

● スチレン-イソプレンブロック共重合体の選択性溶媒中での構造と緩和挙動

基盤技術研究所 山本 昌史

材料のマクロな特性である力学特性(粘弾性挙動)はブロック共重合体が形成するマイクロ相分離構造など、サンプルの高次構造に大きな影響を受けるとされている。本研究では、構造とそれに由来する粘弾性挙動との関連を明らかにすることを目的として、スチレン(S)とイソプレン(I)からなるブロック共重合体のイソプレン選択性溶媒溶液について粘弾性測定をおこない、イソプレンを選択的に溶解する選択性溶媒の種類・組成やブロック共重合体の違いによる相分離構造の変化と、それに由来する粘弾性挙動との関連について、誘電緩和測定や小角X線散乱(SAXS)の結果を含め考察した。SI₂Sトリブロック共重合体溶液においては、全ての系で弾性的な挙動を示したが、その平衡弾性率は選択性溶媒組成比によって異なっていた。そこで、弾性の発現に寄与していると考えられるブリッジ鎖の割合を誘電緩和測定から見積もった結果、ブリッジ鎖の割合は20%~30%と求まった。しかし、このブリッジ鎖の割合から計算した平衡弾性率は実際の平衡弾性率より小さかったことから、弾性にはブリッジ鎖による寄与に加え、拘束を受けたループ鎖も寄与している可能性が示された。

1 緒言

ブロック共重合体は異なるモノマー種からなるホモポリマー鎖が化学的に連結したものであり、この連結性のため構成成分同士が非相溶であってもマクロに相分離できずにナノオーダーの相分離を起こす(マイクロ相分離)。マイクロ相分離構造は構成成分の体積分率や分子量の違いによって変化し、ラメラやシリンダー、球などのモルフォロジーを形成する¹⁾。ブロック鎖はマイクロ相分離構造の中でいくつかの形態をとることが知られており、例えばA-Bジブロック共重合体において、一方の成分がガラス状態で固定されている場合、もう一方の成分の片端はフリーなテイル鎖の形態をとる。またA-B-Aトリブロック共重合体においてA成分がガラス状態である場合、B成分は、両端が同じAドメインにつながったループ鎖と、異なるAドメインにつながったブリッジ鎖の形態をとる(**Fig. 1**)。ブロック鎖がドメイン間を接続するブリッジ鎖の形態をとるとネットワーク構造が形成され、系は弾性的な挙動を示すようになる。このループ/ブリッジの問題に関して、渡辺らはスチレン(S)と主鎖に平行な双極子(A型双極子)をもつ誘電活性なイソプレン(I)からなるブロック共重合体の誘電緩和測定をおこない、SIジブロック共重合体におけるテイル鎖と、ジブロック共重合体をIブロック鎖末端でカップリングし双極子反転させたSI₂Sトリブロック共重合体におけるループ鎖との低周波数側における類似性からループ/ブリッジ比を求めている^{2) 3)}。

また、ブロック共重合体をその構成成分の一部の成分のみを選択的に溶解する選択性溶媒との溶液にした場合、成分の体積分率の変化により、形成されるモルフォロジーが変化する場合がある。また、選択性溶媒の違いによって異なる挙動をとることが以前の研究で示されている^{2~7)}。例えば、スチ

レン(S)-ブタジエン(B)からなるSBジブロック共重合体を低分子量のB選択性溶媒のテトラデカンに溶解させた溶液は、Sブロックの体積分率が小さい場合、Sブロックを核、Bブロックをコロナとする球状ミセルを形成する。この時、近隣のミセルとの間で、Bブロックセグメントの濃度を一定に保とうとする力(浸透圧相互作用)が働くことにより、Bブロック鎖は協同的な運動を強いられ、ミセルは格子以上に配列する。このため、ブリッジ鎖を持たないSBジブロック共重合体系においても、コロナが微小変形時の応力を支えることによって弾性的な挙動を示すようになる⁴⁾。また、スチレン(S)-イソプレン(I)からなるSISトリブロック共重合体溶液においては、ループIブロック鎖がSIジブロック共重合体におけるテイルIブロック鎖と同様の働きをすることにより弾性を発現するのに加えて、ブリッジIブロック鎖によるネットワーク形成も弾性の発現に寄与することとなる^{2) 3)}。

