

Accounts of Materials & Surface Research

Controlling of interfacial structures in polymers with well-controlled stereoregularity

Tomoyasu Hirai^{1,*}, Teruaki Hayakawa², Atsushi Takahara³

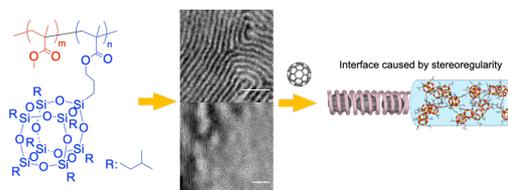
¹Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka Institute of Technology, 5-16-1 Omiya, Asahi-ku, Osaka 535-8585, Japan

²Department of Materials Science and Engineering, School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 S8-36 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8585, Japan

³Institute of Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, 744 Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan

Tomoyasu.hirai@oit.ac.jp

In recent years, there have been great interests in polymeric materials to provide finer feature size, thinner components, light weight, and high functionality in demanding fields, such as energy, environment, vehicle, and electronic applications. As the occupancy ratio of interface against a bulk in the films increases with decreasing film thickness, we cannot ignore the existence of an interface. Hence, controlling of the interfacial structure in polymers is strongly desired. Polymers with well-controlled stereoregularity show specific interfacial structure and properties. In this article, we report current our research related to preparation of polymeric materials with well-controlled stereoregularity and characterization of its functional properties.



Keyword: Living anionic polymerization, Stereoregularity, Interface, Polymer brush, Block copolymer

Tomoyasu Hirai is an Associate Prof. of Department of Applied Chemistry, Osaka Institute of Technology. He received his Ph.D. degree in 2010 from the Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology. He joined Kyushu University as a research Assistant Prof. in 2010 and promoted Assistant Prof. in 2013. He moved to Osaka Institute of Technology in 2018. His research interests are precise synthesis of functional polymers using living anionic polymerization and characterization of their surface physical properties.



Teruaki Hayakawa is a Prof. in the Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology. He received his degree of Dr. Eng. in 2000 from the Department of Materials Science and Engineering, Yamagata University. His research interests are precise synthesis, hierarchical structures, and characterization of self-assembling polymeric materials in bulk and thin film.



Atsushi Takahara is a Prof. the Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University. He is currently a senior editor of Langmuir. He received his Ph.D. degree in 1983 from the Department of Applied Chemistry, Kyushu University. His research interests are characterization of surface structure and physical properties for soft materials.



立体規則性を精密に制御した高分子の界面構造制御

平井智康¹、早川晃鏡²、高原 淳³

¹大阪工業大学 工学部 応用化学科

²東京工業大学 物質理工学院 材料系

³九州大学 先導物質化学研究所

1. はじめに

Ziegler および Natta 触媒の登場を皮切りに、精密重合法に基づき数多くの立体規則性高分子が創出されてきた。¹ 高分子の立体規則性の制御は一般的に、開始剤、添加剤、モノマーの立体的嵩高さを利用したアニオン重合法より成し遂げられる。また、近年では制御ラジカル重合からも立体規則性高分子の調製が可能になりつつある。^{2,3}

立体規則性を精密に制御した高分子はアタクチックの高分子とは全く異なる構造・物性を示す。シンジオタクチックに制御されたポリメタクリル酸メチル(PMMA)は有機溶媒中において単一螺旋構造を形成し、その螺旋が形成する特異な界面構造内部に溶媒分子やフラーレンを始めとする芳香族化合物を内包する。⁴⁻⁸ 一方、イソタクチックに制御した PMMA は固体状態で二重螺旋構造、さらにこれが凝集することで微結晶を形成する。⁹ また、シンジオタクチックとイソタクチックの PMMA を 1:2 の割合で混合した試料からはステレオコンプレックスと呼ばれる複合錯体が形成されることが報告されている。¹⁰⁻¹² 高分子の立体規則性を精密に制御することで、特異な構造形成に伴う新たな界面が創成される。

本稿では筆者らが行ってきた精密重合法に基づく立体規則性高分子の合成とその高分子が発現する機能に関する研究について紹介する。

2. ポリマーブラシ界面構造制御

ポリマーブラシは高分子の片側末端が基材に対して共有結合あるいは分子間相互作用などを介して固定された材料である。1 nm²あたり 0.1 本以上の密度 (グラフト密度)からなるポリマーブラシは高密度ブラシとして定義され、隣接する

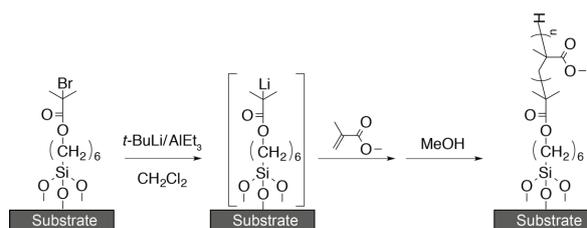


Figure 1. Preparation of high-density syndiotactic PMMA brush using surface-initiated living anionic polymerization.

