ブロック共重合体改質エポキシポリマーブレンドの自己組織化相構造と機能発現

岸 肇

Self-assembly Phase Structures and Functional Properties of Epoxy Polymer Blends Modified with Block Copolymers

Hajime KISHI (Graduate School of Engineering, University of Hyogo, 2167, Shosha, Himeji, Hyogo 671-2201, Japan)
*kishi@eng.u-hyogo.ac.jp

Epoxy network polymers are widely used in structural materials, adhesives, paints, and electronics materials. Several modifiers, such as rubbers, fillers, and thermoplastic polymers, were blended to improve the fracture toughness of the cured epoxy polymers, as well as the investigation of new chemical structures of epoxy oligomers and curing agents. Recently, block copolymers having self-assembly ability get attracted attention as modifiers for the toughening of epoxy resins. In this paper, the self-assembly nano-structures of the epoxy polymer blends and the toughening effect are reviewed.

Key Words : Epoxy Resin, Block Copolymer, Nano-structure, Phase Structure, Toughness

1. は じ め に

繊維強化複合材料や電子材料等の高度な信頼性を要求される産業においてエポキシ樹脂が多く用いられている。このエポキシ樹脂にさらなる機能を付与する技術としてポリマーブレンドがある。例えばエポキシ樹脂の強靱化を目的として、液状ゴムや熱可塑性樹脂といった高分子改質剤を未硬化段階のエポキシオリゴマーに溶解し、硬化剤との反応過程で生じる相分離現象を利用する技術が古くから検討されてきた¹⁻¹¹⁾。反応誘起型相分離と呼ばれている^{12, 13)}。結果的に、サブミクロン～ミクロンサイズの相構造が硬化樹脂中に形成されることが多い。そのような中であって、近年、適切なブロック共重合体を改質剤とすればエポキシブレンド樹脂中に数十ナノメートル以下のサイズで規則性を有するミセル構造(球状、シリンダー状、ラメラ状等)が自己組織形成されることが明らかとなった。ブレンド系の組み合わせによっては既存硬化樹脂と比較して著しく強靱化されることも報告されている。これらについて著者らの研究も含めて解説する。

2. エポキシ/ブロック共重合体ブレンドの相構造形成

まず、F. S. Batesらの研究について述べる。両親媒性ブロック共重合体(具体的には、ポリエチレンオキシド(PEO)–ポリエチレン(PEE)ジブロック共重合

体やPEO–ポリエチレンプロピレン(PEP)ジブロック共重合体)をビスフェノールA型エポキシ樹脂(DGEBA)に溶解させフタル酸無水物で硬化したところ、硬化樹脂中に直径約十ナノメートルサイズのコア–シェル型シリンダーが配列した相構造が生じた。六方最密充填型のシリンダー配列構造であり、シリンダーのコア部は極性の低いPEEもしくはPEP、シェル部はPEOからなることが小角X線散乱および電子顕微鏡観察により明らかになった(図1, 図2)^{14, 15)}。またBatesらは、PEO-PEPジブロック共重合体(数平均分子量が2700 g/molのオリゴマー、PEO体積分率は0.51)を添加したDGEBAについて芳香族ジアミンとの硬化過程の小角X線散乱を測定した¹⁵⁾。ジブロック共重合体添加量20 wt%までの樹脂組成では相構造は認められないが、25 wt%にて球状、45–60 wt%でシリンダー状、60–75 wt%にてジャイロイド、それ以上の添加量ではラメラ状相構造が樹脂中に形成された。69 wt%ブレンド組成は硬化前にはジャイロイドであったが100℃で

岸 肇; 兵庫県立大学大学院工学研究科(〒671-2201 姫路市書写2167)教授・工学博士。京都大学大学院農学研究科修士課程林産工学専攻修了(1986, S61)。1986年東レ(株)入社, 1999年同社複合材料研究所主任研究員, 2002年東レ(株)を退社し, 姫路工業大学(現兵庫県立大学)大学院工学研究科助教授, 2008年兵庫県立大学大学院工学研究科教授, 現在に至る。高分子材料工学, 複合材料工学。日本接着学会 理事, 関西支部長。

のエポキシ硬化過程でラメラ構造へと変化したこともわかった。PEO鎖はエポキシモノマーに相溶性であったが、硬化反応進行（分子量増加）に伴い相溶性が乏しくなり（分子鎖の拡がり小さくなり）、混合系の自由エネルギーを最小化するための相界面の曲率が変化したと推測されている¹⁵⁾。

