

第7節 エポキシ樹脂の構造制御による 熱的・力学的特性の向上と高熱伝導化

はじめに

エポキシ樹脂は代表的なネットワークポリマーの一つとして知られており、重合反応によって形成されるネットワークの構造が、硬化物性に非常に大きな影響を及ぼす¹⁻³⁾。開発当初は、接着剤や塗料などとしての利用が多かったが、近年では電子部品関連用途において用いられることが非常に多くなってきた。これらの分野では、要求性能が多様化しており、様々な物性の向上についての取り組みがなされている。

これまで行われてきた研究では、エポキシ樹脂の物性を直接的に改善する手法ではなく、主に既存樹脂の変性によって欠点を補うことに重点が置かれてきたように思われる。しかしながら、これらの手法では抜本的な解決は達成されないため、エポキシ樹脂の構造から見直すという取り組みが必要であると考えられる。すなわち、ネットワークの立体構造自体を精密にコントロールするという考え方である。これによって、ネットワークポリマーのさらなる高性能化やこれまでは見られなかった新しい機能の発現が期待できると考えられる。

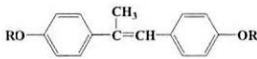

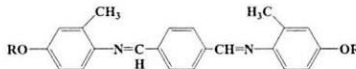
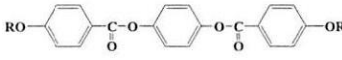
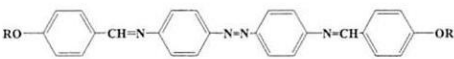
このような試みの一つとして、液晶性エポキシ樹脂を用いたネットワークの配列制御に関する研究が行われている。液晶性エポキシ樹脂はそれ自身が規則的に配列するという性質を有しており、これを用いることでネットワークの構造制御が可能であり⁴⁻⁷⁾、得られるポリマーが優れた熱的・力学的特性を示すことが報告されている。

このような研究の中で、近年新たな機能として注目されているのが熱伝導性である。封止材などに用いられる際には、機器内部から発生する熱を効率的に逃すことは機器の高性能化や信頼性を保証する上で非常に重要である。しかしながら、金属などの自由電子による熱伝導と異なり、高分子の様な固体内においてはフォノン（音子）による熱の伝わりが支配的であるため、このフォノンの伝わりを阻害しない構造を形成することが重要であるとされている⁸⁾。フォノンの散乱は主に非晶部分や内部欠陥などで生じるため、結晶に近い構造を持たせることでこの散乱を抑制できるものと考えられる。本節では、液晶性を利用したネットワークポリマーの構造制御による、エポキシ樹脂硬化系の熱的・力学的特性の向上と高熱伝導化についての報告を紹介することとする。

1. 構造制御に用いられるメソゲン基と液晶性エポキシ樹脂の特徴

液晶を形成する最小の化学構造単位はメソゲン基であり、分子内にこの構造を持つものをメソゲン骨格エポキシ樹脂という。また、特にモノマー状態で液晶領域を示すものを液晶性エポキシ樹脂と区別している(表1)⁹⁻¹⁴⁾。骨格構造にもよるが、表中に示す融点・透明点の間でメソゲン基が配列した構造、例えばスメクチック液晶(S)、ネマチック液晶(N)などの中間相を示す。これは共役構造を持ち、立体的には平板状であるメソゲン基同士が、 $\pi-\pi$ スタッキングすることによって生じる規則構造であると考えられている(図1)。また、これらの液晶性エポキシ樹脂はモノマー状態だけでなく硬化物としても様々な相形態を取り得ることが知られており、硬化

表1 液晶性エポキシ樹脂の構造と転移温度

エポキシ樹脂の構造	転移点(°C)
	C 77 N 108 I
	C 195 S 205 N 215 I
	C 169 N 212 I
	C 181 N 229 I
	C 219 N

R: $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2-$ C: 結晶, S: スメクチック相, N: ネマチック相, I: 等方相