主鎖の影響を受け、ポリマーブラシは基材に対して垂直方向に平均的に配向する。高密度ポリマーブラシの表面から基材方向に向かって新たに分子を導入することを考える際、ポリマーブラシ中の高分子主鎖の立体的な混み合いは導入分子の基材方向への拡散を著しく束縛する。高密度ポリマーブラシに対して選択的かつ周期的な機能性分子の導入が可能となれば、ポリマーブラシの有機電子材料や分離剤としての応用展開が期待される。

このような背景の下、筆者らは立体規則性を精密に制御した高密度ポリマーブラシの創成に着手した。Figure 1 は立体規則性ポリマーブラシの合成スキームである。ハロゲン-リチウム交換反応に基づき調製した開始剤とトリエチルアルミニウムを脱水剤、兼ルイス酸とした表面開始リビングアニオン重合法に基づき立体規則性 PMMA ブラシの調製を試みた。リチウム交換反応を行う過程において、基板に固定した開始剤前駆体(BHE)に対して過剰となる *tert*-ブチルリチウム(*t*-BuLi)およびルイス酸を用いた。重合系からは基板に対して固定されていない“フリーポリマー”が生じる。ポリマーブラシとフリーポリマ

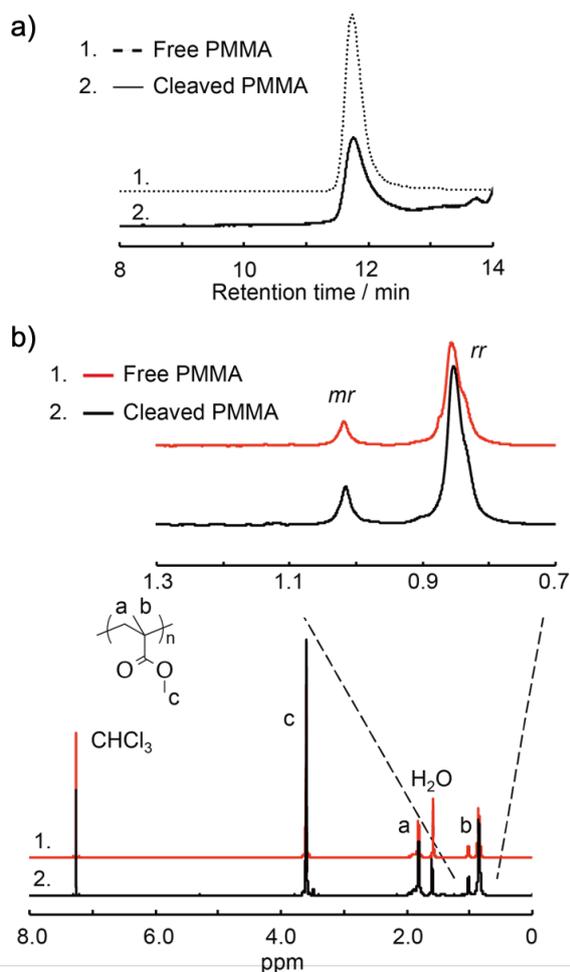


Figure 2. a) SEC and b) ^1H NMR spectra of cleaved and free PMMA.

ーとの一次構造の相関を明らかにするために、シリカ微粒子上に調製したポリマーブラシをフッ化水素水によりシリカ微粒子から剥離した。Figure 2 に剥離したポリマーブラシとフリーポリマーのサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) 流出曲線および核磁気共鳴 (^1H NMR) 測定の結果を示す。SEC と ^1H NMR スペクトルに基づく解析結果はポリマーブラシとフリーポリマーの間で良く一致した。この結果は、ルイス酸存在下における表面開始リビングアニオン重合より調製された PMMA ブラシはフリーポリマーと同じ組成であること、また得られる PMMA ブラシの一次構造評価がフリーポリマーにより可能であることを示唆している。フリーポリマーを利用した一次構造解析より、数平均分子量 (M_n) が 6,000–80,000、分子量分布の指標 (PDI) が 1.06–1.13、ラセモラー

