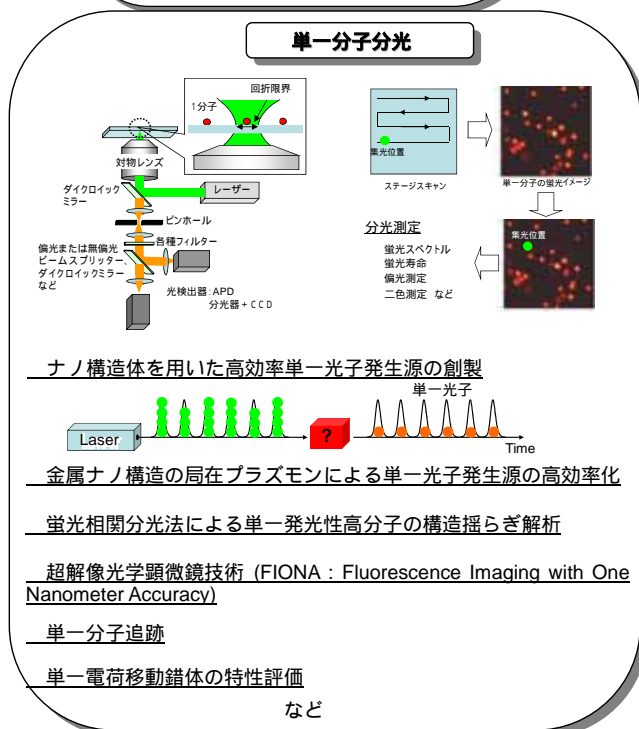
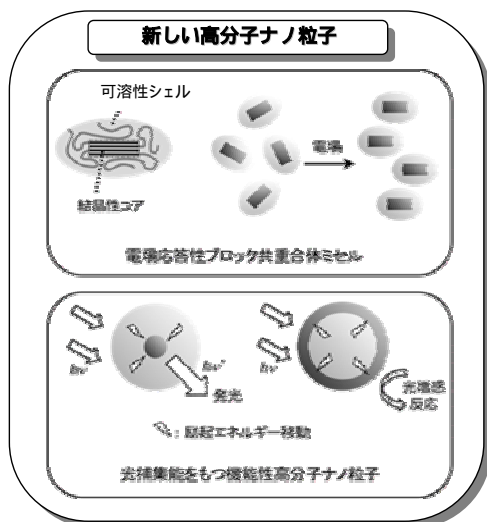
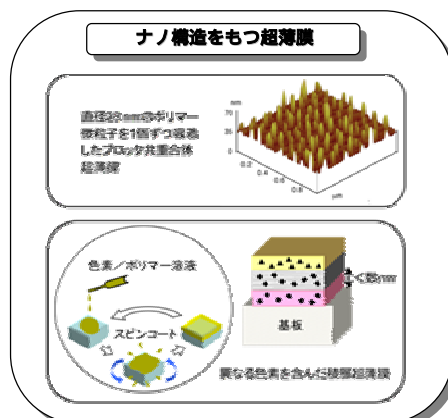
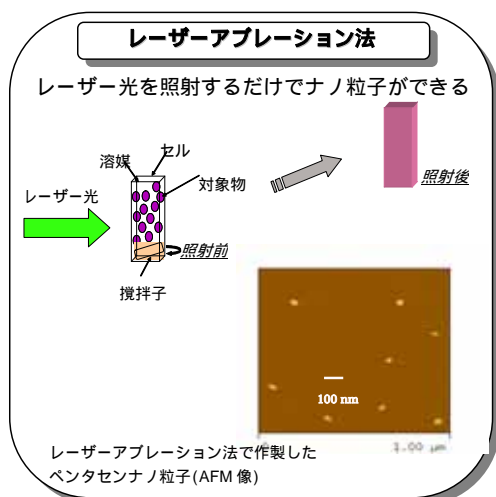
板谷 明 教授、町田真二郎 准教授、増尾貞弘 助教

I. 研究紹介

当研究室では、ナノサイズ領域における物質の光特性を詳細に調べ、それらを制御することにより、従来にない新しいタイプの機能性高分子・有機材料の実現を目指しています。そこで、以下のようなことを主な目的として研究を行っています。研究のキーワードは、「ナノ」と「フォトンクス」です。

1. 分子の分子配向・配列などの凝集構造やそのサイズを、ナノからマイクロメートルに渡り制御し、それらを単一分子レベルからマイクロサイズの局所領域で評価すると同時に、それらと光物性・光機能との相関を解明する。
2. 得られた基礎的知見を基に、優れた性能や新しい性質を示す光機能性高分子・有機材料の実現を目指す。

以下に、現在取り組んでいるテーマの一例を示します。



II. 研究業績

2007 年

論文

- 1) Shinjiro Machida, Hiroshi Nakata, Kazushi Yamada, and Akira Itaya, “Morphological Change of a Diblock Copolymer Film Induced by Selective Doping of a Photoactive Chromophore”, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. Ed.*, **45**, 368-375 (2007).
- 2) Tomohide Konishi, Ken Kurashiki, Akira Itaya, Seiichi Aiba, Masaharu Iwamoto, and Yoshiaki Fujii, “Preparation of Chitin and Chitosan Layers by Pulsed Laser Deposition”, *Chitin and Chitosan Research*, **13**, 1-8 (2007).
- 3) Satoshi Fukuma, Kentaro Irie, Tohru Ikegami, Sadahiro Masuo, Shinjiro Machida, Nobuo Tanaka, and Akira Itaya, “Photophysical Properties of a Carbazolyl Derivative with a Mesogen Group of Alkoxy cyanobiphenyl in Mesophase”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **189**, 55-64 (2007)
- 4) Sadahiro Masuo, Akito Masuhara, Takeaki Akashi, Mai Muranushi, Shinjiro Machida, Hitoshi Kasai, Hachiro Nakanishi, Hidetoshi Oikawa, and Akira Itaya, “Photon Antibunching in the Emission from a Single Organic Dye Nanocrystal”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, L268-L270 (2007)
- 5) Zhixiang Wang, Sadahiro Masuo, Shinjiro Machida, and Akira Itaya, “Site-Selective Doping of Dyes into Polystyrene-block-Poly(4-vinylpyridine) Diblock Copolymer Films and Selective Laser Ablation of the Dye-Doped Films”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 7569-7576 (2007)

2008 年

論文

- 1) Shinjiro Machida, Taku Sugihara, Sadahiro Masuo, and Akira Itaya, “Photoluminescence Properties of Dye-Doped Polymer Multilayer Films with Periodic Structure”, *Thin Solid Films*, **516**, 2382-2386 (2008)
- 2) Shinjiro Machida, Takeshi Wakamatsu, Sadahiro Masuo, Hiroshi Jinnai, and Akira Itaya, “Morphology and Photophysical Properties of Polymer Thin Films Dispersed with Dye Nanoparticle”, *Thin Solid Films*, **516**, 2615-2619 (2008)
- 3) Sadahiro Masuo, Tomoya Tanaka, Shinjiro Machida, and Akira Itaya, “Influence of Molecular Weight and Conformation on Single-Photon Emission from Isolated Conjugated Polymer Chains”, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 233114-1-233114-3 (2008)
- 4) Sadahiro Masuo, Tohru Endo, Yasumasa Yamane, Shinjiro Machida, and Akira Itaya, “Fluorescence Properties of Individual Charge-transfer Complexes in Polymer Films Revealed by Single Molecule Fluorescence Spectroscopy”, *Chem. Lett.*, **39**, 916-917

(2008)

5) Kensuke Kuwamura, Tohru Ikegami, Sadahiro Masuo, Shinjiro Machida, Nobuo Tanaka, and Akira Itaya, "Anomalous Excimer Formation of a Pyrenyl Derivative Having a Mesogen Group of Alkoxybiphenyl in its Smectic Mesophase", *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **200**, 232-238 (2008)

総説・解説

1) 増尾貞弘、「単一分子分光法を駆使した測定技術 - 光アンチバンチング測定 - 」*機能材料* **28**, 6-13 (2008)

2) 増尾貞弘、板谷 明、「有機ナノ結晶からのアンチバンチング光の発生」*光学*、**37**, 472-474 (2008)

高分子物理学研究室
堀田 収 教授、山雄 健史 助教

I. 研究紹介

幅広い半導体特性を実現することの出来る、一連の新奇な有機半導体材料を開発しました。特徴は以下の通りです。

- ・ 要素となるチオフェン（5角形分子）とフェニレン（6角形分子）とを分子内でのいるに組み合わせて様々な形状をもつ分子を合成しました（図1参照）。この材料を（チオフェン/フェニレン）コオリゴマーと呼んでいます。チオフェンやフェニレンは、染料や医薬品などの原料として広く用いられるケミカルユニットです。この材料を用いて、幅広い半導体特性を実現することに成功しました。
- ・ 分子配向性に優れた薄膜や結晶が容易に得られます。これらの材料は、高い電荷輸送特性（移動度：1 cm² /Vs）や優れた発光特性を示します。とりわけ、極めて多様な発光色を随意に調節することが可能です。
- ・ 有機トランジスタや有機発光デバイス、有機レーザーの素材として、幅広い用途が期待できます。

