

ソフトマター物理の基礎と環動高分子

東京大学 大学院新領域創成科学研究科 伊藤 耕三

高分子、液晶、分子膜、生体分子などの分子性物質あるいはコロイドや粉体など構成要素のサイズが比較的大きな物質系はソフトマターと呼ばれ、外部環境の変化に応じて集合し多彩なメソスケールの高次構造（超分子構造）を自発的に形成する点に特徴がある。超分子構造の中には、ミセルや生体膜のラメラ（積層）構造のような比較的単純なものから、チューブやらせんまたはテトラポッドのような複雑な形態の高次構造、さらには生体組織のようなより複雑で階層的な構造まで様々なものが存在する。しかもその構造全体が空間的にも時間的にも大きく揺らいでいるため、わずかな刺激により多彩な構造相転移あるいは物性の劇的変化が引き起こされる。このためソフトマターは、物性物理の新しい研究対象として、国内外で大きな注目を現在集めている。

最近、我々の研究室で発見された環動高分子と呼ばれる新しいソフトマターは、架橋点が自由に動き滑車のように振舞う点に特徴があり、これまでの架橋点が固定された高分子とは大きく異なる構造と物性を示す。環動高分子の構造は、高分子の絡み合い効果をモデル化したスリップリングモデルとよく類似しているが、その力学特性は、高分子の絡み合いによる特徴とも大きく異なっており、スリップリングモデルでは定性的に説明ができない。したがって環動高分子は、ソフトマター物理における新しい研究分野を形成しつつあるという点で基礎的および学術的意義があるだけでなく、その産業分野への応用が急速に進んでいるという点で社会的な波及効果もきわめて大きい。また、本概念の応用を促進するために、ベンチャー企業も設立された。本稿では、ソフトマターについてまず簡単に紹介し、次に環動高分子の構造と物性について詳しく述べる。

1. ソフトマターの特徴

ソフトマターの特徴は、文字通り構造が柔らかいことである。ソフトマターの場合には、基本的に分子内が共有結合で構成されているのに対して、分子間は、水素結合、疎水性相互作用、ファンデルワールス力などの比較的弱い物理的相互作用で構造が保持されている。一般に、室温付近の熱エネルギーを kT とすると、共有結合がその数百倍程度、水素結合や疎水性相互作用はその数十倍程度、ファンデルワールス力は同程度とされている（ただし、高分子などの場合には個々の原子のファンデルワールス力は小さくても分子量が大きいため、相互作用の中で支配的な役割を果たすこともあるので注意が必要）。したがって、構成要素である分子または高分子そのものは壊れないとしても、分子間相互作用で構成されている構造は容易に変形する。また、構成要素のサイズが比較的大きいことも、ソフトマターの特徴の1つであり、柔らかさの原因になっている。

このように分子間相互作用が比較的弱く柔らかいために、典型的にはメソスケール（数

百 nm \sim 1 μ m 程度のマイクロとナノの中間領域)の多彩な高次構造や階層構造あるいは相分離構造を示す。このようなメソスケールの構造が、ソフトマター物理ではきわめて重要であり、基礎と応用の両面で中心的な研究対象になっている。なぜならば、ソフトマターのマクロな物性、特にソフトマターの特徴が最も顕著に反映する力学特性を支配しているのは、構成要素である分子そのものの個性よりもむしろメソスケールの高次構造であることがこれまでの数多くの研究により明らかになっているからである。もちろん、分子の個性が高次構造に与える影響も重要であることは言うまでもない。このようにソフトマターでは、柔らかい高次構造の変形や破壊がマクロな物性に強く影響するために、外場に対する応答は一般に複雑であり、小さな刺激に対して大きく変形し、顕著な非線形応答を示す。外場によって高次構造が破壊され流動性が劇的に増加するチクソトロピーなどがその典型である。また、非平衡時に平衡状態とは異なる準安定構造を容易に形成し、これがまた物性に劇的な変化をもたらすこともある。流動場下で構造変化が生じて力学物性が大きく変わるシアシニングやシアシッキングと呼ばれる現象がこれに当たる。このような特徴を示すソフトマターは、構造流体と呼ばれることもある。