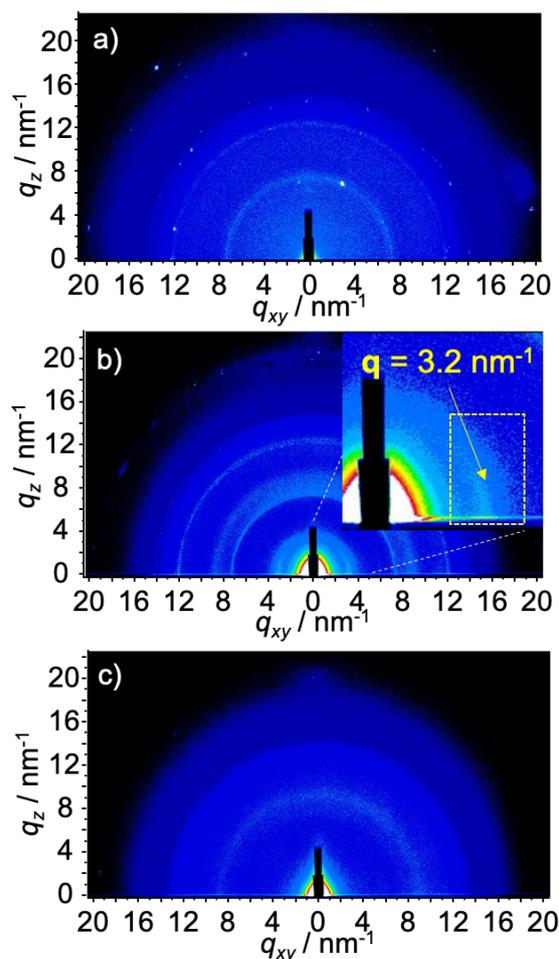


Figure 3. GIWAXD patterns of a) C_{60} , PMMA brush on the silicon substrate b) before and c) after immersion in C_{60} solution.

セモ (rr) が 86–90 %、グラフト密度が 0.26–0.63 chains/ nm^2 からなるシンジオタクチックに制御された高密度ポリマーブラシが表面開始リビングアニオン重合より調製されたことが示された。^{7,13,14}

前述の様に、フリーポリマーであるシンジオタクチック PMMA は有機溶媒中において単一螺旋構造を形成し、その内部にフラーレンを始めとする機能性分子を内包することが知られている。そこで、シンジオタクチック PMMA ブラシに対しても、フラーレンの内包挙動に関する評価を試みた。Figure 3 は微小角入射広角 X 線回折 (GIWAXD) の測定結果である。ここで、散乱ベクトル \mathbf{q} は $(4\pi/\lambda)\sin\theta$ と定義する。 C_{60} を導入したポリマーブラシでは C_{60} 塗布膜、PMMA ブラシ

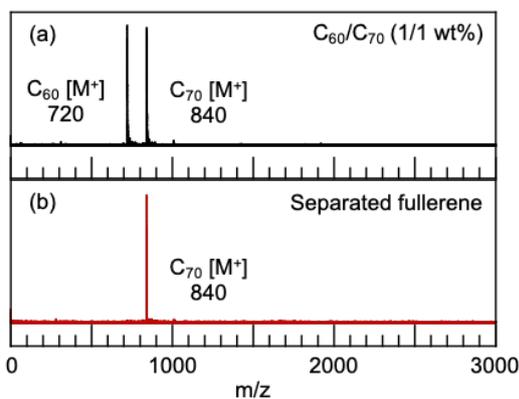


Figure 4. MALDI-TOF-MS spectra of a) C₆₀/C₇₀ mixture and b) separated fullerene using polymer brush.

とは異なり、 $q = 3.2 \text{ nm}^{-1}$ 近傍に新たな回折ピークが観測された。 $q = 3.2 \text{ nm}^{-1}$ 近傍の回折ピークはシンジオタクチック PMMA が螺旋構造を形成し、その内部に C₆₀ を内包した際の充填間距離に対応した回折に帰属される。さらにその回折ピークが GIWAXD の二次元像において赤道方向に強く濃縮していることから、高密度シンジオタクチック PMMA ブラシが基板に対して垂直方向に螺旋構造を形成しながら配向し、その螺旋内部に C₆₀ を内包することで包接錯体を形成していることが示された。

シンジオタクチック高密度ポリマーブラシの分離剤としての応用展開を志向し、C₆₀/C₇₀ 混合物からの C₇₀ の選択分離を試みた。これまでに八島らは、バルクのシンジオタクチック PMMA を利用することで、C₆₀/C₇₀ 混合物から C₇₀ の選択分離を成し遂げている。¹⁵ しかしながら、バルクのシンジオタクチック PMMA を分離剤として利用するためには、高分子量からなる PMMA を調製した後にゲル化させる必要があることや、PMMA とフラレンの混合物からフラレンのみを選択的に分離するプロセスが不可欠であるなどの課題が残される。ポリマーブラシは基材に対して高分子が固定されているため、分離機能が高分子の分子量に影響されないことや PMMA とフラレンの分離プロセスが格段に容易になる。バルクのシンジオタクチック PMMA ではフラレンの分離が困難とされる分子量 M_n : 32,000、