さらにBatesらはPEO-ポリブタジエン（PB）ジブロック、PEO-ポリプロピレンオキシド（PPO）ジブロック、PEO-ポリブチレンオキシド（PBO）ジブロック、PEO-PPO-PEOトリブロック等をエポキシとブレンドし、球状ミセル、ワームライクミセル、ベシクル型ミセルといった様々なナノ相構造を有する組成を見出した¹⁶⁻¹⁸⁾。エポキシ相溶性のPEO鎖率が高ければエポキシ相との界面の曲率が小さい球状ミセルとなり、PEO鎖の比率が減るにつれワームライクミセル、ベシクル型ミセルへと相構造が変化すると述べている¹⁷⁾。但し、彼らが検討に用いたブロック共重合体の分子量は小さく、高分子量のブロック共重合体をブレンドした場合や、他の化学構造を有するブロック共重合体を用いた場合への適用性についてさらなる検討が必要である。

図1 PEO-PEP ジブロック共重合体36 wt%添加エポキシ樹脂硬化物の1次元小角X線散乱¹⁴⁾。この散乱パターンから六方最密充填型シリンドラー配列構造の存在が示された

図2 PEO-PEE ジブロック共重合体25 wt%添加エポキシ硬化物のシリンドラー配列構造断面模式図¹⁴⁾

S. Ritzenthaler, L. Leibler, J.P. Pascault ら^{19, 20)} は、ABC型トリブロック共重合体であるポリスチレン-ポリブタジエン-ポリメチルメタクリレート（PS-PB-PMMA）をDGEBAに混合し、芳香族ジアミンMCDEA（4,4-methylene-bis-(3-chloro-2,6-diethylaniline)）で硬化したところ、エポキシマトリックス中にナノサイズのラズベリー状の分散相が形成されることを見出した（図3）。エポキシ非相溶であるPS鎖からなる球状ドメインの上にやはり非相溶性のPB鎖ドメインが球状で点在し、エポキシマトリックスとの界面には相対的にエポキシと親和性の高いPMMA鎖が取り巻く特徴的な相構造である²⁰⁾。これらは、トリブロック共重合体の含有量が組成物中30-50 wt%という高濃度ブレンド系である。

I. Mondragon ら^{21, 22)} は、PS-PB ジブロック共重合体をDGEBAに溶解しMCDEA硬化系について、エポキシ基をPB鎖に導入することによる相構造の変化に注目した。PB鎖とPS鎖がほぼ同じ比率からなるジブロック共重合体を30 wt%ブレンドした組成において、エポキシ化PB率37%の場合はワームライクミセルであったが、46%の場合は六方最密充填型のシリンドラー配列構造となった。PB鎖へのエポキシ基導入により、シリンドラーの内側にガラス状のPSからなるコア、外側にPB鎖のシェルが配置された。その他、彼らはエポキシ化PS-PBスターブロック共重合体を用いた系についても検討を行っている²³⁾。

V. Rebizant ら^{24, 25)} は、DGEBAとSBMGテトラブロック共重合体 [polystyrene-*b*-polybutadiene-*b*-poly (methyl methacrylate) -*b*-poly (glycidyl methacrylate)] あるいはSBMAトリブロック共重合体 [polystyrene-*b*-polybutadiene-*b*-poly [(methyl methacrylate) -*stat*- (methacrylic acid)] とのブレンドを検討した。ブロック共重合体への官能基（グリシジル基あるいはカルボン酸）の付与によりマクロ相分離が抑制され、ナノ相構造が形成されるとしている。

改質剤ポリマーを未硬化樹脂に均一溶解させた後に、エポキシ/硬化剤反応（高分子化）に伴い相分離させる「反

図3 PS-PB-PMMAトリブロック共重合体 30 wt%添加エポキシ硬化物（4,4-methylene-bis-(3-chloro-2,6-diethylaniline) 硬化）中に形成されたラズベリー状のナノ分散相²⁰⁾

応誘起型相分離」の経路を経ると、一般にはゲル化に至るまで相構造は成長し、ミクロンサイズにまで肥大化しやすい。しかし、S. Zhengらは、ポリエチレンオキサイド-ポリ ϵ -カプロラクタム-ポリスチレントリブロック共重合体を改質剤とし、系全体が一旦均一相溶して反応誘起型相分離の経路をたどるにもかかわらず、相分離サイズが数十ナノメートルにとどまることを示した²⁶⁻²⁸⁾。ブロック共重合体の両方のブロック鎖が初期にはエポキシ樹脂オリゴマーに相溶し、その後の硬化過程のある段階で、片方のブロック鎖のみが非相容となるケースである。但し、反応誘起型相分離の経路を辿れば、同じ樹脂組成であっても硬化樹脂中の相分離形態が硬化条件によって変化する可能性が高く²⁹⁾、工業製品としては注意が必要である。