ソフトマターのもう1つの特徴として、構成要素の形が複雑であるために内部自由度が多いことが挙げられる。たとえば、高分子は1次元のひも、液晶は棒、界面活性剤分子などは膜、ゲルやゴムでは網目という形態をとっており、複雑な形態を幾何学で扱う面白さもソフトマター物理の特徴になっている。一般に形が複雑であれば内部自由度は増加する。エネルギー等分配側から明らかなように、1つの自由度に対してエネルギーが $kT/2$ ずつ配分されるため、内部自由度が多いほどエネルギーの配分が並進の自由度より内部自由度の方に偏ることになる。したがって高分子などの場合には、熱揺らぎが主として高分子の形態変化に強く反映する。自由度が多いことは、エントロピーが大きいことを同時に意味している。そのため、ソフトマターの物性は、比較的弱い相互作用エネルギーよりも、莫大な内部自由度に起因するエントロピーに支配されることが少なくない。これが、ソフトマター特有の構造と物性、特に、多彩な高次構造、相分離および非平衡構造の形成、複雑な構造の変形によって生じる劇的な物性変化などをもたらす共通の要因になっている。

その他に、ソフトマターでは分子の形に起因する様々な幾何学的問題も重要な研究テーマである。たとえば、高分子どうしの絡み合い、分子の幾何学的な拘束(狭い空間に閉じ込められた分子の運動)、液晶における分子配向の欠陥、膜や界面の曲率や欠陥、分岐構造など、研究対象は枚挙に暇がない。特に、液晶の配向欠陥に代表される幾何学的な欠陥 (Topological Defect) は、他の量子系などとのアナロジーから注目される対象の1つである。また、次元性の問題も興味深い。高分子は1次元、膜は2次元の物質であることは言うまでもないが、フラクタル次元もソフトマターでは頻りに現れる。また導電性高分子などでは、1次元の電気伝導という観点から多くの注目を集めてきた。絡み合い効果など様々なソフトマター特有の物性と次元性は深く関連している。

ソフトマターの物性の特徴として最後に挙げておきたいのが、スローダイナミクスで

ある。ソフトマターの場合には一般に、粘性項の方が慣性項よりもはるかに大きいので、慣性項が無視できる（コロイドなどでは、場合によっては考慮する必要がある）。したがって、周波数応答が共鳴型ではなく緩和型になり遅い動的応答を示す場合が多い。これは前述したように、構成要素のサイズが大きいことや、メソスケールの構造の変形などにも起因するソフトマター共通の現象である。その結果、物性としては、非線形レオロジーなどの力学特性に顕著な特徴が現れる場合が多く、身近なところでソフトマターが盛んに利用されている主要な理由の1つになっている。粘性項は流体力学的相互作用に起因していることから、流体力学的相互作用が動的物性に大きな影響を与える。

2. 環動高分子

2.1 はじめに

高分子の架橋は1839年のグッドイヤーに端を発すると言われている。グッドイヤーが天然ゴム（ポリイソプレンと呼ばれる高分子）と硫黄を混ぜてストーブの上に置いていたとき、両者が反応して硫黄がポリイソプレン間を架橋することにより弾性のあるいわゆる「ゴム」が誕生した。これが共有結合による化学架橋の最初の報告とされている。それまでの高分子の架橋は、物理架橋と呼ばれ、非共有結合によるものであった。そのため、後に述