PDI: 1.11 からなるポリマーブラシをシリカ微粒子上に調製した。ポリマーブラシを C₆₀/C₇₀ トルエン溶液に浸漬し、その後、 σ -ジクロロベンゼン溶液に浸漬することで、フラレンをポリマーブラシより単離した。Figure 4 はポリマーブラシより単離したフラレンの MALDI-TOF-MS の測定結果である。MALDI-TOF-MS からは C₇₀ の M⁺ に起因するピークのみが観測された。同様の操作を 5 回繰り返したところ、C₇₀ の選択性はいずれも 99% 以上であった。以上の結果より、立体規則性が制御された PMMA ブラシからは特異な界面による分離剤としての機能が示された。⁸

3. ブロック共重合体を利用した界面構造制御

ブロック共重合体は二種類以上の異種高分子が鎖末端で共有結合したハイブリッド材料である。ブロック共重合体は異種高分子同士の斥力相互作用に基づき、その組成に応じてスフィア、シリンダー、ダブルジャイロイド、ラメラなど 5-50 nm 程度の周期的なマイクロ相分離構造を形成する。¹⁶⁻²¹ また近年では、巨大分子を巧みに利用することで、準結晶に近いフランクカスパー相の発現も成し遂げられている。^{22,23} ミクロ相分離構造が形成する微細周期構造を鋳型として半導体を微細加工する“ブロック共重合体リソグラフィ”への応用展開が期待されている。^{24,25}

ブロック共重合体リソグラフィ材料の要求特性として、ドメインサイズの微細化および乾式エッチングへの高耐性が挙げられる。ブロック共重合体リソグラフィ材料として汎用的にポリスチレン(PS)-*b*-PMMA (PS-*b*-PMMA) が用いられている。ブロック共重合体のマイクロ相分離構造のドメインの大きさは Flory-Huggins の相互作用パラメータ (χ) によって支配される。PS-*b*-PMMA では χ の値が小さく、24 nm を下回る周期構造を得ることは困難を極める。²⁶ また、PS-*b*-PMMA は、両ドメインがいずれも有機物から成るため、乾式エッチングプロセスにおいて両ドメイン間で十分なコントラストが得られず、高アスペクト比からなるパターンを形成することができない。これらの課題を解決するために筆者は、ポリヘドラルオリゴメリックシルセスキオキサン(POSS)を含有する

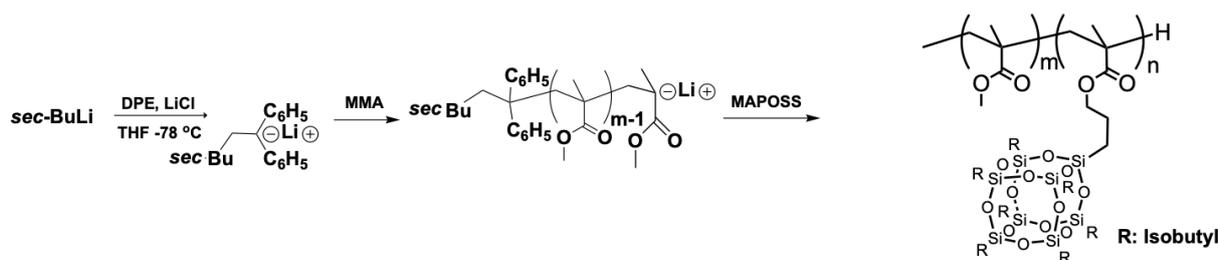


Figure 5. Synthesis strategy of PMAPOSS using a living anionic polymerization method.

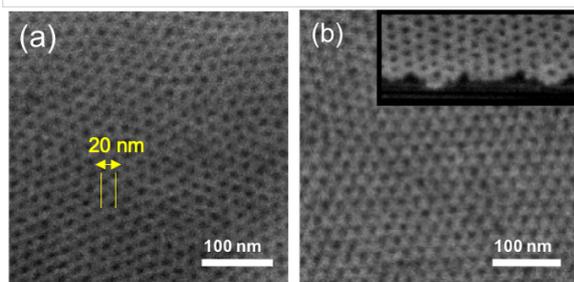


Figure 6. SEM images of PMMA-*b*-PMAPOSS thin film a) before and b) after dry etching process.