上のような特徴をもつ（チオフェン/フェニレン）コオリゴマーの薄膜単結晶を作製するプロセスを新たに開発しました。例として、溶液中で作製した結晶をご覧ください（図2）。6角形の結晶を光照射すると、結晶の内部が暗黒で、周辺部だけが光ります！これを“光の閉じ込め”といいます。材料が優れた発光特性と光導波特性を兼ね備えるときに、はじめて見ることができます。レーザー媒体としてとりわけ優れた特徴です。

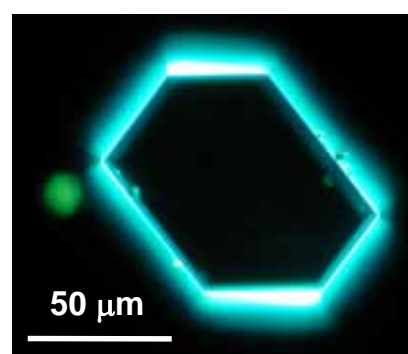
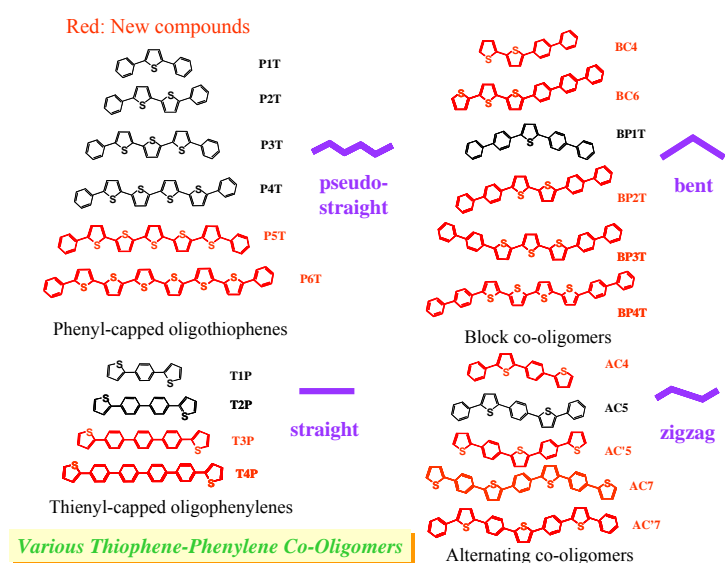


図2 薄膜単結晶の発光と“光閉じ込め”

図1 (チオフェン/フェニレン)コオリゴマーのいろいろ

II. 研究業績

2007 年

著書

- 1) 堀田収, *有機トランジスタ*, 全 46 ページ, ED リサーチ社, (2007) .
- 2) 堀田収, “有機トランジスタを用いた発光素子の開発,” *最新 機能性色素大全集*, 技術情報協会, 第 12 章 1 節 (pp.331 - 339), (2007) .
- 3) 柳久雄, 堀田収, 小林俊介, “有機ラマンレーザー,” *有機エレクトロニクスにおける分子配向技術*(監修:内藤裕義, 久保野敦史, 舟橋正浩, 吉本尚起), シーエムシー出版, 第 6 章 2 節 (pp.258 - 265), (2007) .

論文

- 1) S. Hotta, M. Goto, and R. Azumi, “Peculiar crystal structure of a thiophene/phenylene co-oligomer of 2,5-bis(4'-methoxybiphenyl-4-yl)thiophene,” *Chem. Lett.* **36**, 270–271 (2007).
- 2) K. Yamane, H. Yanagi, A. Sawamoto, and S. Hotta, “Ambipolar organic light emitting field effect transistors with modified asymmetric electrodes,” *Appl. Phys. Lett.* **90**, 162108/3 pages (2007). URI: (<http://hdl.handle.net/10212/1949>)
- 3) T. Yamao, T. Ohira, S. Ota, and S. Hotta, “Polarized measurements of spectrally narrowed emissions from a single crystal of a thiophene/phenylene co-oligomer,” *J. Appl. Phys.* **101**, 083517/5 pages (2007). URI: (<http://hdl.handle.net/10212/1936>)
- 4) T. Yamao, T. Miki, H. Akagami, Y. Nishimoto, S. Ota, and S. Hotta, “Direct formation of thin single crystals of organic semiconductors onto a substrate,” *Chem. Mater.* **19**, 3748–3753 (2007).
- 5) S. Fujiwara, K. Bando, Y. Masumoto, F. Sasaki, S. Kobayashi, S. Haraichi, and S. Hotta, “Laser oscillations of whispering gallery modes in thiophene/phenylene co-oligomer microrings,” *Appl. Phys. Lett.* **91**, 021104/3 pages (2007). URI: (<http://hdl.handle.net/10212/1938>)
- 6) T. Katagiri, S. Ota, T. Ohira, T. Yamao, and S. Hotta, “Synthesis of thiophene/phenylene co-oligomers. V. Functionalization at molecular terminals toward optoelectronic device applications,” *J. Heterocyclic Chem.* **44**, 853–862 (2007).
- 7) F. Sasaki, S. Kobayashi, S. Haraichi, S. Fujiwara, K. Bando, Y. Masumoto, and S. Hotta, “Microdisk and microring lasers of thiophene-phenylene co-oligomers embedded in Si/SiO₂ substrates,” *Adv. Mater.* **19**, 3653–3655 (2007). URI: (<http://hdl.handle.net/10212/1933>)
- 8) T. Yamao, Y. Taniguchi, K. Yamamoto, T. Miki, S. Ota, S. Hotta, M. Goto, and R.

Azumi, "Anisotropic refractive indices of organic crystals of thiophene/phenylene co-oligomers determined by microspectroscopic measurements," *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 7478–7482 (2007).

- 9) **T. Yamao**, K. Yamamoto, Y. Taniguchi, and **S. Hotta**, "Spectrally narrowed emissions occurring near an interface between a single crystal thiophene/phenylene co-oligomer and a glass substrate," *Appl. Phys. Lett.* **91**, 201117/3 pages (2007). URI: (<http://hdl.handle.net/10212/1937>)

総説・解説

- 1) **山雄健史**, **堀田収**, "溶液法による(チオフェン/フェニレン)コオリゴマーの結晶成長と有機結晶トランジスターの作製," *有機分子・バイオエレクトロニクス分科会会誌*, **18(4)**, 275–278 (2007).
- 2) **堀田収**, "有機半導体材料の設計とハイパフォーマンス光源," *機能材料*, **27(2)**, 16–23 (2007).

2008年

著書

- 1) **山雄健史**, **堀田収**, "(チオフェン/フェニレン)コオリゴマー材料の結晶成長と光・電子デバイス応用," *光機能性高分子材料の新たな潮流—最新技術とその展望—*(監修:市村國宏), シーエムシー出版, 第III編第2章(pp.174–186), (2008).

論文

- 1) K. Bando, T. Nakamura, S. Fujiwara, Y. Masumoto, F. Sasaki, S. Kobayashi, Y. Shimoi, and **S. Hotta**, "Optical selection rule for the lower Davydov excitons in co-oligomer single crystals," *Phys. Rev. B* **77**, 045205/6 pages (2008). URI: (<http://hdl.handle.net/10212/1941>)
- 2) **T. Yamao**, S. Ota, T. Miki, **S. Hotta**, and R. Azumi, "Improved sublimation growth of single crystals of thiophene/phenylene co-oligomers," *Thin Solid Films* **516**, 2527–2531 (2008).
- 3) T. Hiramatsu, T. Shimada, **S. Hotta**, and H. Yanagi, "Photoluminescence dynamics of thiophene/phenylene co-oligomer thin films based on Förster energy transfer," *Thin Solid Films* **516**, 2700–2703 (2008).
- 4) K. Yamane, A. Sawamoto, **S. Hotta**, and H. Yanagi, "Organic heterojunction ambipolar field effect transistors with asymmetric source and drain electrodes," *Thin Solid Films* **516**, 2758–2761 (2008).
- 5) K. Yamane, H. Yanagi, and **S. Hotta**, "Ambipolar field effect transistors with heterojunction of organic semiconductors," *Thin Solid Films* **516**, 3157–3161 (2008).

- 6) T. Shimada, **S. Hotta**, and H. Yanagi, "Energy-transferred photoluminescence from thiophene/phenylene oligomer thin films," *J. Lumin.* **128**, 457–461 (2008).
- 7) **T. Yamao**, K. Yamamoto, Y. Taniguchi, T. Miki, and **S. Hotta**, "Laser oscillation in a highly anisotropic organic crystal with a refractive index of 4.0," *J. Appl. Phys.* **103**, 093115/4 pages (2008). URI: (<http://hdl.handle.net/10212/1935>)
- 8) **T. Yamao**, K. Yamamoto, T. Miki, H. Akagami, Y. Nishimoto, and **S. Hotta**, "Polarized laser oscillation from polygon crystals of thiophene/phenylene co-oligomers grown by liquid-phase growth," *Phys. Status Solidi C* **5**, 3194–3196 (2008).
- 9) **T. Yamao**, Y. Taniguchi, K. Yamamoto, T. Miki, T. Ohira, and **S. Hotta**, "Polarized emissions from single crystals of thiophene/phenylene co-oligomers measured by microspectroscopy," *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 4719–4723 (2008).
- 10) **T. Yamao**, Y. Shimizu, K. Terasaki, and **S. Hotta**, "Organic light-emitting field-effect transistors operated by alternating-current gate voltages," *Adv. Mater.* **20**, 4109–4112 (2008). URI: (<http://hdl.handle.net/10212/1895>)

総説・解説

- 1) **S. Hotta**, T. Katagiri, **T. Yamao**, K. Shimizu, H. Yanagi, M. Ichikawa, and Y. Taniguchi, "Development and electronic and photonic characteristics of thiophene/phenylene co-oligomers," *Int. J. Polym. Mater.* **57(5)**, 515–531 (2008).
- 2) **山雄健史**, **堀田収**, "有機結晶デバイスのための薄膜単結晶の成長と物性評価," *科学と工業*, **82(7)**, 328–334 (2008).