一方で、ブロック共重合体の構成成分と同じ化学種のホモポリマーを高分子量選択性溶媒として用いたブロック共重合体溶液においては、ブロック鎖の濃度の不均一はホモポリマーによって解消されることとなり、ミセルが格子以上に配列することなくランダムに分散するようになる。結果、系は粘弾性流体の挙動を示す^{5~7)}。

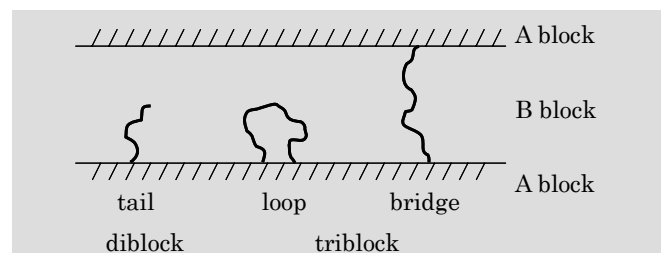


Fig. 1. Schematic illustration of tail chain for diblock copolymer, loop chain and bridge chain for triblock copolymer.

このような粘弾性挙動の違いは、選択性溶媒の種類や組成により、浸透圧的要求の弾性に対する寄与が変化する、あるいは、ループ/ブリッジの比率が変化するなどの構造変化によるものであると考えている。一般的に材料のマクロな特性である力学特性(粘弾性挙動)はサンプルが形成する高次構造に大きな影響を受けるとされているが、それらについて実際、浸透圧的要求がどの程度弾性に寄与しているのかや、ループ/ブリッジの比率がどのように変化しているのかなど、不明な点も多い。そこで本研究では、構造とそれに由来する粘弾性挙動との関連を明らかにすることを目的として、低分子量の選択性溶媒：n-テトラデカン(C14)と高分子量の選択性溶媒：ホモポリイソプレン(hPI)/ホモポリブタジエン(hPB)を組み合わせた選択性溶媒を用い、スチレン(S)-イソプレン(I)からなるブロック共重合体溶液としたサンプルに対して、粘弾性測定をおこなった。そして、選択性溶媒の組成やブロック共重合体の違いによる相分離構造の変化とそれに由来する粘弾性挙動との関連について、誘電緩和測定や小角X線散乱(SAXS)の結果を含め考察した。

2 実験

2.1 試料

ブロック共重合体はリビングアニオン重合により合成されたSIジブロック共重合体と、これをIブロック端でカップリングすることにより双極子を反転させたSI₂Sトリブロック共重合体を用いた。このカップリングは、ブロック共重合体が形成する相分離構造には影響しないが、カップリングによって、両端がガラス状態のSに固定されたIブロック鎖の誘電緩和挙動を調べることが可能になる。Sブロック及びIブロックの分子量(Mw)はそれぞれM_S=19×10³、M_I=23×10³である。また、イソプレン選択性溶媒には、低分子量の選択性溶媒としてn-テトラデカン(C14)を用い、高分子量の選択性溶媒として、リビングアニオン重合により合成されたホモポリイソプレン(hPI)または、既製品のホモポリブタジエン(hPB：日石ポリブタジエンB-2000)を用いた。hPIの分子量はM_{hPI}=6.4×10³、Mw/Mn=1.06であり、hPBの分子量はM_{hPB}=2×10³、Mw/Mn=2である。なお、各ポリマーの分子量は光散乱GPC測定装置(CO-8020, DP-8020, LS-8000東ソー)により求めた。

測定試料をTable 1, Table 2に示す。Table 1のhPI選択性溶媒系においては、ブロック共重合体の濃度が20wt%となるように固定し、C14とhPIの割合を変化させた。Table 2のhPB選択性溶媒系ではhPIとhPBの密度の違いを考慮し、ブロック共重合体の体積分率がhPI選択性溶媒系と同じになるように調製した。所定量のポリマーをベンゼン中で均一に混合し、室温下でベンゼンを蒸発させたものを測定試料とした。

今回の系は全体に対するSブロックの体積分率が小さいことから、Sブロックが島、Iブロックが溶解した選択性溶媒溶液が海となる相分離構造を形成していると考えられる。

Table 1 Measurement samples of hPI systems

sample No.	weight percent			volume percent	
	block copolymer	C14	hPI	S block	I block
①	20	80	0	6.9	9.6
②	20	60	20	7.1	9.9
③	20	40	40	7.4	10.3
④	20	20	60	7.7	10.7
⑤	20	0	80	8.0	11.1
⑥	0	0	100	-	-