ブロック共重合体の開発に取り組んだ。LiCl、1,1-ジフェニルエチレン(DPE)存在下、*sec*-ブチルリチウム (*sec*-BuLi)を加えることで、1,1-ジフェニル 3-メチルペンチルリチウムを調製し開始剤とした。リビングアニオン重合法に基づき PMMA を調製し、さらにメタクリレート基を含有する POSS (MAPOSS)を続けて重合することで、 M_n および PDI が 22,500、1.05 からなる PMMA-*b*-PMAPOSS を調製した(Figure 5)。リビングアニオン重合の開始剤としてアルキルリチウム誘導体が用いられる。POSS は酸および塩基に対して不安定な化合物であるが、リビングアニオン重合に設定した条件下では開環を始めとする副反応が生じることはなく、目的とする高分子が得られることが明らかとなった。PMMA-*b*-PMAPOSS をスピネクキャスト法に基づきシリコン基板上に成膜し、二硫化炭素による溶媒暴露処理を施すことで、マイクロ相分離構造の形成およびその配向を制御した。Figure 6 は膜の走査型電子顕微鏡(SEM)像である。20 nm の間隔でヘキサゴナルに規則正しく配列したドット状構造が観察された(Figure 6a)。有機-無機ブロック間に働く強い斥力相互作用に起因して、

PMMA-*b*-PMAPOSS より得られた周期構造の大きさは PS-*b*-PMMA で形成される最小恒等周期長である 24 nm を下回った。乾式エッチングに先立ち、PMAPOSS 膜と PMMA 膜を用いて乾式エッチングに対する耐性評価を行った。10 mTorr、酸素流量 10 cm³/min の条件で発生させた酸素プラズマに対して、PMAPOSS と PMMA との間には耐性に 17 倍程度差があることが明らかになった。この知見に基づき、PMMA-*b*-PMAPOSS に対して乾式エッチング処理を施した。エッチングを施した試料の SEM 像からは PMMA ドメインが選択的に除去されたことに起因する高いコントラストが得られた(Figure 6b)。POSS を含有するブロック共重合体が形成する界面をリソグラフィ材料に応用した初めての例である。^{18,19,25,27}

立体規則性を制御した PMMA が特異な構造・物性を示すことは既に述べた。立体規則性をシンジオタクチックに制御した PMMA と PMAPOSS とのブロック共重合体を調製することで、フラーレンを始めとする分子認識・導入を可能にする微細マイクロ相分離構造形成が可能になると期待される。PMMA の立体規則性を制御するために、トリエチルアルミニウムをルイス酸、*t*-BuLi を開始剤としてそれぞれ用い、MMA のリビングアニオン重合を行い、続けて MAPOSS を重合することで、シンジオタクチックの PMMA とアタクチックの PMAPOSS から成る *st*-PMMA-*b*-PMAPOSS を調製した。得られた高分子の一次構造を評価したところ、 M_n が 8,000-14,000、PDI が 1.13-1.15、*rr* が 89-90% からなる *st*-PMMA-*b*-PMAPOSS が得られていることが明らかとなった。*st*-PMMA-*b*-PMAPOSS への分子認識・内包挙動を評価するために、ブロック共重合体を C₆₀ト

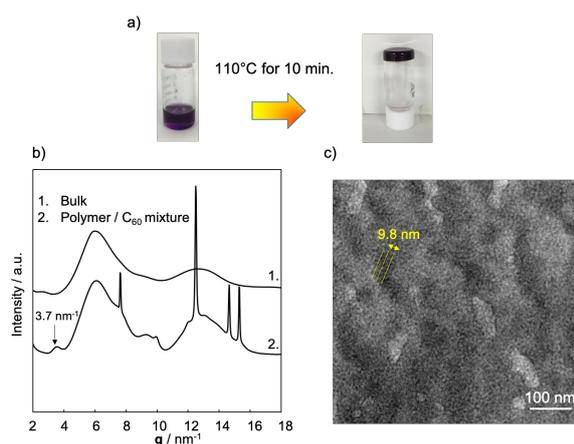


Figure 7. a) Photograph of *st*-PMMA-*b*-PMAPOSS before and after annealing. b) WAXD patterns of *st*-PMMA-*b*-PMAPOSS with and without C_{60} . c) TEM image of *st*-PMMA-*b*-PMAPOSS/ C_{60} inclusion complex.