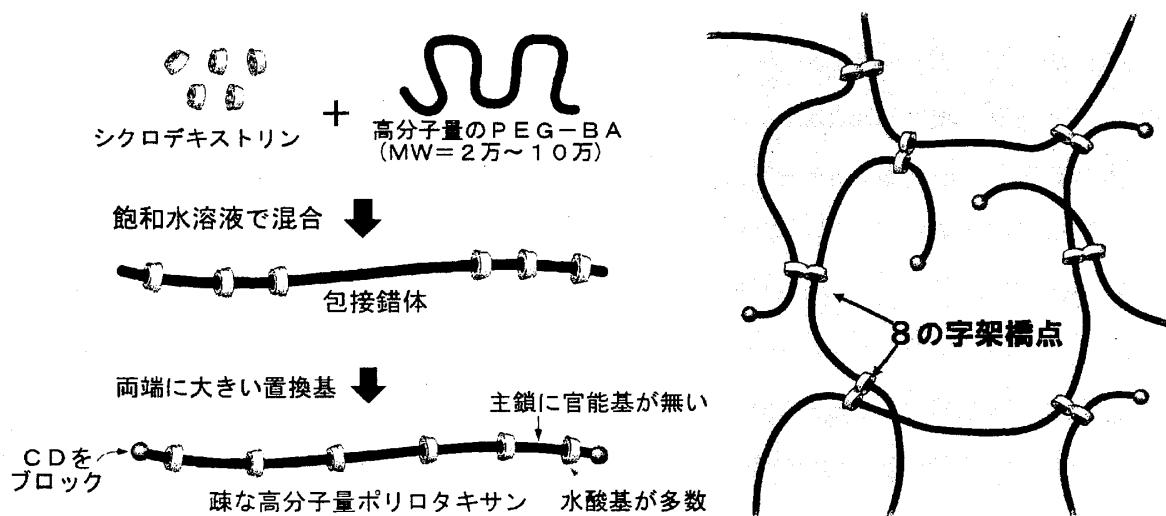


図1 ポリロタキサンと環動高分子の模式図

べる物理ゲルと同様に、応力伸長特性に架橋点の組み換えに由来する大きな履歴が生じた。これは、高分子を変形したときにすぐに元の形には戻れないことを意味している。これに対して化学架橋では、架橋点の結合エネルギーがはるかに大きく架橋点の組換えが起こらないために、高分子の形態変化のみで変形することになる。その結果、応力伸長特性にはほとんど履歴が見られず、変形してもすぐに元の形に戻ることができる。いわゆる弾性ゴムやタイヤは、このような化学架橋の発見によるものである。

一方、最近我々の研究室では、超分子構造の一種であるポリロタキサンを応用し、架橋

点が自由に動く高分子材料（環動高分子材料, slide-ring materials）を創製することに成功した。ポリロタキサンは、ひも状の高分子に多数の環状分子が通ったネックレス状の分子集合体構造であり、トポロジカル超分子（幾何学的拘束を含んだ分子集合体構造）の代表例である。一般に、化学的に架橋された高分子材料では、架橋に伴う不均一性の増大のために、外部からの張力が最も短い高分子鎖に集中し、高分子の潜在強度を十分に活かすことなく破断することが多い。これに対して、架橋点が自由に動く環動高分子材料では、線状高分子が架橋点を自由に通り抜けることができるため、高分子鎖の張力が均等になるような平衡位置に架橋点が移動し、ゲル全体の構造および応力の不均一性を分散することが可能である。架橋点が滑車のように振る舞うことから、このような高分子鎖間に働く協調効果を滑車効果（Pulley Effect）と呼ぶことにする。環動高分子材料は、当初は環動ゲル（slide-ring gel, トポロジカルゲルまたはポリロタキサゲルとも呼ばれている）として世の中に登場したが、ごく最近では繊維や塗料など液体を含まない高分子材料にも展開し、高分子材料全般において滑車効果の有効性が明らかになりつつある。本サブゼミの後半では、環動高分子材料の中心的な特性である滑車効果を理解してもらうために、環動ゲルが示す様々な物性を紹介し、最後に、環動高分子材料の応用とその将来の展望について簡単に述べる。

2. 2 環動高分子の力学特性

高分子がネットワークを形成し、内部に液体を含んだ高分子材料をゲルと呼ぶ。ゲルは、食品、医療品、工業製品等に幅広く利用されており、用いられる高分子の種類も多様である。しかし構造という視点から眺めてみると、物理架橋によりネットワークを形成している物理ゲルと化学架橋による化学ゲルのわずか2種類しかない。物理ゲルの一軸応力伸長特性は、通常に加硫ゴムでよく見られるS字曲線とは大きく異なり、伸長とともに下に凸のカーブを描くJ字曲線となる点や、応力伸長曲線が大きな履歴を伴う点などに特徴がある。物理ゲルの場合には、伸長に伴い架橋点が組み変わるために、S字曲線から大きく外