Table 2 Measurement samples of hPB systems

sample No.	weight percent			volume percent	
	block copolymer	C14	hPB	S block	I block
①'	20	80	0	6.9	9.6
③'	20.5	40.9	38.6	7.4	10.3
④'	20.7	20.7	58.6	7.7	10.7
⑤'	21	0	79	8.0	11.1
⑥'	0	0	100	-	-

2.2 測定

粘弾性測定は歪み制御型レオメーターARES(Rheometrics)により、直径25mm、コーン角度0.1radのコーンプレートをを用いて25°Cで測定をおこなった。誘電緩和測定はインピーダンスアナライザ(Solartron1260)と誘電率測定インターフェイス(Solartron1296)を併用して25°Cで測定をおこなった。小角X線散乱測定はRINT-2000(Rigaku)を用いて室温で測定をおこなった。X線の波長は $\lambda = 0.154\text{nm}$ (Cu K α 線)で、散乱強度I(q)は散乱ベクトル $q = 4\pi \sin(\theta/2)/\lambda$ の関数として測定した(θ は散乱角)。

3 結果

3.1 粘弾性測定結果

ブロック共重合体/C14/hPI溶液に対する25°Cにおける粘弾性測定の結果をFig. 2に示す。(a)はSIジブロック共重合体系、(b)はSI₂Sトリブロック共重合体系の結果である。(a)における、SI : C14 : hPI = 2 : 8 : 0では、貯蔵弾性率G'は周波数に依存せず弾性的な挙動を示した。これはIブロック鎖濃度を一定に保とうとする浸透圧的要求によりSブロックの島が規則的に配列し、周りのIブロック鎖が変形により生じる応力を支えているためであると考えられる。しかし、選択性溶媒中のhPI含率が増加するにつれ、浸透圧的要求が弱まり、二段階の緩和を示し低周波数側で流動するようになった。これらの緩和については、速い緩和は星型高分子の緩和との類似性から個々のIブロック鎖の緩和に対応し、遅い緩和は歪みの印加によって異方的な分布となったSブロックの島が、拡散によって等方的な分布に回復する過程に対応すると報告されている⁷⁾。一方、(b)のSI₂S系においては、全ての系で平坦部が見られ、弾性的な挙動を示した。C14含率の減少と

hPI含率の増加により、 G' は一度大幅に低下し、再び上昇するという結果であり、選択性溶媒の組成により平衡弾性率は異なっていた。

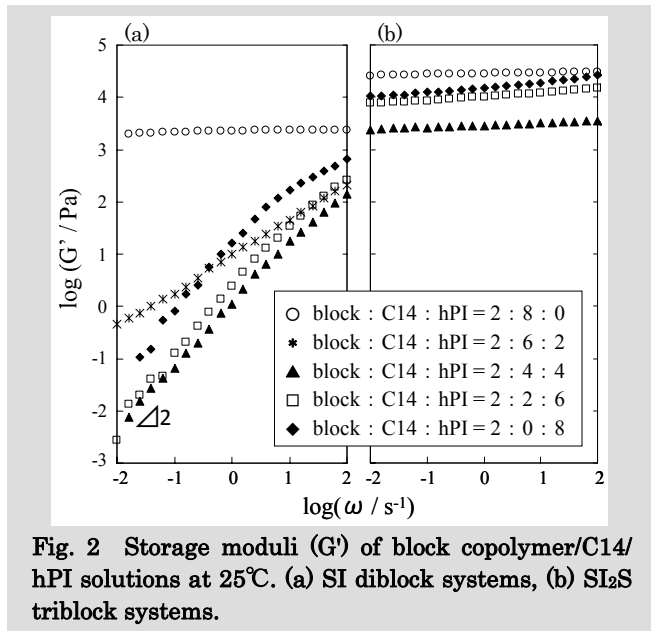


Fig. 2 Storage moduli (G') of block copolymer/C14/hPI solutions at 25°C. (a) SI diblock systems, (b) SI₂S triblock systems.