ルエン溶液に溶解し、 110°C で熱処理を施した後、室温まで徐冷した。熱処理後の試料からは溶液の流動性が失われた (Figure 7a)。Figure 7b に *st*-PMMA-*b*-PMAPOSS/ C_{60} の広角 X 線回折 (WAXD) の測定結果を示す。 $q = 3.7 \text{ nm}^{-1}$ 付近にシンジオタクチック PMMA が螺旋構造を形成し、その内部にフラーレンを内包した際の充填間距離に帰属される特異なピークが観測された。WAXD の測定結果を考慮すると、ブロック共重合体のシンジオタクチック PMMA 部分が螺旋構造を形成し、その内部にフラーレンが内包されていることは明らかである。試料調製時の溶液の流動性が失われたが、これはフラーレンを内包した螺旋構造部位が系中で凝集し、物理架橋点として振る舞っていることに起因したと考えられる。

Figure 7c は *st*-PMMA-*b*-PMAPOSS/ C_{60} の透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察の結果である。 C_{60} が導入されたシンジオタクチック PMMA ドメインがドット状に観察され、その充填間の距離は 9.8 nm であった。立体規則性を制御した有機-無機ブロック共重合体が形成する特異な界面を利用することで、 C_{60} の微細間隔での配列を成し遂げた例である。²⁸

4. イオン液体を利用した新たな立体規則性制御重合法

立体規則性が制御された高分子はアタクチックの高分子とは異なる特異な界面を形成する。イオン液体を利用した新たなアニオン重合法を紹介する。

アニオン重合法は高分子の分子量、分子量分布の制御のみならず立体規則性の制御を可能にする重合法である。例えば MMA を *t*-BuLi を開始剤、ルイス酸としてトリアルキルアルミニウムを用いて重合することでシンジオタクチックに制御された PMMA が得られる。¹ 一方、*tert*-ブチルメタクリレート (*t*BMA) をアルキルリチウム開始剤を用いて無極性溶媒中、低温で重合するとイソタクチックに制御された PtBMA が得られる。^{1,29} これらの重合反応では、モノマーあるいは添加剤がモノマーと配位することで生じる立体的な嵩高さを緩和しながら重合反応が進行することで立体規則性が制御される。メタクリレート系モノマーの立体規則性重合の課題として、*tert*-BuMgBr やフルオレンリチウムなどの特殊な開始剤や、アルキルアルミニウムなどの添加剤、嵩高い置換基が導入されたモノマーのいずれかを用いる必要があり、未だ煩雑な合成プロセスを必要とすることが挙げられる。^{1,30,31} 添加剤を兼ねる溶媒を用いることで、従来のアルキルリチウム開始剤によるメタクリレート系モノマーの立体規則性の制御が可能になると期待される。

イオン液体 (IL) は常温から 100°C 程度までの温度領域において液体状態で存在する有機塩である。IL は蒸気圧が極めて低く、さらに様々な化合物を溶解するため、低環境負荷の反応溶媒として注目されている。IL はカチオンとアニオンから構成される塩であるため、メタクリレート系モノマーの静電的に負に帯電したカルボニル基と IL のカチオンが強く静電的に相互作用すると予想されるものの、これまでに IL をアニオン重合の溶媒として用いた例は数少なく、IL が立体規則性におよぼす影響は明らかにされていない。

筆者はカルボアニオンに対して比較的安定なイミダゾリウムカチオンとイオン重合に汎用的に用いられる塩化物イオンをアニオンとしてそれ

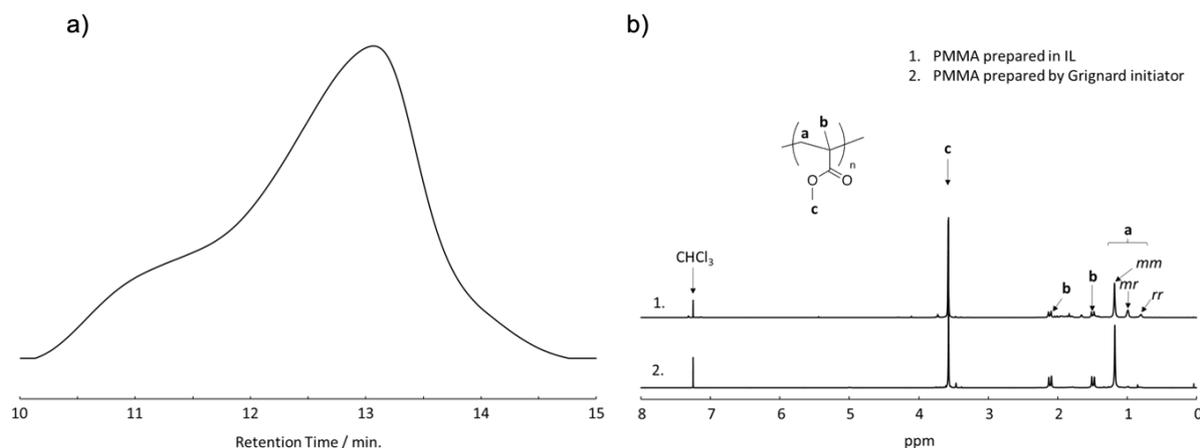


Figure 8. a) SEC curves of PMMA and b) ^1H NMR spectra of PMMA prepared with the HMIC IL solvent and by conventional Grignard initiators.