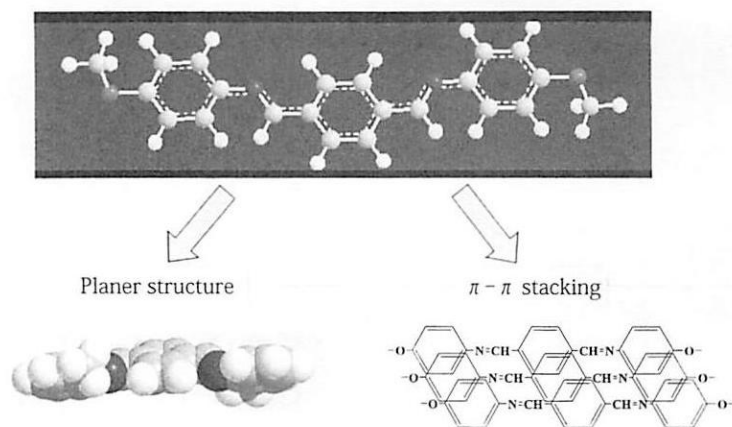


図1 液晶性エポキシ樹脂の立体構造と $\pi-\pi$ スタッキング

条件が相構造を大きく左右する。一例として、図2にスチルベン型エポキシ樹脂の硬化温度を変化させたときの、硬化時間に伴う相構造の変化を示す¹⁴⁾。70-90℃の比較的低い温度で硬化を行った系では、硬化初期段階からスメクチック液晶を示すのに対して、90℃-150℃の温度では反応初期段階でエポキシモノマーと硬化剤が熔融し一旦は等方相となった後、反応時間の経過に伴ってネマチック液晶が出現する。これ以上の高い硬化温度においては反応初期から反応終了まで等方相を保持する。このように硬化反応時の温度条件を変えることによって、メソゲン基がランダムに存在する等方性硬化物や局所的にメソゲン基が配列したポリドメイン液晶相（ネマチック、スメクチック）硬化物など、三次元ネットワークの配列を制御できることが液晶性エポキシ樹脂の特徴であると言える。さらには外場（電場・磁場）やラビング処理を用いてのモノドメイン液晶硬化物の調製など、マクロスコピックな配列をも制御できる。

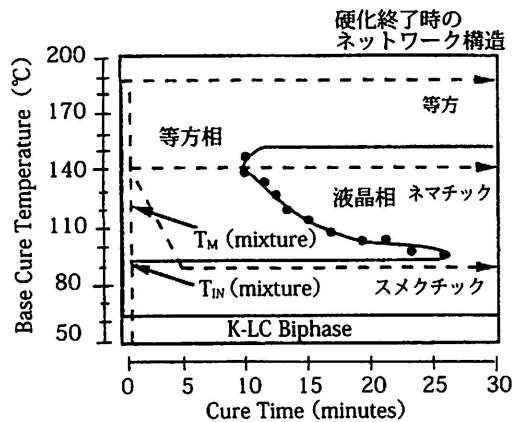


図2 スチルベン型液晶性エポキシ樹脂の TTT 図 (Time-Temperature-Transformation)

2. 局所的な配列構造を持つポリドメイン硬化物の特性

筆者らは、テレフタリリデン型エポキシ樹脂 (DGETAM) を等方及び液晶相で硬化させ、硬化物中の配列性が強靱性に及ぼす影響について検討した¹⁵⁻¹⁶⁾。図3に硬化過程における偏光顕微鏡写真を示す。190℃硬化系では等方相として硬化が完了するが、165℃硬化系では硬化の初期のみが等方的であり、反応進行に伴う分子量の増大によってメソゲン基同士の $\pi-\pi$ スタッキングによる効果が生じるため、ポリドメイン液晶として硬化物が得られる。図4にこれら硬化物の模式図を示す。190℃硬化系では、メソゲン基は含まれるがランダムな等方相となり、165℃硬化系では局所的にメソゲン基が配列したポリドメイン液晶となる。XRD や IR 二色性による評価から、ドメイン内部の液晶配列はネマチック相であり、ドメイン径は約 40 ~ 60 μm と確認された。

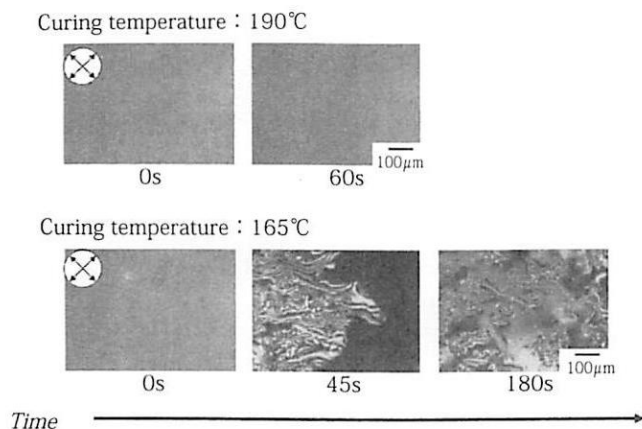


図3 硬化反応過程の偏光顕微鏡観察

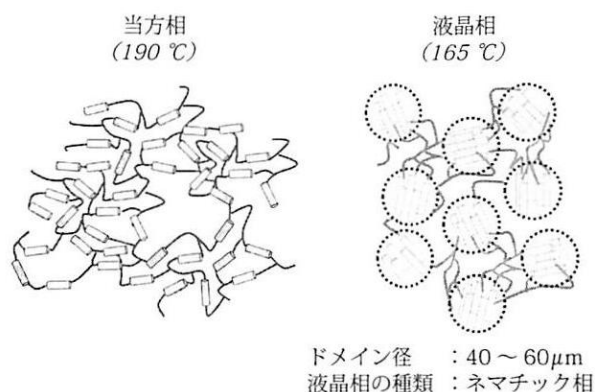


図4 各硬化温度で形成されたネットワーク構造の模式図

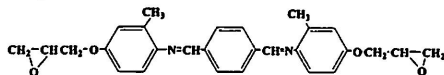
これら硬化物の破壊靱性を評価したところ、等方性硬化物に比べて、ポリドメイン液晶相硬化物の方が大きな破壊靱性値を示しており、ミクロな配列構造を持つ液晶相硬化物が優れた強靱性を持つことが分かる(表2)。得られた硬化物の破断面を電子顕微鏡で観察したところ、液晶相系で塑性変形領域がより広がっていることが確認された。又、破壊前後の亀裂先端部での偏光顕微 IR マッピング測定から、破壊過程で亀裂先端のメソゲン基が再配向しており、特に液晶相系でその領域が広がっていることが明らかとなった。このことから、亀裂進展時において液晶相系は非常に大きな変形・配向を伴って破壊するために、破壊時に要する力学エネルギーが増加し、強靱性が大幅に向上したものと推察される。メソゲン基を有するエポキシ樹脂においては応力負荷下でのメソゲン基同士のスリップにより、塑性変形しやすいと考えられるが、特に液晶相系ではこの効果が大きいために高強靱化したものと考えている。この高強靱化についての報告は、Ober¹²や Carfagna¹⁷など多数知られているが、強靱化機構についての統一的な見解は得られていない。