3.2 小角X線散乱測定結果

Fig. 3にブロック共重合体溶液のSAXS測定結果を示す。(a)はSIジブロック共重合体系、(b)はSI₂Sトリブロック共重合体系の結果である。(a)における、SI : C14 : hPI = 2 : 8 : 0では、一次ピークに対して $\sqrt{3}$ 倍の位置にピークが見られた。また、全てのサンプルの広角側には、孤立した1個のマイクロドメイン粒子からの散乱がブロードなピークとして見られた(\diamond)。得られた一次ピーク、粒子散乱ピークよりS体積分率を計算し⁸⁾、実際の体積分率と比較することにより、系は体心立方格子構造をとっていることが確かめられた。ただし、これらの散乱ピークはブロードであり、格子はかなり乱れていると考えられる。そして、選択性溶媒中のhPI含率の増加に伴って一次ピークがブロードになるとともに、 q ベクトル比 $\sqrt{3}$ のピークも弱くなり、最終的には消失した。これは格子がさらに乱れて、最終的にはSブロックの島がランダムに分散したためであると考えている。また、選択性溶媒中のhPI含率の増加に伴い、一次ピークや孤立粒子散乱ピークは低角側へわずかにシフトした。一次ピークの低角側へのシフトはSブロックの島の間隔の広がり、孤立粒子散乱ピークの低角側へのシフトはSブロックの島の径の増加を示しているものと考えられる。

(b)におけるSI₂S : C14 : hPI = 2 : 8 : 0では、ブロードな一次ピークと、 $\sqrt{3}$ の高次ピークがわずかに見られた。この系では浸透圧的要求に加えてブリッジ鎖による拘束も加えられるため、Sブロックの島の間隔に分布が生じ、一次ピークや高次ピークがブロードになったと考えている。一方で、選択

性溶媒中のhPI含率の増加に伴って一次ピークはシャープになり、わずかに広角側へシフトした。これはhPI含率の増加に伴う浸透圧的要求の弱まりによって、とりうる構造の分布がC14溶媒中に比べると少なくなり、Sブロックの島間隔の分布が狭くなったためと考えられる。

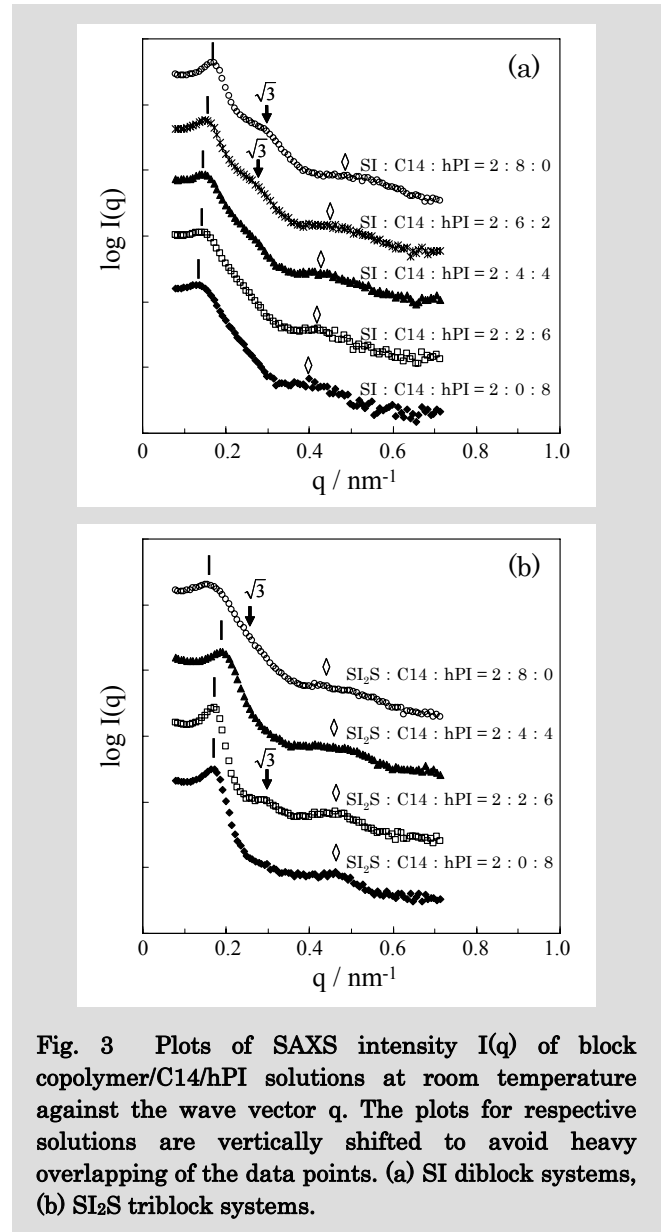


Fig. 3 Plots of SAXS intensity $I(q)$ of block copolymer/C14/hPI solutions at room temperature against the wave vector q . The plots for respective solutions are vertically shifted to avoid heavy overlapping of the data points. (a) SI diblock systems, (b) SI₂S triblock systems.