それぞれ有する 1-ヘキシル 3-メチルイミダゾリウムクロリド (HMIC)を溶媒として選択し、1,1-ジフェニル 3-メチルペンチルリチウムを開始剤とすることで MMA のアニオン重合反応を試みた。Figure 8 は重合より得られた高分子の a) SEC 流出曲線と b) ^1H NMR の測定結果である。SEC 流出曲線より得られたピークがブロードでかつ早い流出時間においてショルダーピークが観測されていることから、反応は停止反応と不均化反応を含むアニオン重合で進行していることが示唆された。PMMA の立体規則性は ^1H NMR スペクトルの 0.8–1.2 ppm 付近に観測される α メチル基に起因するシグナルに基づき評価され、低磁場から高磁場方向に向かってメソーメソ (*mm*)、メソーラセモ (*mr*)、*rr* にそれぞれ帰属される。それぞれのシグナルの積分強度比は、*mm*:*mr*:*rr* = 75:20:5 であった。また、標準試料として Grignard 試薬より調製したイソタクチック PMMA と HMIC より調製した PMMA の ^1H NMR スペクトル上のシグナルは良い一致を示した。HMIC を利用することでイソタクチックに制御された PMMA が得られたことは明らかである。イオン液体を溶媒として用いたアニオン重合より高分子の立体規則性を制御した初めての例である。³² イオン液体は様々な化合物を溶解するため、イ

オンモノマーの立体規則性重合への展開が期待される。また、分子量、分子量分布の制御も今後の課題である。

6. おわりに

本稿では、筆者らの最近の研究を中心に、精密重合法に基づく新規立体規則性高分子材料の開発とその高分子が形成する特異な界面がもたらす機能に関して紹介した。高分子の立体規則性は界面創成に大きな影響を与える。今後益々求められる材料の単位体積あるいは単位面積にあたりに対する高度化には微細でかつ複雑な界面形成およびその制御が求められ、立体規則性の制御がその糸口となりうる。立体規則性を精密に制御した高分子は限られており、高分子の幅を広げる新たな重合法の確立が今後の課題である。本稿で述べた新規高分子材料および合成法が次世代材料開発の基盤技術として利用されることを期待している。

5. 謝辞

本稿は大阪工業大学工学部応用化学科の藤井秀司先生、中村吉伸先生、台湾交通大学 Chien-Lung Wang 先生からの貴重なコメントに基づき得られた成果の総括である。また、研究

に携わった大阪工業大学、九州大学、東京工業大学、台湾交通大学の学生、卒業生に厚くお礼申し上げます。本稿の成果の一部は JSPS 科研費(課題番号: 19K05590)、京都大学化学研究所の国際共同利用・共同研究(課題番号: 2019-43、2020-42)の支援を受けて行われた。X 線散乱・回折測定は大型放射光施設 SPring-8 の BL40B2 を利用して行った。(課題番号:2019A1173、2019B1179.)