著者ら³⁰⁻³⁴⁾は、ポリメチルメタクリレート-ポリブチルアクリレート-ポリメチルメタクリレート (PMMA-PnBA-PMMA) ブロック共重合体 (以下、アクリルBCPと呼ぶ) と DGEBA とのブレンド系中に形成される相構造を、硬化剤種との関係において解析した。硬化系は次の4種、すなわち、芳香族アミン系硬化剤である 4,4'-diamino diphenyl sulphone (DDS)、フェノール系硬化剤である phenol novolak (PN)、酸無水物系硬化剤である methyl-nadic anhydride (MNA)、及びアニオン重合硬化系触媒としての tris (dimethylaminomethyl) phenol (DMP) を検討に用いた。アクリルBCPを20 wt%添加したエポキシ樹脂は、DDS, MNA, DMP 硬化系ではミクロンサイズ

の相構造を形成した。マイナー成分であるブロック共重合体を主成分とする海相中にエポキシリッチな島相が分散する相構造であり、反応誘起型相分離により形成されたマクロ相分離である。一方、PN硬化系では、直径35~45 nmのシリンダー相が規則配列するナノ相構造を形成した (TEM像: 図4a)。SPM解析によって、シリンダー相内は相対的に軟らかい PnBA からなり、海相はエポキシ (DGEBA/PN) リッチ組成からなることがわかった。同じBCPを用いながら硬化剤種により相構造サイズが大きく異なる理由を明らかにすべく、アクリルBCPの一方のセグメントに相当するPMMAホモポリマーとエポキシ硬化物との相容性を評価した。すると、PN硬化系のみにおいてPMMAホモポリマーがエポキシに相溶し透明硬化樹脂が得られた。すなわち、BCPの片方のセグメントと相溶し得るエポキシ樹脂/硬化剤系を選択した場合のみにおいて、自己組織的ナノ相構造形成がエポキシブレンド樹脂中でなされたことがわかった³⁴⁾。また、アクリルBCPのブロック組成、セグメント分子量、ブレンド樹脂中への添加量を系統的に変化させ、球状ミセル (図4b)、ランダムシリンダー状ミセル (図4c)、配列シリンダー状ミセル (図4a)、湾曲ラメラ状ミセル (図4d) といった種々のナノ相構造を作り分けることに成功した。このエポキシ/アクリルBCPブレンド樹脂では周期的なナノサイズの相構造が硬化前段階から存在すること、および反応中の構造サイズの変化は小さいことが超小角X線散乱により判明し

図4 エポキシ/アクリルブロック共重合体ブレンドのナノ相構造
(a: 配列シリンダー, b: 球, c: ランダムシリンダー, d: 湾曲ラメラ)³³⁾

た^{32, 33)}。

これらの種々のアクリルBCPを用いたブレンド組成について120℃でのゲル化時間（糸引きがなくなる時間で判定）と相構造形態（TEM像）の関係を調べた（図5）³¹⁾。ゲル化時間はPN硬化に併用する触媒量をわずかに変化させ制御した。BCP1を10 wt%添加樹脂ではゲル化時間15分～230分のいずれにおいても直径約30 nmの球構造を形成しており、ゲル化速度の相構造への影響は小さい。アクリルBCP中のPnBAブロック率を増やしたBCP2を10%添加した樹脂も15分～230分のいずれもが直径約20 nmのランダムシリンダー構造を形成し、やはりゲル化速度の影響は小さかった。さらにPnBAブロック率を増やしたBCP3-10 wt%添加樹脂の場合、ゲル化時間15分では帯状構造が主体で一部にベシクルが共存したが、30分以上でゲル化させた場合はベシクル構造が主体であった。すなわち、この組成では反応開始からゲル化に至る間に相構造変化が認められた。BCP1-20 wt%添加樹脂は15分～230分のいずれもが配列シリンダー構造を形成したが、ゲル化時間15分でのシリンダー配列は不十分であり、安定状態に至るために30分程度必要であった。BCP3-20 wt%添加樹脂も同様に、120℃15分～230分のいずれもが湾曲ラメラ構造を示したが、ラメラの配列はゲル化時間が延びるほど明確になった。すなわち、等方性の高いナノ構造（球、ランダムシリンダー）の場合は、反応初期段階から安定状態を形成しそのままゲル化する。一方、異方性の高いナノ