4 考察

4.1 SIジブロック共重合体溶液の弾性率

Fig. 2(a)のSI : C14 : hPI = 2 : 8 : 0においては、Sブロックの島をつなぐブリッジ鎖がないにもかかわらず、弾性的な挙動を示している。この弾性は浸透圧的拘束を受けているテイルブロック鎖によって支えられている。テイルブロック鎖がそれぞれ独立エントロピー単位として働いた場合の平衡弾性率 $G_{e,SI}$ は式(1)で表される⁹⁾。

$$G_{e,SI}^{\circ} = F\nu_I k_B T = 1.2 \times 10^4 \text{ Pa} \quad (1)$$

ここで $\nu_I (2.3 \times 10^{24} \text{ m}^{-3})$ はIブロック鎖の数密度、 k_B はボルツマン定数、 T は測定温度である。Fは $F = 1 + 2.5\nu_S + 14.1\nu_S^2$ で表される (ν_S はSの体積分率) ガラス状態であるSブロックの島のフィラー効果である¹⁰⁾。この値は実測値 ($2.3 \times 10^3 \text{ Pa}$) と比べて大きい。つまり、全体のIブロック鎖の中で、浸透圧的拘束を受けているテイルIブロック鎖は一部であり、その一部のIブロック鎖によって弾性が発現していると考えられる。

4.2 SI₂Sトリブロック共重合体溶液の弾性率

SI₂Sトリブロック共重合体溶液系においては、全てのサンプルで弾性的な挙動を示したが、選択性溶媒の種類や組成比によって平衡弾性率に違いが見られた。この系においては、浸透圧的な拘束を受けているループ鎖に加え、隣接するSブロックの島間をつなぐブリッジ鎖も平衡弾性率に寄与する。ブリッジ鎖の平衡弾性率に対する寄与を明らかにするため、誘電緩和測定によりループ/ブリッジ比を見積もることとした^{2) 3)}。以下では、その方法について述べる。

SI₂Sトリブロック共重合体の誘電損失 ϵ''_{SI_2S} はループ鎖とブリッジ鎖それぞれの ϵ'' の和で式(2)のように表される。

$$\epsilon''_{SI_2S} = \epsilon''_{loop} + \epsilon''_{bridge} \quad (2)$$

一方、SIジブロック共重合体においては、Iブロック鎖の片端がガラス状のSブロックの島に固定されたテイル鎖のみが存在する。誘電損失 ϵ''_{SI} は式(3)のように表される。

$$\epsilon''_{SI} = \epsilon''_{tail} \quad (3)$$

ブリッジ鎖の寄与が少ない低周波数領域において、ループ鎖とテイル鎖が類似した誘電緩和挙動を示すと仮定すると式(4)が成り立つ。

$$\epsilon''_{SI_2S} \cong \phi_{loop} \times \epsilon''_{SI} \quad \text{at low } \omega \quad (4)$$

これにより、 ϕ_{loop} を求めることが可能となる。

SIジブロック共重合体/C14/hPI溶液の25℃における誘電緩和測定結果をFig. 4(a)、SI₂Sトリブロック共重合体/C14/hPI溶液の誘電緩和測定結果をFig. 4(b)に示す。今回の系では、Iブロック鎖由来の緩和が選択性溶媒であるhPIの緩和の裾に重なっていたため、hPIの寄与を差し引いた結果も示す。