高分子物理学研究室

櫻井伸一 准教授

I. 研究紹介

「高分子材料の構造と物性」および「高分子系の散逸構造形成」について研究している。
具体的な研究テーマは次の3つである。

1. 繊維ならびに繊維高分子材料が形成する高次構造の解明と物性に与える影響
2. ブロックコポリマーのミクロ相分離構造のモルホロジー転移と配向制御
3. 高分子系の非線形パターン形成に関する研究

1. については、シンクロトロン放射光を利用した X 線散乱・回折法により、主にナノ構造の精密解析を行っている。繊維の高強度化や高分子材料の高性能・高機能化を目指すために、ナノメートルスケールでの高次構造の解明は不可欠である。2次元小角 X 線散乱 (2d-SAXS) 法がそのための有力な方法のひとつである。我々は、シンクロトロン放射光を用いて 2d-SAXS 測定を行うことにより、高輝度放射光のメリットを活かした、ナノメートルスケールでの精密構造解析に取り組んできた。研究対象は、繊維ならびに繊維高分子材料の結晶高次構造からブロックコポリマーのミクロ相分離構造に及ぶ。

また、2. についても、シンクロトロン放射光を利用した X 線散乱・回折法により、主にナノ構造の精密解析を行っている。数 10 ナノメートル程度の大きさのミクロ相分離構造の配向制御は、外場印加によって可能である。特に、一軸伸長、流動場、磁場、溶媒蒸発 (乾燥プロセス) に着目している。

最後に、3. については、従来、高分子系では困難と見なされていた散逸構造の形成に取り組んでいる。ポリマーブレンド溶液に温度勾配を付与することによって、相分離をとめないながら、構造が対流によって自己組織化され散逸構造が形成されることを見出した。

II. 研究業績

2007 年

著書

1) Shinichi Sakurai, Hiromichi Bando, Hidekazu Yoshida, Yoshihiro Tsuji, Ryoko Fukuoka, Masahiro Mouri, Katsuhiko Yamamoto, and Shigeru Okamoto, "Perpendicular Orientation of Cylindrical Microdomains in a Block Copolymer Thick Film" in "Chemistry, Physics, and Biology in Macromolecular Science", T. Sato ed., Osaka University Press, pp.121-131 (2007)

論文

1) 安井章文・木村史子・木吉司・木村恒久・鄭然桓・櫻井伸一、"キレートをドーブしたブロック共重合体のミクロ相分離構造の強磁場による配向化", *高分子論文集*, **64**, 317-323 (2007)

- 2) Y. Jeong, K. Uezu, M. Kobayashi, S. Sakurai, H. Masunaga, K. Inoue, S. Sasaki, N. Shimada, Y. Takeda, K. Kaneko, and K. Sakurai, "Complex Made from Tetrasodium N,N-Bis(carboxylatomethyl) Glutamate and Sodium Oleate that Forms a Highly Ordered Lamella in Gel Phase", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, 410-417 (2007)
- 3) Haruki Kobayashi, Masatoshi Shioya, Tomoya Tanaka, Toshihira Irisawa, Shinichi Sakurai, Katsuhiko Yamamoto, "A comparative study of fracture behavior between carbon black/poly(ethylene terephthalate) and multiwalled carbon nanotube/poly(ethylene terephthalate) composite films", *Journal of Applied Polymer Science*, **106**, 152-160 (2007)
- 4) Tsukasa Miyazaki, Akie Hoshiko, Midori Akasaka, Miki Sakai, Yuuki Takeda, Shinichi Sakurai, "Structure Model of a Poly(vinyl alcohol) Film Uniaxially Stretched in Water and the Role of Crystallites on the Stress-Strain Relationship", *Macromolecules*, **40**, 8277-8284 (2007)

総説・解説

- 1) 櫻井伸一 (分担執筆) "化学レポート" (日本化学会調査報告) ディビジョン NO.13 : 高分子化学、2. 高分子の構造と物性、3. 固体物性、3. 高次組織 (2007年)
- 2) 櫻井伸一 (分担執筆) "放射光を用いたオンライン繊維構造形成解析 (繊維構造評価・分析技術) アカデミア技術マップ (経済産業省技術戦略マップ) 繊維学会副会長鞠谷雄士編集 (2007年)
- 3) S. Sakurai, "Perpendicular Orientation of Cylindrical Microdomains in a Block Copolymer Thick Film (Review)", *Kobunshi*, **56**, 734 (2007)

2008年

著書

- 1) 櫻井伸一, "高強度 PET 繊維の X 線散乱による精密高次構造解析", 中浜精一監修、「精密高分子の基礎と実用化技術」, シーエムシー出版 第1編第3章3節、75-89 ページ (2008)

論文

- 1) Jae-Chang Lee, Akifumi Yasui, Yeonhwan Jeong, Shinichi Sakurai, Hideki Yamane, "Higher-order structural analysis of bacterial poly[(R)-3-hydroxybutyrate-co-(R)-3-hydroxyhexanote] highly oriented films", *Polymer*, **49**, 2362-2367 (2008)
- 2) Kenji Kono, Takahiro Fukui, Toru Takagishi, Shinichi Sakurai, Chie Kojima, "Preparation of poly(ethylene glycol)-modified poly(amidoamine) dendrimers with a shell of hydrophobic amino acid residues and their function as a nanocontainer", *Polymer*, **49**, 2832-2838 (2008)
- 3) Masatoshi Shioya, Tomomi Kawazoe, Ryota Okazaki, Takumi Suei, Shinichi Sakurai, Katsuhiko Yamamoto, Takeshi Kikutani, "Small-Angle X-ray Scattering Study on

Tensile Fracture Process of Poly(ethylene terephthalate) Fiber”, *Macromolecules*, **41**, 4758-4765 (2008)

総説・解説

1) S. Sakurai, “Progress in control of microdomain orientation in block copolymers – Efficiencies of various external fields”, *Polymer*, **49**, 2781-2796 (2008)

高分子物性工学研究室

宮田 貴章 教授、則末 智久 准教授

I. 研究紹介（則末 智久 准教授）

超音波や電磁波（光・X線・中性子線）を用いた新しい構造・物性解析法の開発と、それらを用いた架橋系高分子複合材料の構造と機能について研究している。具体的な研究テーマは次の3つである。

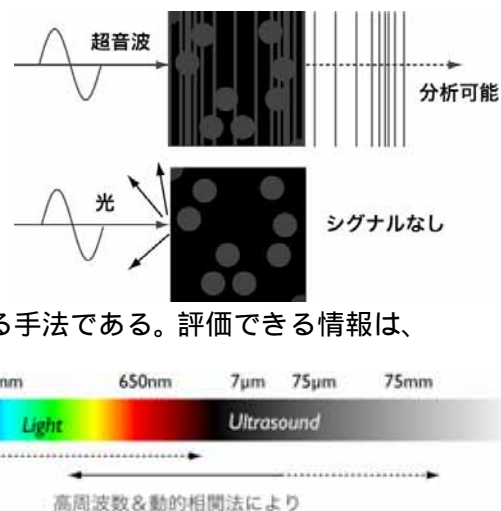
1. 動的超音波散乱法の開発と応用
2. 有機-無機複合型ハイブリッド燃料電池膜の構造・物性解析
3. エポキシ系複合材料の熱物性とミクロ構造解析

1. については、我々が開発している高周波動的超音波散乱法により（光では計測不可能な）高度に乳濁した微粒子の複雑な運動を、非破壊、非接触、リアルタイムで分析し、粒子径やその分布評価を行っている。この手法は国内外でも他に研究例がなく、独壇で展開している技術であり、今後、塗料や化粧品の分野で発展が期待される手法である。評価できる情報は、

単なる粒径や速度に留まらず、試料中の位置と時間も正確に特定できる。これは、より専門的には、超音波に特有の散乱振幅と位相が直接記録可能であるという長所に由来し、材料物性に関して膨大な情報が得られる。現在、その適用範囲をよりミクロな空間領域に拡大し、光と音波のシームレスな連携に挑んでいる。2008-2)

2. については、有機のもつ柔軟性と無機のもつ耐熱安定性の良さを兼ねそろえたハイブリッド型電解質膜を作成し、そのプロトン伝導性能の向上と、それを実現するミクロ構造設計について研究している。光散乱、X線散乱、赤外分光法、熱重量分析法、四端子交流インピーダンス法等を用いて研究を行っている。2007-2), 3), 4), 2008-2)

3. については、高温状態で寸法安定性にすぐれるエポキシ系複合材料の設計と構造解析を行っている。樹脂中に熱膨張係数の小さなフィラーを導入する際の界面、分散性の役割や、その相関領域について検討を行っている。