構造（配列シリンダー、湾曲ラメラ）の場合、BCPを溶解した高粘度樹脂中の相構造が熱力学的安定状態に達するのに比較的長時間を要するため、ゲル化時間が短いと不安定な状態で相構造が固定されやすいと考えられる。

これらの検討から、ブロック共重合体の自己組織的ナノ相構造形成能力を活かしたエポキシ樹脂系ブレンドにおいては、相構造形態は概ね樹脂組成により決定されること、および硬化前段階からブロック共重合体中の非相溶ブロック鎖の相分離による相構造の種は存在し、硬化過程での成長は若干生じるもののゲル化により凍結され、数十ナノメートルサイズの相構造に留まることがわかった。ブロック共重合体の選択によっては、相構造の形態やサイズが硬化条件の影響を実質的に受けない樹脂組成物を得ることも可能であろう。反応誘起型相分離タイプのポリマーブレンド（エポキシ樹脂に改質剤が一旦均一溶解した後に相分離する系）に比較して、強靱性等の機能を安定して発現させる技術になると考えられる。

3. エポキシ/ブロック共重合体ブレンドの物性発現とそのメカニズム

エポキシ樹脂/ブロック共重合体ブレンドのナノ相構造形成機構そのものが興味深い研究テーマだが、硬化樹脂のナノ相構造と力学特性との関係も工業的には重要な研究課題である。PEO-PBジブロック共重合体オリゴマーを改質剤に用いた前述のBatesらの検討¹⁷⁾では、球状ミセル、ワームライクミセル、ベシクル型ミセルの中ではベシクル構造の破壊靱性が高いと述べられている。但し、破壊ひずみエネルギー解放率 G_{IC} は530 J/m²程度であり、反応誘起型相分離を用いた従来技術と比較して特に強靱化効果が大いとは言えない。その後Batesら自身がPEO-PBOジブロック共重合体（数平均分子量が17,000 g/mol）を改質剤としたフェノールノボラック硬化ビスフェノールA型エポキシブレンド樹脂にて G_{IC} が1,560 J/m²に達する系を見出した¹⁸⁾。そのモルフォロジーは枝分かれしたシリンダー状ミセル構造を有するものであり、前述のベシクル型ミセルを形成した樹脂より高靱性を示した。しかし、先に述べたI. Mondragonら^{21, 22)}の検討であるPS-エポキシ化PBジブロック共重合体ブレンドエポキシ樹脂の相構造と破壊靱性の関係を見ると、エポキシ化率46%のPS-エポキシ化PBジブロック共重合体を30 wt%添加したMCDEA硬化DGEBAは六方最密充填型シリンダー配列構造を有するが、その G_{IC} は約500 J/m²であり未硬化樹脂の2倍程度に留まっていた。

つまり、ナノ相構造を形成すれば必ず飛躍的な強靱化効果が得られるわけではない。また、ナノ相構造形態と破壊靱性との関係も明確になったとも言い難い。

著者ら³²⁾は、PN硬化エポキシ/アクリルBCPブレンド

図5 エポキシ/アクリルブロック共重合体ブレンドのナノ相構造とゲル化時間の関係³¹⁾

図6 エポキシ/PMMA-PnBA-PMMAブロック共重合体ブレンドのナノ相構造と破壊靱性 G_{IC} の関係³²⁾

ド樹脂について、球状ミセル、ランダムシリンダー状ミセル、湾曲ラメラ状ミセルを比較し、硬化樹脂の力学特性とナノ相構造の関係を系統的に解析した。これらのうち、特にランダムシリンダー状ミセル構造を形成した樹脂は2,200 J/m²もの G_{IC} を発現することがわかった(図6)。未改質樹脂の20倍を超える数値であり、強靱プラスチックとして知られるポリカーボネートに匹敵する値である。一方、湾曲ラメラ状ミセル構造を形成した場合、少量のアクリルBCPブレンドによる樹脂弾性率の低減効果が大きかったことがわかった。ゴム状物質であるPnBA相の連続性のゆえと考えられる。