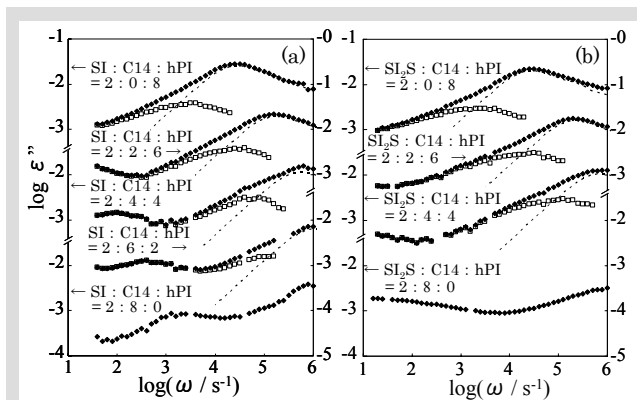


Fig. 4 Dielectric loss of the block copolymer/C14/hPI solutions at 25℃ (filled symbols). The dielectric loss of the block copolymer (unfilled symbols) was evaluated by subtracting hPI contribution (dotted curves). (a) SI diblock systems, (b) SI₂S triblock systems.

SIジブロック系、SI₂Sトリブロック系両方ともに、選択性溶媒中のC14含率の増加により、hPI由来ピークは強度を低下させながら高周波数側にシフトした。また、Iブロック鎖由来の緩和も同様に、選択性溶媒中のC14含率の増加により、ピークは高周波数側へシフトした。ピーク強度の低下は誘電活性なhPI成分の減少によるものであり、ピークの高周波数側へのシフトは、Iブロック鎖やhPIがC14により可塑化され、運動が加速されたためと考えられる。

しかし、hPI溶媒系においては低周波数側でそれぞれの曲線が重ならず、ループ/ブリッジ比を求めることはできなかった。この理由としてSI₂Sトリブロック共重合体系においては、低周波数側にIブロック鎖由来の異なる緩和モードが存在し、それらが近接している可能性が考えられる。hPI溶媒系でループ/ブリッジ比が求められなかったため、hPIの代わりに構造が類似で、誘電不活性なポリマーであるホモポリブタジエン (hPB) をhPIと同じ溶解性を持つと仮定して用い、ブロック共重合体/C14/hPB溶液からループ/ブリッジ比を見積もることとした。

hPB溶媒系での誘電緩和測定結果をFig. 5に示す。hPB溶媒系では異なるピークの近接もなく、Iブロック鎖の緩和を得ることが出来た。そして、それぞれ組成比ごとにFig. 6のように重ね合わせをおこない、ループ/ブリッジ比を求めた。(a) block : C14 : hPB = 2.1 : 0 : 7.9においては $\phi_{loop} = 0.70$ のとき、点線のように ϵ''_{SI_2S} と重ね合わせることができた。よって、この系では70%のループ鎖と30%のブリッジ鎖が存在していると求めた。高周波数側 ($\log \omega > 4$) で ϵ''_{SI_2S} が $\phi \epsilon''_{SI}$ と重ならないのは、ブリッジ鎖の緩和がこの部分に現れているためと考えられる。同様に (b) block : C14 : hPB = 2.07 : 2.07 : 5.86においても $\phi_{loop} = 0.72$ より、28%のブリッジ鎖が存在していると求めた。そして、(c) block : C14 : hPB

=2.05 : 4.09 : 3.86においては $\phi_{loop}=0.8$ より、20%のブリッジ鎖が存在していると求まった。この系では他の系に比べてブリッジ鎖の割合が少なく、ループ鎖の割合が多いという結果であった。

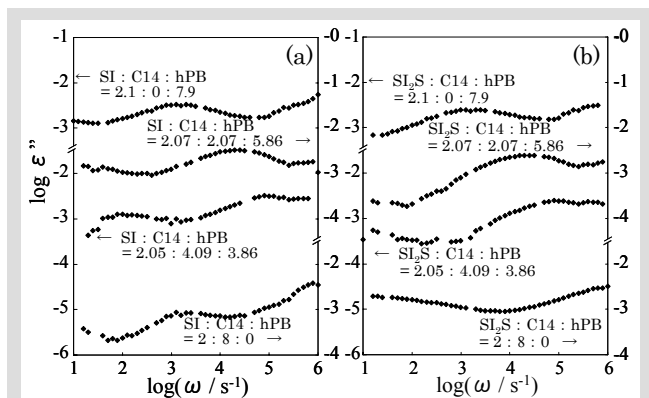


Fig. 5 Dielectric loss of the block copolymer/C14/hPB solutions at 25°C. The solvents, C14 and hPB, have no detectable loss at the ω examined. (a) SI diblock systems, (b) SI₂S triblock systems.