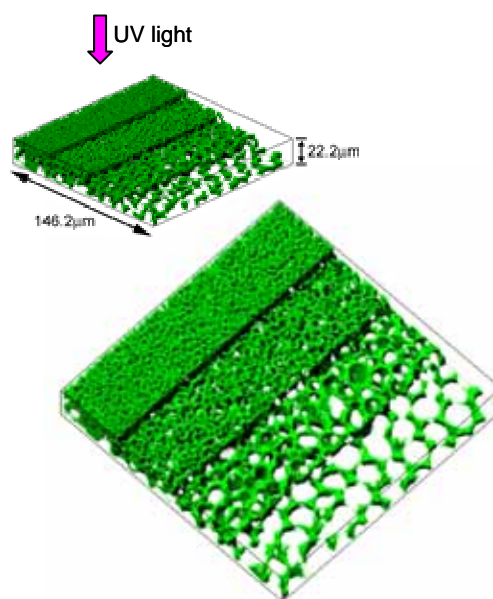
II. 研究紹介（宮田 貴章 教授）

多様な要求に応えるため、ほとんどの高分子材料が多成分の混合物で作られているが、多成分系高分子材料の機能はこの相分離構造（モルフォロジー）によって左右される。

私たちは、多成分高分子のモルフォロジーを有効に制御することを目的として、熱の代わりに光を用い、電場などの外場²⁰⁰⁷⁻⁴と並んでその有効性を示した (Review については、Q. Tran-Cong-Miyata and H. Nakanishi, “Phase Separation and Morphology of Polymer Mixtures Driven by Light” in “*Polymers, Liquids and Colloids in Electric Fields*”, Y. Tsori and U. Steiner Eds., World Scientific (2009), Chapter 6, pp. 171-195 および 中西英行、宮田 貴章、「高分子」Vol. 58, No.7, pp. 465-468 (2009))。制御の基本的な原理は相反する相互作用の競合に基づいたものである。現在、取り組んでいる研究テーマは以下の通りである。

(1) 光架橋・重合反応を利用した高分子相互侵入高分子網目 (IPNs) の相構造制御 :

蛍光の指示薬であるフルオレセインと光架橋剤であるアントラセンを化学修飾したポリスチレン (PSAF) とメチルメタクリレート (MMA) との均一混合溶液に紫外光照射することにより PSAF ネットワークと PMMA ネットワークが生成し、反応がある程度まで進むと相分離が起こる。この過程において化学反応に誘発された相分離構造の成長と架橋・重合反応による抑制の競合で様々な相構造が形成される：共連続構造、ヘキサゴナル相²⁰⁰⁸⁻¹、階層構造 [*Macromolecules* 37, 8495 (2004)]、共連続傾斜構造(右図) [*Soft Matter* 2, 149 (2006)] などが得られた。さらにその応用として絶縁体である高分子においてカーボンナノチューブを展開させ、光照射によりその分散状態を制御し、絶縁・導電転移 (Insulating-Conducting Transition) を光でスイッチングすることができた [*T. Murata et al., to be published*]



光照射で作製した共連続の傾斜構造を有する PSAF/PMMA の相互侵入網目。

(2) コンピュータ支援光照射 (CAI) 法を利用した相分離過程の時空間制御 :

光反応で相分離を誘起する場合、反応収率がある臨界値に達すると相分離が起こる事実を利用して、私たちは、特性長 ξ と特性時間 τ を有する光パターン $I(\xi, \tau)$ をコンピュータ上でデザインし、デジタルプロジェクターを通して、高分子混合系における相分離の時空間制御を行った [*Macromol. Rapid Commun.* 27, 758 (2006)]。その結果、相分離過程を数十ミクロン領域まで限定し、引き起こすことができた。²⁰⁰⁷⁻⁶ これらの結果がポリマーブレンドにおける異方性の相分離を誘起・制御できるのみならず、ホログラム記録材料設計の基礎的な情報も提供できる。

(3) Mach-Zehnder 干渉計を用いた架橋反応誘起ひずみの緩和と相構造に及ぼす影響

高分子場における化学反応は、セグメントの自由体積分布などの動的不均一性により、平均場の反応動力学に従わず、Kohlrusch-Williams-Watts (KWW) 緩和機構でよく表す

ことができる。重合や架橋反応などの場合、反応の進行と共に混合系の粘度が上昇し、これらの不均一性が凍結され、混合系の臨界点近傍でモルフォロジーに大きな影響を与えることが知られている [Q. Tran-Cong-Miyata, *Nature Materials* **3**, 448 (2004)]。ここでは、種々な条件下における架橋反応によってした弾性ひずみとその緩和過程と相分離との相関関係を明らかにしている。2008-1, 2007-5)

I. 研究業績

2007 年

論文

- 1) Haruyoshi Sato, Tomohisa Norisuye, Tsuyoshi Takemori, Qui Tran-Cong-Miyata and Shigeki Nomura, “Effects of Solvent on Microstructure and Proton Conductivity of Organic-Inorganic Hybrid Membranes”, *Polymer*, **48**, 5681 - 5687 (2007)
- 2) Yusuke Takata, Tomohisa Norisuye, Satoshi Hirayama, Tsuyoshi Takemori, Qui Tran-Cong-Miyata and Shigeki Nomura, “DLS and AFM Studies on the Cluster Evolution of Organically Modified Silica Gels Catalyzed by a Super Strong Acid”, *Macromolecules*, **40**, 3773 - 3778 (2007)
- 3) Takayuki Nakanishi, Tomohisa Norisuye, Haruyoshi Sato, Qui Tran-Cong-Miyata, Shigeki Nomura and Toshiya Sugimoto, “Studies on Microscopic Structure of Sol-Gel Derived Nanohybrids Containing Heteropolyacid”, *Macromolecules*, **40**, 4165 - 4172 (2007)
- 4) Hironobu Hori, Osamu Urakawa, Okimichi Yano, Qui Tran-Cong-Miyata, “Phase Separation of Binary Polymer Mixtures Under an Electric Field”, *Macromolecules* **40**, 389 – 394 (2007)
- 5) Xuan-Anh Trinh, Junko Fukuda, Yoshikuni Adachi, Hideyuki Nakanishi, Tomohisa Norisuye, and Qui Tran-Cong-Miyata, “Effects of Elastic Deformation on Phase Separation of a Polymer Blend Driven by a Reversible Photo-Cross-Linking Reaction”, *Macromolecules*, **40**, 5566 - 5574 (2007)
- 6) 増永敦史、石野崇、中西英行、宮田貴章, “光で制限したミクロン領域における光IPNの相分離キネティクスとモルホロジー”, *高分子論文集*, **64**, 294 - 300 (2007)

分担執筆：

- 1) 中西英行, 宮田貴章, 「自己組織化ナノマテリアル」～ フロントランナー 85人が語る ナノテクノロジーの新潮流 (監修：国武 豊喜), 第7章3節, フロンティア出版, 341-347 (2007)

2008 年

論文

- 1) 則末智久, 池澤由雄, 竹森剛, 宮田貴章, 野村茂樹, “有機 - 無機複合型プロトン伝導膜の構造特性化に関する研究”, 高分子論文集, **65**, 12, 716 - 729 (2008)
- 2) Mariko Kohyama, Tomohisa Norisuye, and Qui Tran-Cong-Miyata, “High Frequency Dynamic Ultrasound Scattering from Microsphere Suspensions”, *Polymer J.*, **40**, 5, 398 - 399 (2008)
- 3) Hideyuki Nakanishi, Masahiro Satoh, Qui Tran-Cong-Miyata, “Hexagonal Phase Induced by a Reversible Photo-cross-link Reaction in a Polymer Mixture”, *Phys. Rev. E Rapid Commun.*, **E 77**, 020801, (2008)

総説

- 1) 中西英行, 宮田貴章, “光反応を利用した高分子凝集構造の制御と材料科学への利用”, *機能材料*, **28**, 28 - 34 (2008)

繊維高分子材料研究室

伊藤 孝 教授、藤原 進 准教授、橋本 雅人 助教

I. 研究紹介

高分子の分子鎖は長く、その長さが原因となって、高分子の結晶はふつう不完全な構造をとる。一般に結晶性高分子と呼ばれるものは、そのような不完全な結晶をもとにして複雑で階層的な構造をもつ。そのことが原因となって、高分子固体はさまざまな高次構造を形成し、実に多様で多彩な物理的・化学的性質を示すことからいろいろな分野で役立つ。当研究室では、種々の電子顕微鏡、X線解析、光学顕微鏡、光散乱、赤外線吸収、電気測定、力学測定、熱分析、コンピュータシミュレーションなどの方法を活用して実験を行い、高分子固体の構造と物理的性質の関係を体系的に解明する研究を行っている。また、液体（溶液）状態から固体が形成していく過程を、物理学的に明らかにすることを目的とした純科学的な研究も進めている。具体的な研究テーマは次の3つである。

1. 高分子の結晶相転移
2. 高分子の結晶成長
3. 高分子・両親媒性分子の構造形成

1. については電子顕微鏡、X線解析、赤外線吸収、電気測定、力学測定、熱分析などの方法により、高分子の可逆的結晶相転移、および非可逆的結晶相転移の解明に取り組んでいる。前者の例として、ポリアミド結晶の相転移と臨界現象、フッ素系高分子の強誘電性相転移などを、後者の例として、極性高分子（フッ素系やポリアミド）の電界下相転移・電気物性・エネルギー変換素子開発、高圧下における高分子単結晶（ポリフッ化ビニリデン、ナイロン6など）の相転移と形態変化などの研究を進めている。このような相転移現象のメカニズムと機能との関係を解析することにより、希望するような性質変化を示す物質を開発するヒントが得られると期待される。