J. Liu, H.-J. SueはBatesらとの共同研究^{35, 36)}にて、PEP-PEOジブロック共重合体添加エポキシ樹脂の強靱化メカニズムを解析した。tris(hydroxyphenyl) ethaneを硬化剤としたDGEBA型エポキシ樹脂にPEP-PEOジブロック共重合体を添加した樹脂系において、数平均分子量が9,100 g/molのブロック共重合体オリゴマーのPEO率が0.40の場合、エポキシ硬化樹脂中には球状ミセルが形成された。一方、数平均分子量が7,300 g/molのブロック共重合体オリゴマーのPEO率が0.32の場合、エポキシ硬化樹脂中にはワームライクミセルが形成された。エポキシ樹脂への親和性が高いPEO鎖の比率が高いほうが、界面の少ない球状ミセルになったと理解できる。ブロック共重合体を5 wt%添加した場合の破壊靱性値(臨界応力拡大係数 K_{Ic})を比較すると、球状ミセルの場合が未改質樹脂より84%増加したことに対し、ワームライクミセルでは106%増加となり強靱化効果がより顕著であった。予亀裂先端付近の偏光顕微鏡および透過型電子顕微鏡観察を用いた彼らの解析結果によれば、球状ミセルの場合はミセルのキャビテーション(空洞化)に伴うマトリックスエポキシ樹脂の塑性変形(せん断バンド形成)が主たる強靱化メカニズムであった。一方、ワームライクミセルの場合は、シリンダーのキャビテーションとマトリックスエポキシ樹脂の塑性変形のみでなく、亀裂先端の鈍化、ミセル界面の剥離およ

びシリンダーミセルによる亀裂のブリッジングが同時に生じたことによる複合効果が著しい強靱化をもたらしたと彼らは推定している。

4. お わ り に

ブロック共重合体設計の自由度の広さを思えば、エポキシブレンド樹脂にさらに多様なナノ相構造が得られても不思議はないと考える。自ら最適構造を見出すブロック共重合体の自己組織化能力をうまく活用することにより、ネットワークポリマーブレンド・複合材料に新たな発展がもたらされることを期待する。

References

- 1) Kinloch, A. J.; Shaw, S. J.; Tod, D. A.; Hunston, D. L.: *Polymer*, **24**, 1341 (1983)
- 2) Yee, A. F.; Pearson, R. E.: *J. Mater. Sci.*, **21**, 2462 (1986)
- 3) Pearson, R. E.; Yee, A. F.: *J. Mater. Sci.*, **21**, 2475 (1986)
- 4) Pearson, R. E.; Yee, A. F.: *J. Mater. Sci.*, **24**, 2571 (1989)
- 5) Yee, A. F.; Li, D.; Li, X.: *J. Mater. Sci.*, **28**, 6392 (1993)
- 6) Kishi, H.; Shi, Y.-B.; Huang, J.; Yee, A. F.: *J. Mater. Sci.*, **33**, 3479 (1998)
- 7) Bucknall, C. B.; Partridge, I. K.: *Polymer*, **24**, 639 (1987)
- 8) Raghava, R. S.: *J. Polym. Sci.; Part B, Polym. Phys.*, **25**, 1017 (1987)
- 9) Bucknall, C. B.; Gilbert, A. H.: *Polymer*, **30**, 213 (1989)
- 10) Cecere, J. A.; Senger, J. S.; McGrath, J. E.; Steiner, P. A.; Wong, R. S.; Satcheva, Y.: *International SAMPE Symp.*, **32**, 1276 (1987)
- 11) Kishi, H.; Odagiri, N.: In "Series in Materials Science and Engineering - Aerospace Materials -", Cantor, B.; Assender, H.; Grant, P. Ed., Institute of Physics Publishing, Chapter 14, p.187 (2001)
- 12) Yamanaka, K.; Inoue, T.: *Polymer*, **30**, 662 (1989)
- 13) Yamanaka, K.; Takagi, Y.; Inoue, T.: *Polymer*, **60**, 1839 (1989)
- 14) Hillmyer, M. A.; Lipic, P. M.; Hajduk, D. A.; Almdal, K.; Bates, F. S.: *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 2749 (1997)
- 15) Lipic, P. M.; Bates, F. S.; Hillmyer, M. A.: *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 8963 (1998)
- 16) Dean, J. M.; Lipic, P. M.; Grubbs, R. B.; Cook, R. F.; Bates, F. S.: *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **39**, 2996 (2001)
- 17) Dean, J. M.; Grubbs, R. B.; Saad, W.; Cook, R. F.; Bates, F. S.: *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **41**, 2444 (2003)
- 18) Wu, J.; Thio, Y. S.; Bates, F. S.: *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **43**, 1950 (2005)
- 19) Ritzenthaler, S.; Court, F.; David, L.; Girard-Reydet, E.; Leibler, L.; Pascault, J. P.: *Macromolecules*, **35**, 6245 (2002)
- 20) Ritzenthaler, S.; Court, F.; Girard-Reydet, E.; Leibler, L.; Pascault, J. P.: *Macromolecules*, **36**, 118 (2003)
- 21) Serrano, E.; Tercjak, A.; Ocando, C.; Larranaga, M.; Parellada, M. D.; Corona-Galvan, S.; Mecerreyes, D.; Zafeiropoulos, N. E.; Stamm, M.; Mondragon, I.: *Macromol. Chem. Phys.*, **208**, 2281 (2007)
- 22) Ocando, C.; Tercjak, A.; M. Dolores, M.; Ramos, J. A.; Compo, M.; Mondragon, I.: *Macromolecules*, **42**, 6215 (2009)
- 23) Serrano, E.; Tercjak, A.; Kortaberria, G.; Pomposo, J. A.; Mecerreyes, D.; Zafeiropoulos, N. E.; Stamm, M.; Mondragon, I.: *Macromolecules*, **39**, 2254 (2006)
- 24) Rebizant, V.; Abetz, V.; Tournihac, F.; Court, F.; Leibler, L.: *Macromolecules*, **36**, 9889 (2003)
- 25) Rebizant, V.; Venet, A.-S.; Tournihac, F.; Tournihac, F.; Girard-