表 2 配列構造の異なるエポキシ樹脂硬化物の強靱性

Epoxy resin / Curing agent (相形態)	破壊靱性値 J _{IC} (KN/m)
DGEBA / DDM	0.27 ± 0.01
DGETAM / DDM (等方相・190℃硬化)	0.55 ± 0.19
DGETAM / DDM (ポリドメイン液晶相・165℃硬化)	1.29 ± 0.08

* sample shape : 6.0 × 40 × 3.0 mm

Epoxy resin (DGETAM)



一方、硬化温度を多段階で変化させることによって、メソゲンの配列領域であるドメインの大きさや液晶相形態を制御することもできる¹⁸⁾。図5に各硬化物のドメイン径・相形態と破壊靱性の関係を示す。等方性硬化物（ドメイン径を0 μ mとして表記）と比較すると、ドメイン径の拡大に伴う破壊靱性値の向上が認められ、最大で10倍もの改善が達成された。また、この改善効果はドメイン内の配列性が向上するのに伴って、すなわち内部の液晶配列がネマチック相からスメクチック相に変化することによっても、大きく改善されることが明らかとなった。

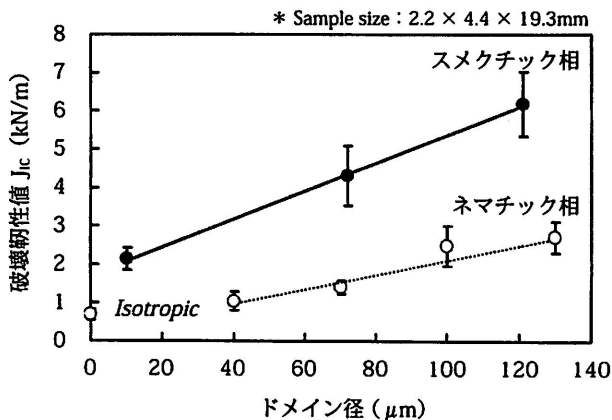
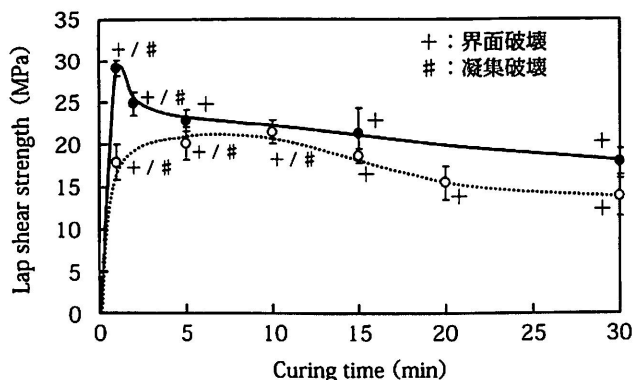


図5 ポリドメイン硬化物のドメイン径の増大に伴う破壊靱性変化

次に、このように優れた強靱性を有する硬化物の接着特性についての検討を行った¹⁹⁾。図6にテレフタリリデン型エポキシ樹脂の硬化時間に伴う引っ張り剪断強度の変化を示す。両系共に硬化初期段階において、その強度は極大値を示すが、硬化時間の経過に伴いその値は減少傾向を示した。これは硬化過程で発生する内部応力に起因するものと考えられる。また全硬化過程において、剪断強度は等方相硬化系が液晶相系に比べて高い強度を示しているが、最終硬化状態



(●) 等方相硬化, (○) ポリドメイン液晶相硬化 (ネマチック)

図6 テレフタリリデン型エポキシ樹脂硬化物の引っ張り剪断強度

においてはその破壊形態は両者共に界面破壊となった。接着剤層の変形率は液晶相系の方が大きいことから、等方相及び液晶相系の最終硬化物の界面特性に違いがあると推測し、破断後の接着界面の表面自由エネルギーについて検討した。その結果、等方相系は液晶相系に比べて、表面自由エネルギーの極性力成分 γ^p 及び分散力成分 γ^d が被着体のそれぞれの値に近くなっており (表3)、これらから算出された接着仕事 W_a は等方相系で大きな値を示すことが分かった。さらに ESCA を用いて接着剤層界面の分析を行ったところ、等方相系に比べて液晶相系の界面に存在する水酸基量がより少なくなっていることが確認された。これは硬化反応時に液晶相を形成することによって、メソゲン基に隣接したエポキシ基の開環時に生じる水酸基が界面へと拡散するのを抑制したためであると考えられる。このように、同じ液晶性エポキシモノマーを用いて接着したにもかかわらず、その相形態によって界面特性が大きく変化することが明らかとなった。一方、Ambrogio ら²⁰⁻²¹⁾ はスチルベン型液晶性エポキシ樹脂の末端をビニルエステル化して得られたモノマーを用いて接着性を検討し、液晶相系がビスフェノール A 型ビニルエステル樹脂の等方相系に比べ 20 倍程度の非常に高い接着強度を示すことを報告している (表4)。その破断面は液晶系がより粗い形状を示し、大きな変形を伴っていることが強度増加の要因と考えられている。なお、この硬化系では被着体のエッチング処理により界面の接着性が良好であるため、接着剤層の凝集破壊が生じており、このような破壊形態においては強靱性の高い接着剤の導入が有効であることを示していると思われる。