2. については、光学顕微鏡や原子間力顕微鏡などの方法により、融液下での高分子の結晶成長における熱履歴の効果（一次核の形成機構について）、高分子単結晶の原子レベルにおける成長機構解析、高分子結晶のモルフォロジーの画像解析による数値定量化などに取り組んでいる。最近は特に、イソタクチックポリスチレンを始めとした高分子球晶の融解記憶効果や高分子融液中でのキャピテーションの発生機構に関する研究を進めている。また、高分子球晶の発生位置を制御し球晶を配列させるための方法論の確立にも取り組んでいる。このような方法論の確立により、特異な力学的・光学的性質を有する新規材料の創製が期待される。

3. についてはコンピュータ・シミュレーション手法により、孤立した高分子鎖の構造形成、溶液中における高分子鎖の構造形成、両親媒性分子のミセル形成・中間相形成などの構造形成機構の解明に取り組んでいる。高分子や両親媒性分子などのソフトマターに共通する特徴の一つとして、メゾスコピックな空間スケールでの構造形成を挙げることができ

るが、このようなソフトマター系における構造形成機構を分子レベルで解明するため、高分子系および両親媒性分子系の分子動力学シミュレーションを実行し、様々な条件下における構造形成過程の解析を行っている。さらに、ソフトマター系における構造形成機構の解明を通して、様々な系に普遍的に存在する非線形法則を見出すことを目指している。高分子構造形成および両親媒性分子自己会合に関するこれまでのシミュレーション研究の結果、鎖状分子系および両親媒性分子系の非平衡ダイナミクスに共通する性質として、以下の二つの性質が明らかになってきた。一つは、初期にエネルギー的に高い非平衡状態から出発して、系が不連続的にエネルギー極小状態に緩和していく「段階的エネルギー緩和」であり、粒子間相互作用の全く異なるプラズマ系（長距離相互作用系）においても見出されている。もう一つは、中間的なパラメータ領域において、二つの状態（例えば、秩序状態と無秩序状態、球状ミセルと円柱状ミセル）が動的に共存する「動的共存」である。本研究成果は、ソフトマター系やプラズマ系などの様々な複雑系に普遍的に存在する非線形法則を見出す上で、大きな手掛かりを与えるものである。また、本研究により、個々の要素間相互作用の形に依存しない多体集団系の自己組織化研究に新しい局面が開かれることが期待される。

II. 研究業績

2007年

論文

- 1) Thuy-Trang Hua, Takashi Itoh, Jian-An HOU, Susumu Fujiwara and Masato Hashimoto, “Freezing of High-Temperature Phase in Vinylidene Fluoride/Trifluoroethylene Copolymer Crystals on Vacuum-Evaporated Metal Surfaces”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, L1170 - L1172 (2007)
- 2) Thuy-Trang Hua, Takashi Itoh, Susumu Fujiwara and Masato Hashimoto, “Superlattice Epitaxy of Vinylidene Fluoride/Trifluoroethylene Copolymer Crystals on Highly Oriented Pyrolytic Graphite”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **76**, 124604 (2007)
- 3) H. Fukumura, S. Matsui, H. Harima, T. Takahashi, T. Itoh, K. Kisoda, M. Tamada, Y. Noguchi and M. Miyayama, “Observation of phonons in multiferroic BiFeO₃ single crystals by Raman scattering”, *J. Phys.: Condens. Matter*, **19**, 365224 (2007)
- 4) Susumu Fujiwara, Takashi Itoh, Masato Hashimoto and Y. Tamura, “Molecular dynamics simulation of micelle formation in amphiphilic solution”, *Mol. Simul.*, **33**, 115-119 (2007)

2008年

著書

- 1) スチュアート・カウフマン 著, 米沢 富美子 監訳, 森 弘之 訳, 五味 壮平 訳, 藤原 進

訳, 「自己組織化と進化の論理 - 宇宙を貫く複雑系の法則 - 」, 筑摩書房 ちくま学芸文庫 (2008)

総説・解説

1) 藤原 進, 「表面張力の物理学 - しずく, あわ, みずたま, さざなみの世界 - 」(P.-G. ドウジェンヌ, F. プロシャル-ヴィアール, D. ケレ共著, 奥村 剛訳) 新著紹介, *日本物理学会誌* **63**, 965-966 (2008)

繊維高分子力学研究室

高橋 雅興 教授

I. 研究紹介

次の2つを研究目的として、以下に述べる1～4の課題について研究している。

研究目的：(1) 高分子多相系の構造とレオロジーの相関の解明、(2) 高分子系コンポジットの高次構造と機能の制御。

1. 非相溶性ポリマーブレンドの高次構造とレオロジー

分散相の変形と界面張力による形状回復、および界面由来の応力について詳細な研究を行っている。界面形状の観察と界面テンソルの計算、および Doi-Ohta 理論による応力の予測と実験データとの比較により次のことを明らかにした。(1) ステップ状の大変形に対し、分散相の形状は、扁平楕円体・シリンダー・ダンベル状・回転楕円体・球状と変化する。これは界面エネルギーが減少する順番と一致する。(2) 界面形状から計算した界面テンソルを用いて、界面由来の応力が定量的に予測できる。共連続構造を示すポリマーブレンドについては、X線 CT による変形界面の三次元構造観察に基づいた応力予測と実験データの比較を計画中である。

2. 高分子系コンポジットの高次構造と機能発現

ナノカーボンやジルコニア、アルミナ、銀などの微粒子を充填した高分子コンポジットについて、(1) 高分子鎖と微粒子の相互作用を利用した微粒子の分散制御と、(2) 微粒子の高次構造と物性(機能性)の相関の解明、の2つを目的として、次の3つの研究を行っている。(1) 屈曲性高分子鎖の吸着や高分子の共連続構造などを利用した微粒子ネットワークの形成、(2) 高次構造・粘弾性・誘電性・導電性の相関、(3) ナノカーボンのネットワーク形成による高性能電磁波吸収体の創製。単層カーボンナノチューブ SWCNT の分散制御に関しては、次項に述べる DNA との相互作用が有望であることを見出している。ナノカーボンファイバー(気相成長炭素繊維 VGCF)については、屈曲性の高い高密度ポリエチレン鎖による末端への吸着や、共連続構造による局在化、および局在化と末端吸着の併用が、VGCF のネットワーク形成にきわめて有効であることを見出している。現在この方法で、GHz 帯での吸収率が 95～98%の電磁波吸収体を得ている。

3. DNA-SWCNT-カチオン性脂質コンプレックスの創製と機能発現

水溶性の DNA をフィルム化するために、DNA のアニオンとカチオン性脂質を反応させ、DNA-カチオン性脂質コンプレックスを生成し、AFM による構造観察とフィルムの動的粘弾性挙動について研究している。PH 調整により一本鎖にした DNA の塩基と SWCNT の 6 員環の相互作用(π - π スタッキング)により DNA を SWCNT に巻きつかせ、さらにその DNA とカチオン性脂質とのコンプレックスを作ることにより、DNA-SWCNT-カチオン性脂質コンプレックスの創製にも成功した。現在その AFM 観察とフィルムの粘弾性・導電性を研究中である。

4. ブロックコポリマーの高次構造とレオロジー

ラメラ、シリンダーおよび Gyroid (共連続) 構造をもつ、スチレン-ブタジエン ブロックコポリマーの高次構造と動的粘弾性の相関について研究している。4 本枝の星型と SBS ブロックコポリマーについては、大振幅振動 (LAOS) や定常流動 (SF) によるラメラおよびシリンダーの配向と粘弾性の相関を明らかにした。また、ポリスチレン鎖の添加による構造変化と動的粘弾性の変化がよく対応することを見出した。

II. 研究業績

2007 年

論文

- 1) Masaoki Takahashi, Paulo H. P. Macaubas, Kenzo Okamoto, Hiroshi Jinnai and Yukihiro Nishikawa, "Stress Prediction for Polymer Blends with Various Shapes of Droplet Phase", *Polymer*, **48**, 2371-2379 (2007)
- 2) Masaoki Takahashi, Satoru Osawa, Hiroshi Jinnai, Hideki Yamane and Haruhisa Shiomi, "Dispersion State of Zirconium Oxide Particles in Polymer Blends and Viscoelastic Behavior of the Composites", *J. Soc. Rheology, Japan*, **35**, 1-9 (2007)
- 3) Paulo H. P. Macaúbas, Hideo Kawamoto, Masaoki Takahashi, Kenzo Okamoto and Toshikazu Takigawa, "Shape and Structure Recovery of an LCP Droplet under a Large Step Strain: Observation and Stress Calculation", *Rheologica Acta*, **46**, 921-932 (2007)
- 4) Masaoki Takahashi and Kenzo Okamoto, "Retraction of Rod-like and Spheroidal Droplets and Stress Relaxation after Step Shear Strain in Polymer Blends", *J. Soc. Rheology, Japan*, **35**, 199-205 (2007)
- 5) 高橋雅興, "高分子多相系の構造とレオロジーの相関に関する研究 (学会賞受賞講演論文)", *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **35**, 235-244 (2007)