- Reydet, E.; Navarro, C.; Pascault, J. P.: *Macromolecules*, **37**, 8017 (2004)
- 26) Meng, F.; Zheng, S.; Zhang, W.; Li, H.; Liang, Q.: *Macromolecules*, **39**, 711 (2006)
- 27) Meng, F.; Zheng, S.; Li, H.; Liang, Q.; Liu, T.: *Macromolecules*, **39**, 5072 (2006)
- 28) Yu, R.; Zheng, S.: *Macromolecules*, **44**, 8446 (2011)
- 29) Romeo, H.; Zucchi, I. A.; Rico, M.; Hoppe, C. E.; Williams, R. J. J.: *Macromolecules*, **46**, 4854 (2013)
- 30) Kishi, H.; Kunimitsu, Y.; Imade, J.; Oshita, S.; Morishita, Y.; Asada, M.: *Polymer Preprints, Japan*, Vol.57, No.2, 3Y02, 5413, CD-ROM (2008)
- 31) Kishi, H.; Abe, T., Kunimitsu, Y.; Nakashima, Y.; Oshita, S.; Morishita, Y.; Asada, M.: *Nihon Settyaku Gakkai Dai 49 Kai Nenji-taikai Yoshishu*, P48B, 95, CD-ROM (2011)
- 32) Kishi, H.; Kunimitsu, Y.; Imade, J.; Oshita, S.; Morishita, Y.; Asada, M.: *Proceedings of WCARP-IV (4th World Congress on Adhesion and Related Phenomena)*, 26-30 Sep. 2010, Archon, France, 125 (2010)
- 33) Kishi, H.; Kunimitsu, Y.; Imade, J.; Oshita, S.; Morishita, Y.;

Asada, M.: *Proceedings of 241st American Chemical Society National Meeting, PMSE*, March 27-31, 2011, Anaheim, USA (2011)

- 34) Kishi, H.; Kunimitsu, Y.; Imade, J.; Oshita, S.; Morishita, Y.; Asada, M.: *Polymer*, **52**, 760 (2011)
- 35) Liu, J.; Sue, H.-J.; Thompson, Z. J.; Bates, F. S.; Dettloff, M.; Jacob, G.; Verghese, N.; Pham, H.: *Macromolecules*, **41**, 7616 (2008)
- 36) Liu, J.; Thompson, Z. J.; Sue, H.-J.; Bates, F. S.; Hillmyer, M. A.; Dettloff, M.; Jacob, G.; Verghese, N.; Pham, H.: *Macromolecules*, **43**, 7238 (2010)

日本語表記参考文献

- 30) 岸肇, 國光佑美, 今出陣, 大下晋弥, 森下義弘, 浅田光則, 高分子学会 (第57回高分子討論会) 予稿集, Vol.57, No.2, 3Y02, 5413, CD-ROM (2008)
- 31) 岸肇, 安部拓磨, 國光佑美, 中島康彰, 大下晋弥, 森下義弘, 浅田光則, 日本接着学会第49回年次大会予稿集, P48B, 95, CD-ROM (2011)

*

*

*

*

*