表3 テレフタリリデン型エポキシ樹脂硬化物の表面自由エネルギー

	γ_s^d (mJ/m^2)	γ_s^p (mJ/m^2)	γ_{total} (mJ/m^2)	W_a (mJ/m^2)
被着体	33.3	23.9	57.2	—
等方相	34.5	8.6	43.1	96.5
液晶相 (ネマチック)	41.8	1.8	43.6	87.7

表4 ビニルエステル型樹脂の接着強度

Nature of resin	Sample	T _g (°C)	E (GPa)	Max strain (ΔL/L ₀)	Max stress (MPa)	Single lap shear strength (MPa)
LC	md3a2	62	2.5	1.977	3.957	4.164
ISO	nep3a2	47	1.2	0.728	0.905	0.216

また、熱的性質に関する報告も数多くあり、剛直構造であるメソゲン基の導入によって、耐熱性が改善されることも報告されている。先のテレフタリリデン硬化系においても、同様の現象が確認されており、耐熱性と強靱性の両立が可能な樹脂系であると言える。

ここまで紹介してきたエポキシ樹脂は、主に主鎖骨格中に一つのメソゲン基のみが導入されたモノメソゲン型エポキシ樹脂であるが、二つのメソゲン基を含むツインメソゲン型エポキシ樹脂も知られている。すなわち、二つのメソゲン基を柔軟なスペーサーを介して結合させたエポキシ樹脂のことである。スペーサーの導入によって結晶性が低下するため、融点の低下に効果的であるとともに、メソゲン基の可動性が向上することで脆性の改善に大きく役立つ。特にスペーサー長の選択は、融点の低下に非常に重要であるが、メチレン鎖をスペーサーとしたときは Even-Odd 効果を示すことが知られている²²⁾。メチレン鎖数が奇数の時には結晶性が低下するが、偶数の時には高結晶性となり融点が非常に高くなる(図7)。これは、二つのメソゲン基の立体配置がスペーサー数に影響されるためである。この他に導入されるスペーサーとしては、グリコール鎖・シロキサン鎖などの柔軟鎖が挙げられるが、スペーサーの可動性が大きすぎると、逆にメソゲン基の配列に対する阻害効果が大きくなるとともに、硬化物中のスペーサー濃度の増加による T_g 低下の問題などが生じるため、目的の特性に対する最適化が必要である。

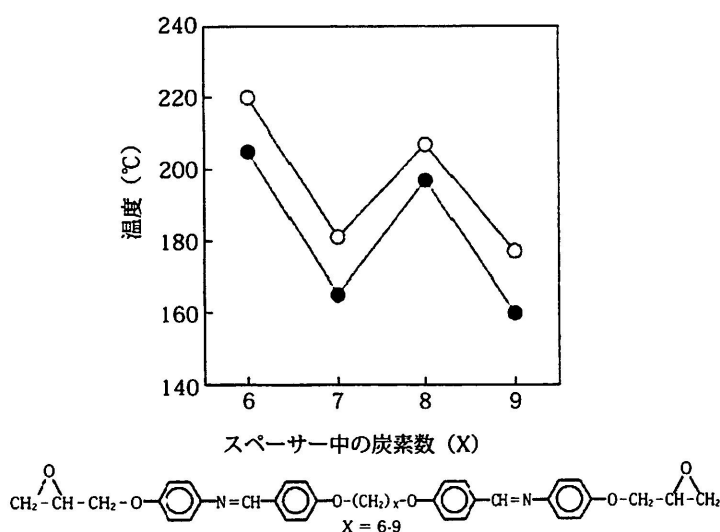


図7 ツインメソゲン型エポキシ樹脂の融点 (●)・透明点 (○)

筆者らは、メチレン鎖を導入したシッフ塩系のツインメソゲン型エポキシ樹脂を同様のメチレン鎖を導入した芳香族アミンで架橋した硬化物を調製した²³⁾。引張試験における応力-歪み曲線から、この系が大きな塑性変形を示すことがわかる(図8)。この際の配向度をX線回折測定により評価したところ、変形の増大に伴って配向度が大きく向上した。スペーサーの導入によって、メソゲン基の潜在的な塑性変形能力が顕在化したためであると考えられる。また、系は剛直で高耐熱性のメソゲン基を含んでいるために、100℃程度のT_gを維持しておりスペーサーを導入しても大幅な耐熱性の低下は示さなかった。T_gを大幅に低下させることなく、メソゲン基による大きな変形能力を付与できることが、ツインメソゲン型エポキシ樹脂のもう一つの長所であると言える。