総説・解説

- 1) 高橋雅興, 奥村浩士, 松林潤, 西川幸宏, "ブロックコポリマーにおけるミクロ相分離構造の流動誘起配向と粘弾性", 日本化学繊維研究所講演集, **64**, 77-86 (2007)

2008 年

論文

- 1) Kenzo Okamoto and Masaoki Takahashi, "Shear and Normal Stress Relaxation in Polymer Blends: Stress Predictions from Interface Velocity and Laplace Pressure Terms", *Rheologica Acta*, **47**, 797-805 (2008)
- 2) Kenzo Okamoto, Shigenori Iwatsuki, Masaru Ishikawa and Masaoki Takahashi, "Hydrodynamic Interaction and Coalescence of Two Droplets under Large Step Shear Strains", *Polymer*, **49**, 2014-2017 (2008)
- 3) Kenzo Okamoto and Masaoki Takahashi, "Effects of Interface Velocity on the Stress Tensor in Immiscible Polymer Blends: Retraction of Spheroidal Droplets and Stress Relaxation", *J. Soc. Rheology, Japan*, **36**, 43-49 (2008)

4) Kenzo Okamoto, Ken-ichi Iwase, Masaru Ishikawa and Masaoki Takahashi, "Effects of Droplet Size and Volume Fraction on Relaxation Modulus of Immiscible Polymer Blends: Inclusion of Interface Velocity Term", *J. Soc. Rheology, Japan*, **36**, 117-123 (2008)

総説・解説

- 1) 高橋雅興, "創造研究とレオロジー：高分子多相系の構造とレオロジー", ケミカルエンジニアリング, **53**, 24-29 (2008)
- 2) 高橋雅興, "10年間の技術の進歩：溶融体基本特性", 成形加工, **20**, 527-532 (2008)
- 3) 高橋雅興, 木村和樹, 須藤拓也, 大澤智, "高分子の相分離を利用した微粒子の分散制御", 日本化学繊維研究所講演集, **65**, 66-72 (2008)

繊維高分子力学研究室

陣内 浩司 准教授

I. 研究紹介

具体的な研究テーマは次の3つである。

1. ブロック共重合体の自己秩序化過程の解明
2. ブロック共重合体などの複雑な3次元構造を用いた新規機能性材料の創成
3. 新規3次元イメージング法の開発



エルンスト・ルスカ賞の授賞式(右上:ルスカ博士)

エルンスト・ルスカ賞



産学官連携功労者表彰 文部科学大臣賞

II. 研究業績

2007年

著書

- 1) Hiroshi Jinnai, "Direct Three-Dimensional Visualization of Polymer Morphologies", 高分子 "Hot Topics", 56巻、pp. 176, 高分子学会(2007年4月号).

論文

- 1) K. Niihara, U. Matsuwaki, N. Torikai, K. Satoh, M. Kamigaito, H. Jinnai*, "A neutron reflectivity study on a terraced lamellar morphology in a block copolymer thin film", *Polym. J.*, **39(11)**, 1105-1111 (2007).

- 2) J. K. Kim*, M. I. Kim, H. J. Kim, D. H. Lee, U. Jeong*, H. Jinnai, K. Suda, "Unusual Phase Behavior of End-Functionalized Polystyrene-block-poly(n-butyl methacrylate) Copolymer with Maleic Anhydride", *Macromolecules*, **40**, 7590-7593 (2007).
- 3) K. Niihara, U. Matsuwaki, N. Torikai, H. Atarashi, K. Tanaka, H. Jinnai*, "A novel structural analysis for a cylinder-forming block copolymer thin film using neutron reflectivity aided by transmission electron microtomography", *Macromolecules*, **40**, 6940-6946 (2007).
- 4) H. Jinnai*, Y. Shinbori, T. Kitaoka, K. Akutagawa, N. Mashita, T. Nishi, "Three-dimensional structure of a nano-composite material consisting of two kinds of nano-fillers and rubbery matrix studied by transmission electron microtomography", *Macromolecules*, **40**, 6758-6746 (2007).
- 5) H. Dohi, H. Kimura, M. Kotani, T. Kaneko, T. Kitaoka, T. Nishi, and H. Jinnai*, "Three-dimensional Imaging in Polymer Science: Its Application to Block Copolymer Morphologies and Rubber Composites", *Polymer J.*, **39**, 749-758 (2007).
- 6) Y. Chen*, J. Du, M. Xiong, H. Guo, H. Jinnai* and T. Kaneko, "Perforated Block Copolymer Vesicles with a Highly Folded Membrane", *Macromolecules*, **40**, 4389-4392 (2007).
- 7) T. Nishida, Y. Nishikawa, H. Jinnai, T. Arie, R. Yoshimura, Y. Endo*, "Ultrastructural localization of the neurotrophin receptor (TrkA) in cultured rat pheochromocytoma PC12 Cells: three-dimensional image analysis by high voltage electron microscopy", *Biomed. Res.*, **28**, 161-167 (2007).
- 8) H. Saito, K. Kanamori, K. Nakanishi*, K. Hirao, Y. Nishikawa, H. Jinnai, "Three-dimensional observation of macroporous silica gels and the study on structural formation mechanism", *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **300**, 245-252 (2007).
- 9) T. Ikehara*, H. Jinnai, T. Kaneko, H. Nishioka and T. Nishi, "Local Lamellar Structures in Banded Spherulites Analyzed by Three-Dimensional Electron Tomography", *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **45**, 1122-1125 (2007).
- 10) H.-W. Park, K. Im, B. Chung, M. Ree, T. Chang*, K. Sawa, H. Jinnai*, "Direct Observation of HPL and DG Structure in PS-b-PI Thin Film by Transmission Electron Microscopy", *Macromolecules*, **40**, 2603-2605 (2007).
- 11) Y. Miura, T. Kaneko, K. Satoh, M. Kamigaito*, H. Jinnai*, and Y. Okamoto, "AxBAx-Type Block-Graft Polymers with Soft Methacrylate Middle Segments and Hard Styrene Outer Grafts: Synthesis, Morphology, and Mechanical Properties", *Chem. Asian J.*, **2**, 662-672 (2007).
- 12) M. Takahashi*, P. H. P. Macaúbas, K. Okamoto, H. Jinnai, Y. Nishikawa, "Stress

prediction for polymer blends with various shapes of droplet phase”, *Polymer*, **48**, 2371-2379 (2007).

- 13) M. Kato, T. Ito, Y. Aoyama, K. Sawa, T. Kaneko, N. Kawase, H. Jinnai*, “Three-Dimensional Structural Analysis of Block Copolymer by Scanning Electron Microscopy Combined with Focused Ion Beam”, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **45**, 677-683 (2007).
- 14) M. Takahashi*, S. Osawa, H. Jinnai, H. Yamane, H. Shiomi, “Dispersion State of Zirconium Oxide Particles in Polymer Blends and Viscoelastic Behavior of the Composites”, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **35**, 1-9 (2007).
- 15) S. Koizumi, Y. Yamane, S. Kuroki*, I. Ando, Y. Nishikawa, H. Jinnai, “Three-Dimensional Observation of Phase-Separated Poly(Methyl Methacrylate)/Polystyrene Blends as Studied by Three-Dimensional NMR Microscopy and X-ray Microscopy”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 470-475 (2007).
- 16) Y. Miura, K. Satoh, M. Kamigaito*, Y. Okamoto, T. Kaneko, H. Jinnai, and S. Kobukata, “AxBAx-Type Block-Graft Polymers with Middle Soft Segments and Outer Hard Graft Chains by Ruthenium-Catalyzed Living Radical Polymerization: Synthesis and characterization”, *Macromolecules*, **40**, 465-473 (2007).
- 17) N. Kawase, M. Kato, H. Nishioka, H. Jinnai*, “Transmission Electron Microtomography without the “Missing Wedge” for Quantitative Structural Analysis”, *Ultramicroscopy*, **107**, 8-15 (2007).

総説・解説

- 1) 顕微鏡による高分子材料の3次元観察技術」 陣内浩司、「色材協会誌」第80巻10号（2007年10月）
- 2) 「電子線トモグラフィ法を用いた三次元構造解析（連載企画:知っておきたい新計測法）」 陣内浩司、「表面科学」第28巻8号（2007年） pp. 467-474.
- 3) 「マルチスケールから見た高分子の構造と物性」, 西敏夫、中嶋健、陣内浩司、「成形加工」, 第19巻8号、pp.468-（2007年8月）
- 4) 「秩序・秩序転移過程で現れる高分子三次元構造の観察」 陣内浩司(京都工芸繊維大) 佐和康二(株)日東分析センター) 平等文雄(京都工芸繊維大) 日本金属学会会報「まてりあ」, 第46巻12号（2007年）
- 5) 「FIB-SEMによるブロック共重合体の三次元構造解析」 加藤光郎 川瀬昇(株)日東分析センター) 陣内浩司(京都工芸繊維大) 日本金属学会会報「まてりあ」, 第46巻12号（2007年）
- 6) 「三次元イメージング法・最近の進歩と今後の展望・（連載・高分子科学最近の進歩）」 陣内浩司、高分子、56巻（2007年5月号） pp. 352-357.
- 7) “Direct Three-Dimensional Visualization of Polymer Morphologies”, Hiroshi Jinnai,

「高分子」“ Hot Topics ”, 56 巻, pp. 176, (2007 年 4 月号)