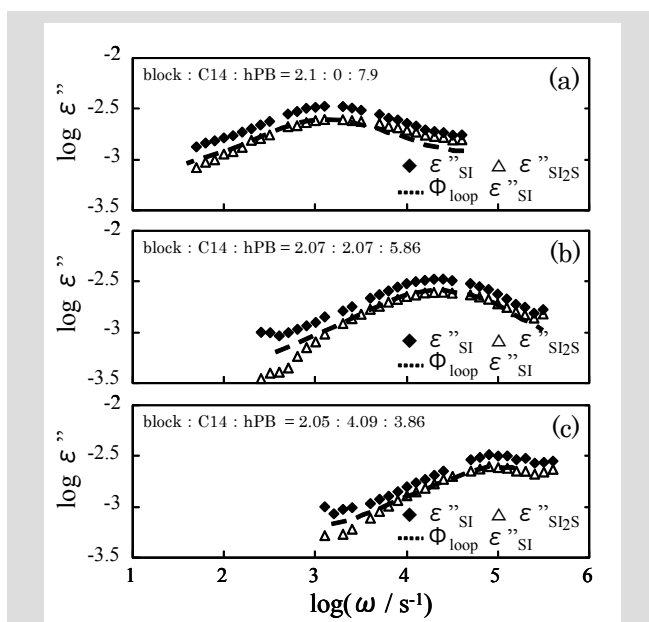


Fig. 6 The estimation of loop/bridge ratio of the SI₂S/C14/hPB solutions having various C14/hPB compositions at 25°C. The dotted curves indicate the ϵ''_{SI} data multiplied by a factor ϕ_{loop} (loop fraction of SI₂S).

求めたブリッジ鎖の割合と選択性溶媒中のhPIの割合をプロットしたものをFig. 7に示す。今回、SI₂S/C14系では高周波数領域の測定上限に達しており、ループ/ブリッジ比を求めることができなかつたため、渡辺らの結果³⁾を引用している。この結果も含めて、選択性溶媒組成の違いによるブリッジ鎖の割合を見ると、選択性溶媒中のhPI含率の増加、あるいはC14含率の減少によってブリッジ鎖が多くなる傾向が見られた。

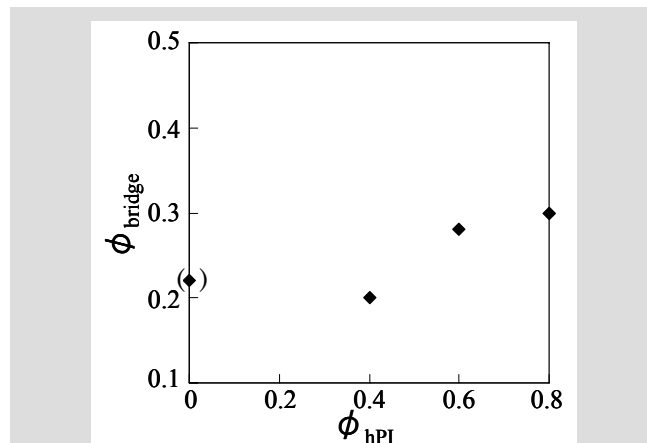


Fig. 7 Plots of the bridge fraction ϕ_{bridge} in the SI₂S/C14/hPB solutions against the composition ratio of hPI ϕ_{hPI} in selective solvents. (◆) is a bridge fraction of SI₂S ($10^{-3}M = 7.2 \cdot 17.9 \cdot 17.9 \cdot 7.2$)/C14 solution at 5°C⁹⁾.

Fig. 2(b)のSI₂Sトリブロック系の粘弾性挙動においては、選択性溶媒中のhPI含率の増加によって、 G' は一度低下した後上昇する傾向が見られた。 G' にはからみ合いによる寄与も考えられたため、バルクhPIのからみ合い分子量 Me° (5×10^3)と、I₂ブロック鎖の体積分率 ϕ_{Iblock} よりからみ合い分子量 Me を求めた。その結果、 $Me = Me^{\circ} / \phi_{Iblock}$ より、 Me は45000~52000と求まった。これらはI₂ブロックの分子量46000よりも大きい。つまり今回の系では、Iブロック鎖同士のからみ合いの効果は考慮しなくてよく、網目構造の網の大きさはI₂ブロック鎖の分子量とほぼ同じであると考えられる。網目構造を考えた場合、架橋点間の分子量はI₂ブロックの分子量46000であり、そこから平衡弾性率は式(5)により計算できる。