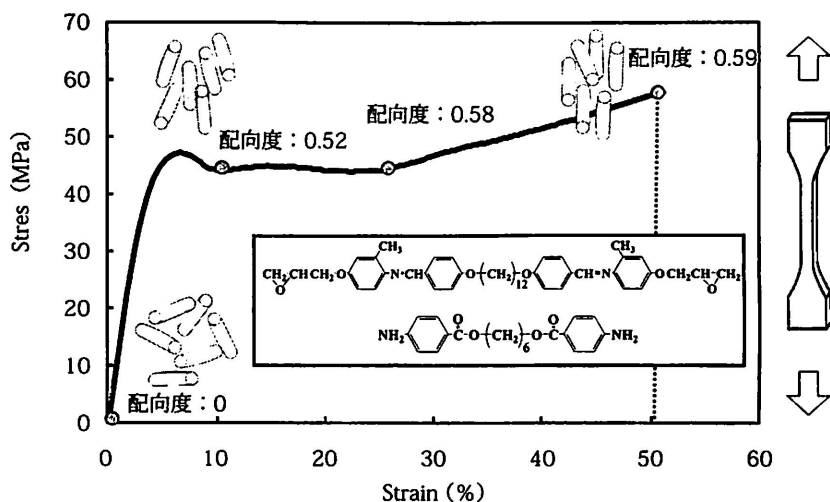


図8 ツインメソゲン型エポキシ樹脂 (DGE12MA) 硬化物の応力-歪み曲線と配向度

また、赤塚ら²⁴⁾はエステル型ツインメソゲンエポキシ樹脂がスメクチック相を有するドメインを形成することに着目し、この硬化系が汎用エポキシ系に比べて非常に高い熱伝導率を示すことを報告した。配列構造を有するドメインを形成させることによって、フォノン伝導が効率的に生じたことに起因するものと考えられる。

3. マクロオーダーの配列構造を持つネットワークポリマーの特性

従来の汎用エポキシ樹脂では実現できなかったネットワーク配列のコントロールは、先に述べたようなマイクロなものだけでなく、マクロなものについても研究が行われている。すなわち、特定方向に配列させたネットワークポリマーを得ようとするものであり、電場や磁場中、さらにはラビング法などを利用して硬化させることによってそのような構造を形成させる試みがいくつ

か報告されている²⁵⁻³⁰⁾。Benicewiczら²⁵⁾は、スチルベン型の液晶性エポキシ樹脂モノマーを硬化する際の磁場の強度を変化させることで、配向度の異なるネットワークが形成されることを報告した。また、12T以上の磁場強度を与えることでこの配向度は0.8もの非常に大きな値を示し、秩序性の高いネットワーク構造を有した硬化物が得られることを明らかにした。さらにこの硬化物の配向度が大きくなるのにしたがって、磁場方向の弾性率が急激に増加することを示した(図9)。磁場に沿ってメソゲン基の長軸方向(共有結合方向)が配列したため高い弾性率を示したものと考えられている。

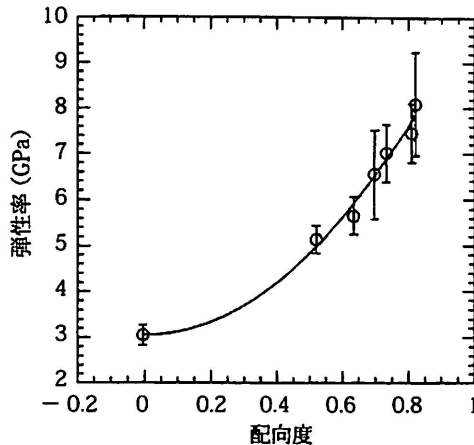


図9 配向度と弾性率の関係

筆者らもまた、液晶性エポキシ樹脂を電場や磁場で硬化反応させることにより高度に配列したネットワークポリマーを調製してきた。ラビング処理済みの透明電極間に液晶性エポキシ樹脂モノマーを封入したセルを調製し、電場印加条件下で観察した結果を図10に示す²⁹⁾。電場を印可していない系では、ラビング処理しているにも関わらずポリドメイン構造が観察されたが、電圧を2Vとした系でも複屈折パターンはほぼ変化しなかった。これに対して、電圧を9Vまで増加させると、明るい線が等間隔に並んだ縞状模様のウィリアムズドメイン構造を示した。さらに電圧を高く(27V)すると、この縞状模様が乱れて非定常状態となり、いわゆる動的散乱モードとなることが確認された。このことから、印加電圧は低すぎても高すぎても配列性の高い状態を保持したまま硬化できないものと考えられ、9Vの条件で硬化物を調製した。得られたネットワークのWAXDパターンを図11に示す。電場を印加していない系においては、デバイ環が均一な円を形成しており硬化物がマクロに等方性であることが分かる。これに対して、電場印加系においては、輝点が局所に集約していることから異方性を持った硬化物が調製されていることが分かる。このことから、電場下で硬化反応を行うことでネットワークを特定方向に配列させた硬化物が調製可能であることが分かった。