参考文献

1. K. Hatada, T. Kitayama, K. Ute. *Prog. Polym. Sci.* **1988**, *13*, 189-276.
2. K. Satoh, M. Kamigaito. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5120-5156.
3. J. M. Ren, K. Satoh, T. K. Goh, A. Blencowe, K. Nagai, K. Ishitake, A. J. Christofferson, G. Yiapanis, I. Yarovsky, M. Kamigaito, G. G. Qiao. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 459-464.
4. T. Kawauchi, J. Kumaki, A. Kitaura, K. Okoshi, H. Kusanagi, K. Kobayashi, T. Sugai, H. Shinohara, E. Yashima. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 515-519.
5. M. Kawauchi, T. Kawauchi, T. Takeichi. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6136-6140.
6. T. Kawauchi, M. Kawauchi, Y. Kodama, T. Takeichi. *Macromolecules* **2011**, *44*, 3452-3457.
7. M. Sato, T. Kato, T. Ohishi, R. Ishige, N. Ohta, K. L. White, T. Hirai, A. Takahara. *Macromolecules* **2016**, *49*, 2071-2076.
8. M. Sato, T. Kato, H. Shimamoto, K. Kamitani, N. Ohta, T. Hirai, A. Takahara. *ACS Macro Lett.* **2018**, *7*, 148-152.
9. H. Kusanagi, H. Tadokoro, Y. Chatani. *Macromolecules* **1976**, *9*, 531-532.
10. J. Kumaki, T. Kawauchi, K. Ute, T. Kitayama, E. Yashima. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6373-6380.
11. T. Kato, M. Sato, H. Shimamoto, K. Uno, K. Yokomachi, Y. Konishi, K. Kamitani, M. Nishibori, N. Ohta, R. Ishige, K. L. White, N. Otozawa, T. Hirai, A. Takahara. *Langmuir* **2018**, *34*, 3283-3288.
12. J. M. Ren, J. Lawrence, A. S. Knight, A. Abdilla, R. B. Zerdan, A. E. Levi, B. Oschmann, W. R. Gutekunst, S.-H. Lee, Y. Li, A. J. McGrath, C. M. Bates, G. G. Qiao, C. J. Hawker. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1945-1951.
13. T. Hirai, M. Sato, T. Kato, H. Shimamoto, K. Uno, N. Otozawa, A. Takahara. *Polym. J.* **2018**, *50*, 931-939.
14. T. Hirai, M. Kobayashi, A. Takahara. *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 5456-5468.
15. T. Kawauchi, A. Kitaura, M. Kawauchi, T. Takeichi, J. Kumaki, H. Iida, E. Yashima. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12191-12193.
16. S. L. Aggarwal, Editor. *Block Polymers*; Plenum, **1970**.
17. A. K. Khandpur, S. Forster, F. S. Bates, I. W. Hamley, A. J. Ryan, W. Bras, K. Almdal, K. Mortensen. *Macromolecules* **1995**, *28*, 8796-8806.
18. T. Hirai, M. Leolukman, T. Hayakawa, M. Kakimoto, P. Gopalan. *Macromolecules* **2008**, *41*, 4558-4560.
19. T. Hirai, M. Leolukman, S. Jin, R. Goseki, Y. Ishida, M. Kakimoto, T. Hayakawa, M. Ree, P. Gopalan. *Macromolecules* **2009**, *42*, 8835-8843.
20. B. Ahn, T. Hirai, S. Jin, Y. Rho, K. W. Kim, M. Kakimoto, P. Gopalan, T. Hayakawa, M. Ree. *Macromolecules* **2010**, *43*, 10568-10581.
21. S. Jin, T. Hirai, B. Ahn, Y. Rho, K. W. Kim, M. Kakimoto, P. Gopalan, T. Hayakawa, M. Ree. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 8033-8042.
22. M. Huang, C.-H. Hsu, J. Wang, S. Mei, X. Dong, Y. Li, M. Li, H. Liu, W. Zhang, T. Aida, W.-B. Zhang, K. Yue, S. Z. D. Cheng. *Science* **2015**, *348*, 424-428.
23. K. Yue, M. Huang, R. L. Marson, J. He, J. Huang, Z. Zhou, J. Wang, C. Liu, X. Yan, K. Wu, Z. Guo, H. Liu, W. Zhang, P. Ni, C. Wesdemiotis, W.-B. Zhang, S. C. Glotzer, S. Z. D. Cheng. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2016**, *113*, 14195-14200.
24. M. Park, C. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register, D. H. Adamson. *Science* **1997**, *276*, 1401-1404.
25. T. Hirai, M. Leolukman, C. C. Liu, E. Han, Y. J.

- Kim, Y. Ishida, T. Hayakawa, M. Kakimoto, P. F. Nealey, P. Gopalan. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4334-4338.
26. T. Xu, H. C. Kim, J. DeRouchey, C. Seney, C. Levesque, P. Martin, C. M. Stafford, T. P. Russell. *Polymer* **2001**, *42*, 9091-9095.
27. Y. Tada, H. Yoshida, Y. Ishida, T. Hirai, J. K. Bosworth, E. Dobisz, R. Ruiz, M. Takenaka, T. Hayakawa, H. Hasegawa. *Macromolecules* **2012**, *45*, 292-304.
28. S.-Y. Tsai, S. Kuretani, K. Manabe, T. Terao, T. Komamura, Y. Agata, N. Ohta, S. Fujii, Y. Nakamura, C.-L. Wang, T. Hayakawa, T. Hirai. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2019**, *57*, 2181-2189.
29. T. Kawauchi, M. Kawauchi, T. Takeichi. *Macromolecules* **2011**, *44*, 1066-1071.
30. Y. Okamoto, K. Suzuki, K. Ohta, K. Hatada, H. Yuki. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4763-4765.
31. Y. Okamoto, T. Nakano. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 349-372.
32. N. Oozawa, R. Hamajima, M. Yoshioka, R. Kato, A. Tanaka, H. Fukuma, T. Terao, K. Manabe, S. Fujii, Y. Nakamura, A. Takahara, T. Hirai. *J. Polym. Sci.* **2020**, in press. doi.org/10.1002/pol.20200244