$$G_e = \frac{\rho \phi_{I,bridge} RT}{M_c} \quad (5)$$

ここで、 ρ はIブロック鎖の密度、 $\phi_{I,bridge}$ はIブロック鎖のうちブリッジ鎖を形成している割合、 R は気体定数、 T は温度、 M_c は架橋点間分子量(I₂ブロック分子量: 46000)である。結果、各サンプルにおいて G_e は1000~1600Pa程度と求まった。これに加え、4.1と同様にガラス状態のSブロックの島のフィルター効果を含めると¹⁰⁾、 G_{e,SI_2S} は1300~2100Paと求まった。これらはFig. 2(b)の実際の測定結果よりも明らかに低い。これは20%~30%のブリッジブロック鎖のネットワーク形成による寄与に加え、残り70%~80%のループIブロック鎖が粘弾性挙動に大きく寄与しているためと考えられる。特にループIブロック鎖同士が絡まったノットループ鎖など、拘束を受けたループIブロック鎖が弾性に対して無視できない影響を与えているのではないかと考えられる。

5 結 論

ブロック共重合体が選択性溶媒中で形成する高次構造と、それに由来する粘弾性挙動との関連を明らかにすることを目的として、スチレンとイソプレンからなるブロック共重合体のイソプレン選択性溶媒溶液の構造とそれに由来する力学的挙動について研究した。動的粘弾性測定の結果、SI/C14溶液においては、浸透圧効果によりSブロックの島が格子上に配列し弾性的な挙動を示したが、選択性溶媒中のホモポリマー含率の増加に伴い、系の弾性は弱くなり、粘弾性流体の挙動を示した。これらは格子構造の崩壊により、Sブロックの島がランダムに分散したためであることがSAXS測定により確かめられた。

一方で、SI₂Sトリブロック共重合体系においてはhPIを多く含んだ系においてもG'は平坦部を示し、弾性的な挙動を示した。しかしながら溶媒組成により、それらの弾性率は大きく異なっていた。そこで、弾性に寄与すると考えられるブリッジ鎖の割合をhPB選択性溶媒系で見積もった結果、約20～30%のブリッジ鎖が存在すると見積もられた。しかしながら、ブリッジ鎖やSブロックの寄与のみでは粘弾性挙動の違いを説明できず、拘束を受けたループ鎖も弾性に寄与している可能性が示された。

6 謝 辞

本研究は京都大学化学研究所複合基盤化学研究系分子レオロジー研究領域への留学中におこなったものです。研究を進めるにあたりご指導頂きました渡辺宏教授、増淵雄一准教授、松宮由実助教に感謝の意を表します。また、小角X線散乱測定にあたりご指導頂きました京都大学化学研究所複合基盤化学研究系高分子物質科学研究領域の西田幸次准教授にも感謝の意を表します。

また、留学に際しては社内外の多くの方々のご協力を頂いたこと、ここに感謝の意を表します。

引用文献

- 1) F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *Annu. Rev. Chem. Phys.* **41**, 525 (1990).
- 2) H. Watanabe, T. Sato, K. Osaki, M.-L. Yao, A. Yamagishi, *Macromolecules*, **30**, 5877 (1997).
- 3) H. Watanabe, T. Sato, K. Osaki, *Macromolecules*, **33**, 2545 (2000).
- 4) H. Watanabe, T. Kotaka, T. Hashimoto, M. Shibayama, H. Kawai, *J. Rheol.* **26**, 153 (1982).
- 5) H. Watanabe, T. Kotaka, *Macromolecules*, **16**, 769 (1983).

- 6) H. Watanabe, T. Sato, K. Osaki, *Macromolecules*, **29**, 104 (1996).
- 7) T. Sato, H. Watanabe, K. Osaki, *Macromolecules*, **29**, 3881 (1996).
- 8) M. Shibayama, T. Hashimoto, M. Kawai, *Macromolecules*, **16**, 16 (1983).
- 9) H. Watanabe, Y. Matsumiya, T. Sawada, T. Iwamoto, *Macromolecules*, **40**, 6885 (2007).
- 10) E. J. Guth, *Appl. Phys.*, **16**, 20 (1945).