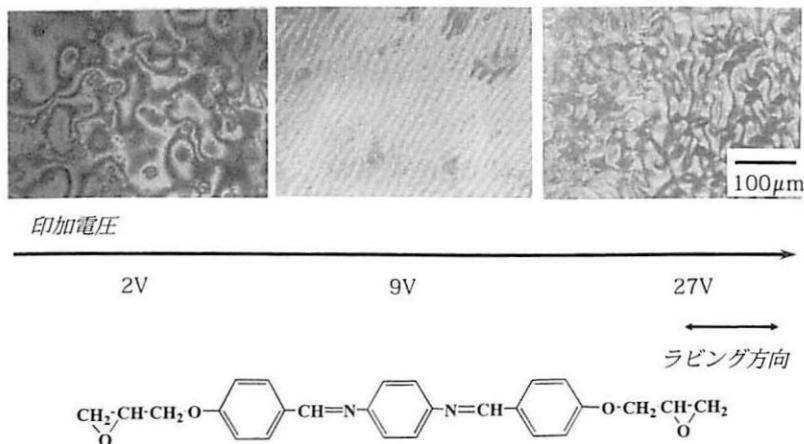


図 10 印加電圧の増加に伴う液晶性エポキシ樹脂モノマーの複屈折パターン変化

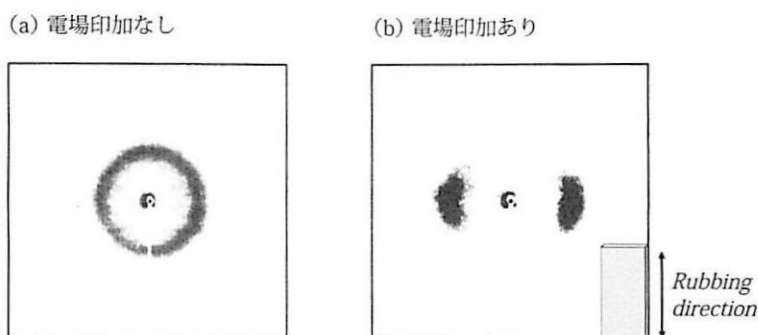


図 11 硬化反応時の電場印加の有無による WAXD パターンの違い

また、筆者らは 10T の磁場中で硬化させることで、メソゲン基長軸が磁場方向にマクロに配列したスメクチック液晶の異方性ネットワークを形成できることを報告している^{11,27)}。ネットワークの秩序性を示す配向度は約 0.7 の値となり、非常に高い配列性を有したネットワーク構造であることが分かった (図 12)。この磁場配向硬化物はメソゲン基が磁場方向に配列した構造となっているが、これはメソゲン基に含まれる芳香環の異方性磁化率に起因する現象である。さらに、この硬化物はメソゲン基の配列方向に対して、 $0.89 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ もの高い熱伝導率を示す (表 5)¹¹⁾。これは、一方向に配列させたネットワークの共有結合に沿って熱エネルギーを途中で損失することなく伝えようとする試みである。しかしながら、配列に対して直交方向では $0.32 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ となる。このように大きな異方性は生じるものの、ポリドメイン硬化系の $0.43 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ に比べると大幅に高い熱伝導率を付与することが可能である。一般に、高分子材料の熱伝導率が $0.2 \sim 0.7 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ ³¹⁾ と言われていることを考慮すれば、これらは非常に優れた熱伝導特性を有していると言える。

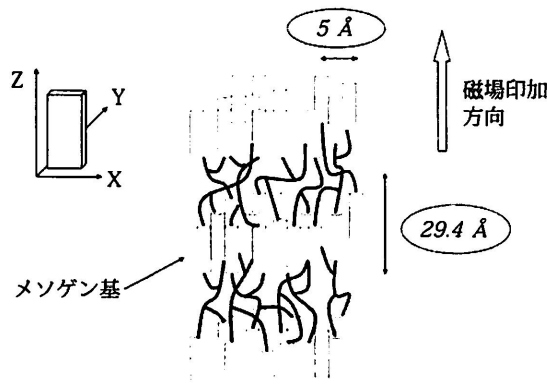


図 12 磁場印加条件下で硬化させたネットワークの模式図

表 5 ポリドメイン及びモノドメイン硬化物の熱伝導性

	ポリドメイン	モノドメイン	
		//	⊥
熱拡散率 ($\times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$)	256	545	193
密度 (g/cm^3)	1.26	1.26 ¹⁾	1.26 ¹⁾
比熱 ($\text{J}/\text{g} \cdot \text{K}$)	1.34	1.29	1.30
熱伝導率 ($\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$)	0.43	0.89	0.32

1) バルク硬化物から測定

しかしながら、10T という強力な磁場での硬化には実用性の面で大きな問題点が残るため、より低磁場中での硬化について検討した。その結果、図 13 に示すように約 0.7T 以上の磁場下において硬化反応を行うことで、10T 硬化系とほぼ同程度の配向度を示すネットワークポリマーが得られることが確認された。これに伴って、硬化物の熱伝導率も改善できることが見出された。