2008 年

著書

- 1) 陣内浩司、顕微鏡手法による三次元ナノ構造解析、『精密高分子技術の体系化』、第 2 章第 2 節、中濱精一監修、シーエムシー出版 (2008 年 11 月発行)
- 2) K. Niihara, U. Matsuwaki, H. Jinnai*, N. Torikai, H. Atarashi, K. Tanaka, “Cylindrical Morphologies in a Block Copolymer Thin Film Studied by a Novel Combined Real-space and Reciprocal-space Methods”, *高分子“Hot Topics”*, 57 巻、(2008 年 4 月発行)
- 3) 陣内浩司、3 次元イメージング法によるソフトマテリアルの自己秩序化過程・構造の観察、『ナノイメージング』、第 4 章第 1 節、株式会社エヌ・ティー・エス (2008 年 6 月 6 日発行)。
- 4) 陣内浩司、三次元顕微鏡によるナノ分散体の観察法と評価法、「【最新】フィラー大全集」第 4 章第 3 節、株式会社エヌ・ティー・エス (2008 年 8 月 29 日発行)。

論文

- 1) K. Akutagawa*, K. Yamaguchi, A. Yamamoto, H. Heguri, H. Jinnai, Y. Shinbori, “Mesoscopic Mechanical Analysis of Filled Elastomer with 3D-Finite Element Analysis and Transmission Electron Microtomography”, *Rubber Chem. Tech.*, **81**, 182-189 (2008).
- 2) K. Niihara, H. Sugimori, U. Matsuwaki, F. Hiratoh, H. Morita, M. Doi, H. Masunaga, S. Sasaki, H. Jinnai*, “A Transition from Cylindrical to Spherical Morphology in Diblock Copolymer Thin Films”, *Macromolecules*, **41**, 9318–9325 (2008).
- 3) H. Sugimori, K. Niihara, T. Kaneko, W. Miyoshi and H. Jinnai*, “Direct Three-Dimensional Observations of Order-Order Transition from Gyroid to Cylindrical Structures in a Block Copolymer”, *Progr. Theor. Phys. Suppl.*, **175**, 166-173 (2008).
- 4) W. Joo, S. Yang, J.-K. Kim*, H. Jinnai*, “Nanohole Structure prepared by Polystyrene-block-poly(methyl methacrylate)/poly(methyl methacrylate) Mixture Film”, *Langmuir*, **24**, 12612–12617 (2008).
- 5) Y. Hirokawa, T. Okamoto, K. Kimishima, H. Jinnai, S. Koizumi, K. Aizawa, and T. Hashimoto*, “Sponge-like Heterogeneous Gels: Hierarchical Structures in Poly(N-isopropylacrylamide) Chemical Gels As Observed by Combined Scattering and Confocal Microscopy Method”, *Macromolecules*, **41**, 8210-8219 (2008).
- 6) M. Endo*, T. Noguchi, M. Ito, K. Takeuchi, T. Hayashi, Y. A. Kim, T. Wanibuchi, H. Jinnai, M. Terrones, and M. S. Dresselhaus, “Extreme-Performance Rubber

Nanocomposites for and Probing Excavating Deep Oil Resources Using Multi-Walled Carbon Nanotubes”, *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 3403-3409 (2008).

- 7) 陣内浩司、森田裕史、新原健一、三次元イメージング法の最近の進歩 (Recent advances in transmission electron microtomography for polymer research), 「高分子論文集」第 65 巻 9 号、547-561 (2008 年 9 月)。
- 8) H. W. Ro, H. Peng, K. Niihara, H.-J. Lee, E. K. Lin, A. Karim, D. W. Gidley, H. Jinnai, D. Y. Yoon, and C. L. Soles*, “Self-Sealing of Nanoporous Low Dielectric Constant Patterns Fabricated by Nanoimprint Lithography”, *Adv. Mater.*, **20**, 1934-1939 (2008).
- 9) H. Morita, T. Kawakatsu, M. Doi, T. Nishi and H. Jinnai*, “Three-dimensional visualization of a single block copolymer in lamellar nanodomains”, *Macromolecules*, **41**, 4845-4849 (2008).
- 10) FIB-SEM and TEMT observation of Highly Elastic Rubbery Material with Nano-matrix Structure, S. Kawahara*, Y. Yamamoto, S. Fujii, Y. Isono, K. Niihara, H. Jinnai, H. Nishioka and A. Takaoka, *Macromolecules*, **41**, 4510-4513 (2008).
- 11) Morphology and photophysical properties of polymer thin films dispersed with dye nanoparticle, S. Machida*, T. Wakamatsu, S. Masuo, H. Jinnai and A. Itaya, *Thin Solid Films*, **516(9)**, 2615-2619 (2008).
- 12) 反応誘起型相分解に寄るアクリルゴム / エポキシ樹脂系接着剤におけるキャビテーションをともなう高剥離強度発現機構, 郷豊、青山佳敬、高原淳、陣内浩司、井上隆、ネットワークポリマー、**19 (1)**、31-37 (2008)。
- 13) Observation of the Three-Dimensional Structure of Actin Bundles Formed with Polycations, K. Shikinaka, H. Kwon, A. Kakugo, H. Furukawa, Y. Osada, J. P. Gong*, Y. Aoyama, H. Nishioka, H. Jinnai, T. Okajima, *Biomacromolecules*, **9**, 537-542 (2008).
- 14) Maximum Diameter of the Rod-shaped Specimen for Transmission Electron Microtomography without the “Missing Wedge”, M. Kato, N. Kawase, T. Kaneko, S. Toh, S. Matsumura, H. Jinnai*, *Ultramicroscopy*, **108**, 221-229 (2008).

総説・解説

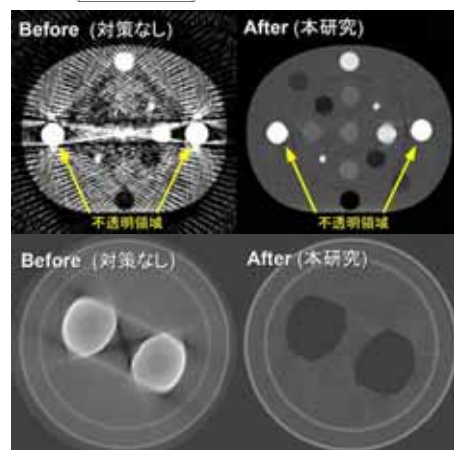
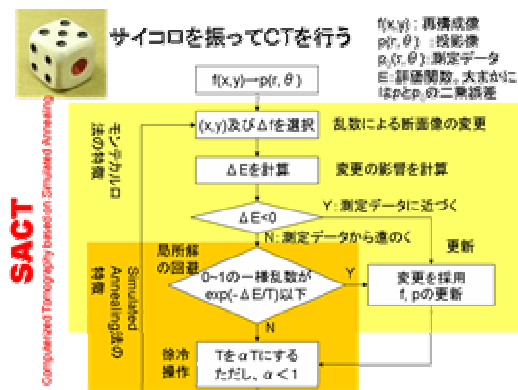
- 1) 齋藤明子、陣内浩司、「高分子材料の 3 次元構造解析～最新技術と可能性～」, 「ポリファイル」, 第 45 巻 10 号、pp.34-39 (2008 年 10 月)
- 2) 陣内浩司、「特集 「高分子物性」 7 . 高分子ブレンド・アロイの構造解析」, 「成形加工」第 20 巻 2 号 pp.100- (2008 年 2 月)
- 3) 陣内浩司、「高分子ナノ構造の電子顕微鏡による三次元計測」, 「粉碎」第 51 号 (2008 年 1 月)

繊維高分子力学研究室 西川 幸宏 助教

I. 研究紹介

X線マイクロトモグラフィー法 (X μ CT) に関して、理論・ソフトウェア・ハードウェア・高分子材料への応用のすべてにわたる研究している。X μ CTは数ミクロンの空間分解能で試料の内部構造を非破壊で三次元観察できる非常に強力な構造観察手段であるが、高分子分野ではあまり普及していない。普及が進まない理由の一つは、高分子系はX μ CTにおいてコントラストが低いということであったが、高コントラストを目指したX μ CT装置を開発することに成功した。多くの種類の高分子材料を識別できるコントラスト分解能を達成することに成功し、高分子混合系の相分離構造や、高分子コンポジット材料など様々な高分子材料系に対してX μ CTを応用する研究を推進している。さらに三次元画像解析を組み合わせ、コンポジット材料中の繊維状フィラーの配向評価などの研究も行っている。

理論面においても、シミュレーテッドアニーリング法に基づいた独自のCT再構成法 (SACT) を考案し、研究している。SACTはCT再構成を大規模な逆問題と捉え、三次元像から投影像を計算する「正投影」のみを用いてCT再構成を実施するという他に類を見ない方法である。そのため、他のCT再構成法で問題になるようなアーティファクト (偽画像) が発生しにくいという特徴がある。そこで、これまで実用にならなかった様々な悪条件 (不可視部位・角度制限など) でのX μ CTにおいて絶対的な優位性を持つ。現在は理論だけでなく、企業と共同で実用化に向けた研究も行っている。



II. 研究業績

2007年

論文

- 1) Satoshi Koizumi, Yuji Yamane, Shigeki Kuroki, Isao Ando, Yukihiro Nishikawa, and Hiroshi Jinnai, "Three-dimensional observation of phase-separated poly(methyl methacrylate) / poly(styrene-ran-4-bromostyrene) blends by 3D NMR microscopy with X-ray microscopy", *Journal of Applied Polymer Science*, **103**(1), 470-475 (2007).
- 2) Takeji Hashimoto, Yukihiro Nishikawa, and Kiyoharu Tsutsumi, "Identification of

the "Voided Double-Gyroid-Channel": A New Morphology in Block Copolymers",
Macromolecules, **40**(4), 1066-1072 (2007).