これらのことから、エポキシ樹脂のように電気絶縁性でありながら、熱伝導性にも優れた高機

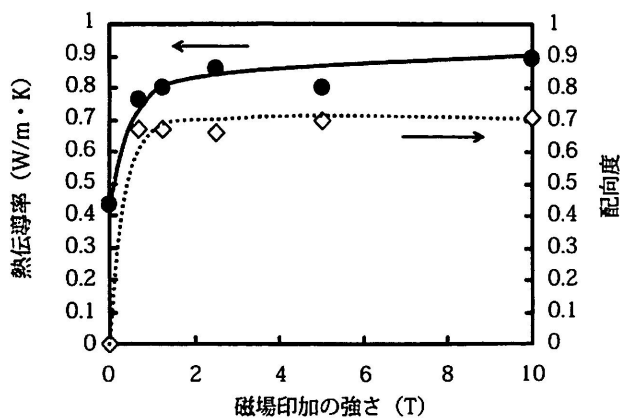




図 13 磁場印加条件の変化に伴う硬化物の熱伝導率と配向度

能材料の開発が達成されたと言える。

また、力学的特性に関して、破壊靱性試験による検討を行った。表6に小型三点曲げ試験片を用いた破壊靱性試験の結果を示す。磁場配向硬化物においては、亀裂の進展面が配列したネットワークに対して直交である場合（Z方向配向）では、その強靱性の値は無磁場硬化系の約2倍、汎用エポキシと比較すると14倍程度にまで増加した。これは、配列した分子鎖によって亀裂の進展が大きく阻害されているためと考えられる。これに対して、亀裂の進展面がネットワークと平行になっている場合（X方向配向）では、強靱性はそれほど大きく改善されない。先の局所配列を持つポリドメイン系の強靱化には応力負荷下でのメソゲン基を含むネットワークの再配列が大きく関与しているものと考えられるが、これらの系では外場によるネットワークの配列によって、系内に存在する欠陥が減少したことによって強靱化が達成されているものと考えられる。このような強靱化機構の違いは応力負荷速度を変化させたときの靱性変化によっても確認できる³⁰⁾ (図14)。ポリドメイン系では負荷速度の増大に伴い強靱性は急激に低下したが、モノドメイン系では靱性値の変化は観察されない。先に述べた機構の違いにより、再配向に要する時間的余裕を持たない負荷速度ではポリドメイン系の靱性が低下するものと考えられる。このように、ネットワークの配列方向に対してどのように亀裂が進展するかによって、破壊強靱性は非常に大きく影響される。

表6 磁場硬化した液晶性エポキシ樹脂 (DGETAM) 硬化物の強靱性

	磁場印加方向	弾塑性破壊靱性値 J_{Ic} (KN/m)
DGEBA/DDE	—	0.85 ± 0.04
DGETAM/DDE ポリドメイン液晶相	—	4.29 ± 0.62
DGETAM/DDE モノドメイン	X方向配向 	4.86 ± 0.59
	Z方向配向 	8.61 ± 0.80

*試験片形状：4.4 × 40 × 2.2mm

*応力負荷速度：0.5 mm/min

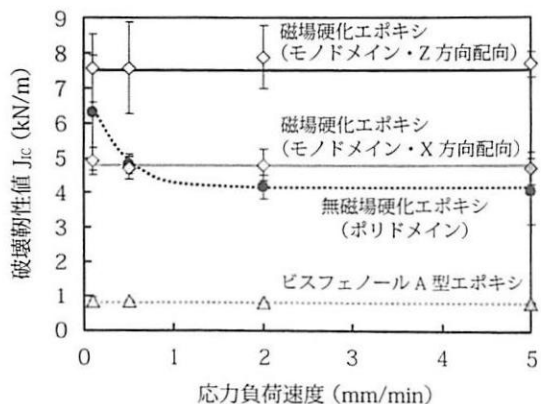


図 14 応力負荷速度の増加に伴う液晶性エポキシ樹脂 (DGETAM) 硬化物の靱性値の変化

4. 化学的安定性に優れたターフェニル型エポキシ樹脂の開発

これまで筆者らが取り扱ってきたエポキシ樹脂中にはメソゲン基内にシッフ塩基が含まれるため、化学的安定性の面で若干問題があった。そこで化学的安定性に優れたターフェニル骨格をメソゲン基として導入した新規液晶性エポキシ樹脂の合成を行った³²⁾。図 15 にメチル分岐を有するターフェニル型エポキシ樹脂の DSC 測定結果と偏光顕微鏡写真を示す。その結果、178℃、205℃、227℃に三つの吸熱ピークが確認され、液晶性エポキシ樹脂である可能性が示された。図中の各温度で偏光顕微鏡観察したところ、178℃から 205℃の間ではフォーカルコニック模様が、205℃から 227℃の間ではシュリーレン模様がそれぞれ確認された。このことから、このエポキシ樹脂はそれぞれの温度範囲でスメクチック相、ネマチック相を発現することが示された。

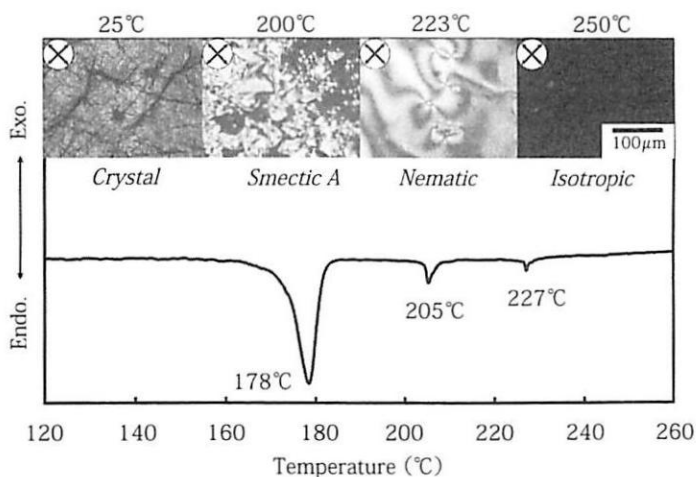





図 15 メチル分岐を有するターフェニル型エポキシ樹脂の DSC と偏光顕微鏡観察結果

このエポキシ樹脂を用い、様々な温度で硬化することによって、配列性の異なる等方相、ネマチック相、スメクチック相のポリドメイン硬化物が得られ、磁場印加を併用することによってネマチック相、スメクチック相モノドメイン硬化物も調製可能となった。これらの熱伝導性について検討したところ、熱伝導率は全体的に若干低い値を示したものの、シッフ塩基を含むテレフタルリデン型系と同様の傾向を示すことが確認された（表 7）。