繊維製品設計研究室

秋山 隆一 教授、田中 克史 准教授

1. 研究紹介

1. 液晶複合体の研究

高分子と液晶の複合膜および繊維と液晶の複合体を利用した電気光学素子の可能性を探っている。液晶中に高分子あるいは繊維構造が形成されると液晶配向を安定化することができ、液晶の屈折率を利用した白濁-透明が電圧制御に可能な表示素子となる。低電圧駆動、高速応答、高コントラストな素子を目指して研究を行っている。また細くて長いという特徴をもつ繊維の集合体の異方性を利用した光学素子の研究を行っている。

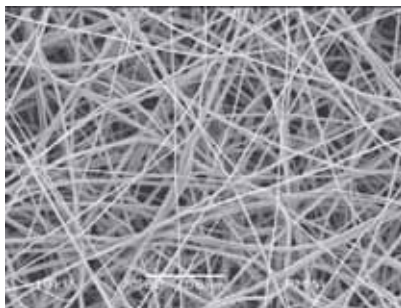


図1 繊維集合体の電子顕微鏡写真



図2 高分子と液晶の複合膜の偏光顕微鏡写真

2. 感覚計測 繊維製品の物理的および生理的な計測

3. エレクトロレオロジー 流体の力学的性質を電気刺激によって制御

【エレクトロレオロジー (ER) 効果】流体のレオロジー挙動が外部電場の印加・除去によって可逆的に応答して変化する現象

4. ナノ粒子複合系 粒子の分散・凝集と諸特性の制御

- ・ ナノ粒子の分散性・配列挙動のモニタリング
- ・ 外部場によるナノ粒子の配列制御と薄膜固定化

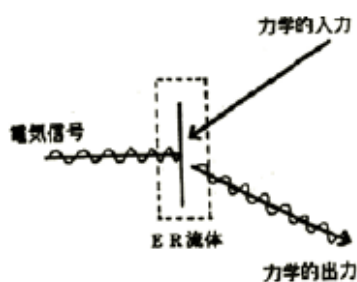


図3 エレクトロレオロジー(ER)効果

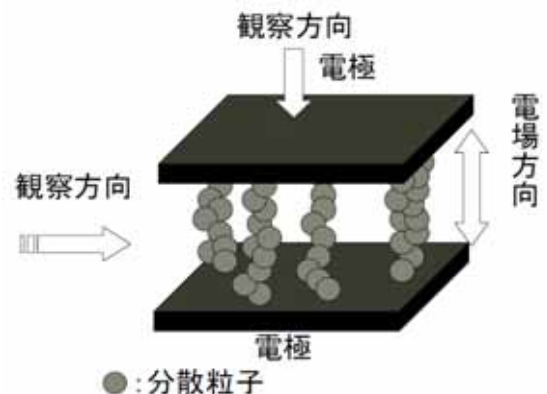


図4 電場配列した粒子の観察

11. 研究業績

2007 年

論文

- 1) K. Tanaka, H. Nakahori, K. Katayama, and R. Akiyama, “Linear viscoelastic properties of electro-rheological nano-suspension confined to narrow gap between electrodes”, *Colloid and Polymer Science*, **285**, 1201-1211 (2007).
- 2) K. Tanaka, T. Morina, Y. Tanabe, and R. Akiyama, Concentration dependences of dielectric properties at 10^5 Hz and 10^6 Hz for aqueous solutions of hydroxypropyl cellulose”, *Liq. Cryst.*, **34**, 1019-1028 (2007).

2008 年

論文

- 1) K. Tanaka, Y. Tanabe, T. Morina, and R. Akiyama, In-situ monitoring of a film preparation process for hydroxypropyl cellulose cast from isotropic aqueous solution using microdielectrometry”, *Liq. Cryst.*, **35**, 253–264 (2008).
- 2) K. Tanaka, Y. Tanabe, and R. Akiyama, Microdielectrometric monitoring of a film preparation process with oriented domains for hydroxypropyl cellulose cast from isotropic aqueous solution under the sinusoidal electric field with large amplitude”, *Liq. Cryst.*, **35**, 937-951 (2008).
- 3) K. Kitano, M. Chino, K. Tanaka, and R. Akiyama, “Electro-optical Properties of Liquid Crystal – Polyacrylonitrile Fiber Composites”, *Liq. Cryst.*, **35**, 1225-1235 (2008).

物性物理学研究室

猿山 靖夫 教授、八尾 晴彦 准教授

I. 研究紹介

< 研究対象 >

本研究室では、高分子、液晶、脂質膜、生体物質等のソフトマターの相構造と状態変化、およびそれらに特有のスローダイナミクスを主たる研究テーマとしている。ソフトマターは複雑な分子構造の有機物から成り、それを反映して、結晶、液晶、膜、蛋白質分子の3次構造など、多様な秩序構造を示すと共に、無秩序固体であるガラス状態にもなる。また、平衡状態以外に準安定状態が実現されることも多く、ソフトマターの状態は強い履歴依存性を示す。さらに、分子運動が顕著な協同性を示し、ガラス転移に典型的に見られるように、スローダイナミクスと呼ばれる遅い分子運動が系の状態変化を支配することが知られている。

< 研究の重要性 >

ソフトマターには高い機能性を有する物質が多く、その応用は今後益々広がることは確実である。そのためには、物質の状態を精密に制御することが不可欠であり、上記のような相構造、状態変化、スローダイナミクスの基礎研究が重要である。また、ソフトマターは複雑系とも呼ばれ、構造と運動の複雑な協同性が物性を決定しているとも言えるが、その基礎に関する物理学的理解は極めて不十分な段階にある。その研究は、基礎科学の観点からも非常に興味深いものである。

< 研究方法 >

本研究室の研究方法の特徴は、斬新且つ精密な実験により、独創的で信頼性の高いデータを収集し、それに基づいて現象の本質に迫る新しい観点を提示することである。そのために、本研究室では、明確な目的を持って最適な装置の開発を行い、市販装置では到達できない高い性能を実現している。以下に例を挙げる。

1. 温度変調誘電測定装置： ガラス転移に伴う緩和時間の温度依存性を、速度論的観点から研究する。注目している現象そのものが斬新な発想に基づくものであり、緩和現象を特徴づける新しい物理量の存在を示す結果を得ている。
2. 高感度 DSC： 熱系の精密設計と高感度温度検出器の採用により、市販の DSC 装置の 1000 倍以上の感度を有する。市販装置では観測できない微小な結晶の相転移の観測、脂質膜の新たな相の発見などの実績がある。
3. 超高压差 AC カロリメーター： 1 GPa の高压下で精密な熱容量測定を行うことができる。現在開発中であるが、蛋白質分子の圧力変性における熱異常の解明を目指している。
4. 膨張率・熱容量同時測定装置： ガラス転移では、温度変化に対して体積およびエントタルピー応答が遅れを示すことが知られている。温度変調法により複素膨張率お

よび複素熱容量を同時測定する。非晶質ポリスチレンに適用し、複素膨張率と複素熱容量のガラス転移温度での振る舞いに温度差が存在することを明らかにした。

市販の温度変調 DSC による n-アルカン結晶の相図とスローダイナミックスの研究、複屈折度測定による延伸ポリイソブレンゴムのガラス状態におけるエイジング効果の研究などでも、測定の基礎に立ち返ってデータ解析を行うことにより、新しい知見を得ている。

III. 研究業績

2007 年

著書

1) Fukao, Satoshi Fujii, Yasuo Saruyama, Naoki Tsurutani, "Structure Formation and Glass Transition in Oriented Poly(Ethylene Terephthalate)", Springer, Lecture Notes in Physics, vol. 714. 97-116 (2007)

論文

- 1) K. Takegawa, K. Fukao, Y. Saruyama, Aging effects on the thermal expansion coefficient and the heat capacity of glassy polystyrene studied with simultaneous measurement using temperature modulation technique, Thermochem. Acta, vol. 461. 67-71 (2007)
- 2) K. Takekoshi, K. Ema, H. Yao, Y. Takanishi, H. Takezoe, Quasi two-dimensional Ising critical behavior of de Vries liquid crystals observed in the heat capacity and dielectric response, Phys. Rev. E vol. 75, no.3, 031704-1 - 6(2007).

2008 年

論文

- 1) J.-L. Garden, J. Richard, Y. Saruyama, Entropy production in TMDSC, J. Therm. Anal. Cal., vol. 94, no. 2. 585-590 (2008)
- 2) K. Ema, Y.Sasaki, H. Yao, C.C. Huang, Study of dielectric dispersion in non-layer-shrinkage liquid crystal compounds, Ferroelectrics, vol 364, 7-12 (2008).

総説・解説

- 1) 猿山靖夫、深尾浩次、高分子のガラス転移とガラスダイナミクス、熱測定, 35 巻. 26-35 (2008)
- 2) 江間健司, 八尾晴彦, 精密熱測定・誘電測定から見た de Vries スメクティック A-C 相転移の臨界挙動, 液晶, 12 巻, 195-201(2008).