表 7 ターフェニル型エポキシ樹脂硬化物の熱伝導率

測定方向 	ポリドメイン 			モノドメイン (Magnetic field : 1T) 	
	Isotropic phase	Nematic phase	Smectic phase	Nematic phase	Smectic phase
熱拡散率 ($\times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$)	184	215	201	397	464
密度 (g/cm^3)	1.12	1.15	1.20	1.17	1.22
比熱 ($\text{J}/\text{g} \cdot \text{K}$)	1.13	1.12	1.19	1.19	1.20
熱伝導率 ($\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$)	0.23	0.28	0.29	0.55	0.68

おわりに

これまでに報告されているメソゲン骨格エポキシ樹脂や得られるネットワークポリマーの立体構造の観点から、その特性との相関性について紹介した。メソゲン基の自己組織化能を利用し、無秩序ネットワークに配列構造を導入可能であるという点で、他の骨格を有するエポキシ樹脂とは全く異なる新規な機能(高い熱的・力学的特性や高熱伝導性)を付与できるようになりつつある。このように、ネットワークポリマーの立体構造を任意にコントロールしようとする研究は、非常に重要であるとともに興味深いものになると考えられる。

文 献

- 1) エポキシ樹脂技術協会, 総説エポキシ樹脂 基礎編 I・II, 2003
- 2) 越智光一, 岩越真佐夫ら, 日本接着学会誌, 1974, 10, 10-17
- 3) 越智光一, 佐々木勝美ら, 日本接着学会誌, 1977, 13, 410-415
- 4) A. Shiota, C. Ober, *Polymer*, 1997, 38, 5857-5867
- 5) W. Mormann, M. Brocher, P. Schwarz, *Macromol. Chem. Phys.*, 1997, 198, 3615-3626

- 6) W. Liu, C. Carfagna, *Macromol. Rapid Commun.*, 2001, 22, 1058-1062
- 7) H. J. Sue, J. D. Earls, et al., *J. Mater. Sci.*, 1997, 32, 4039-4046
- 8) 宇野良清ら訳, キッテル固体物理学入門(上) 第六版, 丸善, 1998
- 9) G. Barklay, C. Ober et al., *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.*, 1992, 30, 1831-1843
- 10) M. Ochi and H. Takashima, *Polymer*, 2001, 42, 2379-2385
- 11) M. Harada, M. Ochi, et al., *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.*, 2003, 41, 1739-1743
- 12) J. Y. Lee, J. Jang, S. M. Hong, et. al., *Polymer*, 1999, 40, 3197-3202
- 13) P. Castell, M. Galia, A Serra, *Macromol. Chem. Phys.*, 2001, 202, 1649-1657
- 14) C. Ortiz, C. K. Ober, et. al., *Macromolecules*, 1998, 31, 4074-4088
- 15) M. Harada, K. Aoyama and M. Ochi, *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.*, 2004, 42, 4044-4052
- 16) M. Harada, K. Aoyama and M. Ochi, *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.*, 2005, 43, 1296-1302
- 17) C. Carfagna, et. al., *Macromol. Symp.*, 1999, 148, 197-209
- 18) M. Harada, N. Okamoto, M. Ochi, Submitted
- 19) M. Harada, Y. Watanabe and M. Ochi, *The Journal of Adhesion*, 2005, 86, 587-598
- 20) E. Amendola, M. Giamberini, C. Carfagna, et al., *Macromol. Symp.*, 2002, 180, 153-167
- 21) V. Ambrogio, C. Carfagna, M. Giamberini, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 2002, 16, 15-32
- 22) E. Joon Choi, Hung-Kun Ahn, et al., *Polymer*, 2000, 41, 7617-7625
- 23) 原田美由紀, 住友芳, 越智光一, 第55回ネットワークポリマー講演要旨集, 2005, 105-108
- 24) M. Akatsuka, Y. Takezawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, 89, 2464-2467
- 25) B. C. Benicewicz, M. E. Smith, et al., *Macromolecules*, 1998, 31, 4730-4738
- 26) D. Ribera, A. Mantecon, A. Serra, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, 2002, 40, 3916-3926
- 27) M. Harada, M. Ochi, et al., *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.*, 2004, 42, 758-765
- 28) T. Kato, M. Ochi, et al, *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.*, 2005, 43, 3591-3599
- 29) 原田美由紀, 倉谷英敏, 越智光一, ネットワークポリマー, 2005, 26, 91-97
- 30) M. Harada, N. Akamatsu, M. Ochi, M. Tobita, *J. Polym. Sci., PartB ; Polym. Phys.*, 2006, 44, 1406-1412
- 31) Dean, J. A. Lange's Handbook of Chemistry, 15th ed., McGraw-Hill : New York ; 1999
- 32) 原田美由紀, 安藤純一朗, 越智光一, 第18回ポリマー材料フォーラム予稿集, 2009,