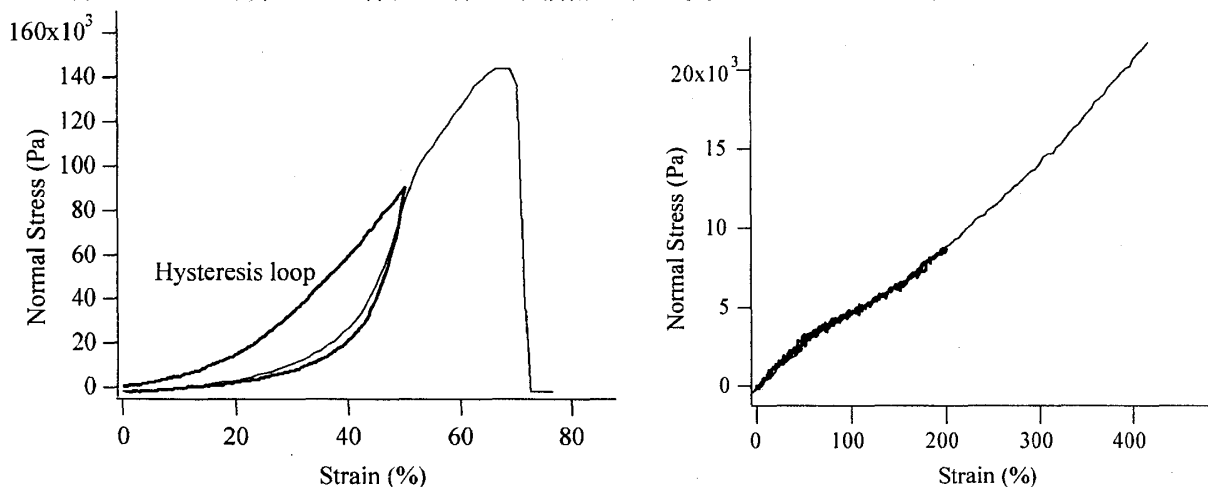


図2 物理ゲル（左）と化学ゲル（右）の一軸応力伸長特性

れるだけでなく、力を緩めても同じカーブ上を元に戻らない。これに対し、化学ゲルはゴムと同様のS字状の応力-伸長曲線を示す。すなわち、低伸長領域では上に凸の曲線を描き、高伸長領域では高分子鎖の伸び切りに起因して急速に立ち上がるLangevin関数的挙動を示す。ゴム風船を膨らましていくと、最初は強い圧力を感じ、次に弱くなり、最後にまた強くなるような気がするはこのためである。

化学ゲルの応力伸長曲線は、ゴムと同様に固定された3方向の高分子鎖の変形を考える固定架橋点モデルによって説明されている。化学ゲルの場合には架橋点が固定されているので、3方向の高分子鎖の長さが一定であるため、アフィン変形の仮定を導入すると、よく知られている次式が得られる。

$$\sigma = \nu kT (\lambda - \lambda^{-2}) \quad (1)$$

ここで、 σ は応力、 λ は伸長度、 ν は架橋点密度、 kT は熱エネルギーを表す。図3のように材料を変形させると、材料中の高分子もそれに比例して変形することになる（アフィン変形の仮定）。このとき、伸長方向に平行な高分子鎖は伸長とともに伸びるのに対して、垂直な高分子鎖は逆に圧縮されることになる。伸びた高分子の寄与は、(1)式の右辺カッコ内の第1項に現れている。すなわち、伸びた高分子鎖は、伸びに比例する応力を発生させる。もし、材料内部の高分子鎖がすべて伸長するのであれば、通常のパネのように伸びと力は比例するはずである。ところが、架橋点が固定されている場合には、前述したように必ず圧縮される高分子鎖も存在する。この圧縮された高分子鎖は、(1)式の右辺カッコ内の第2項を与える。したがって、一軸応力伸長特性が低伸長領域で上に凸になるのは、この圧縮された高分子鎖に起因するものである。

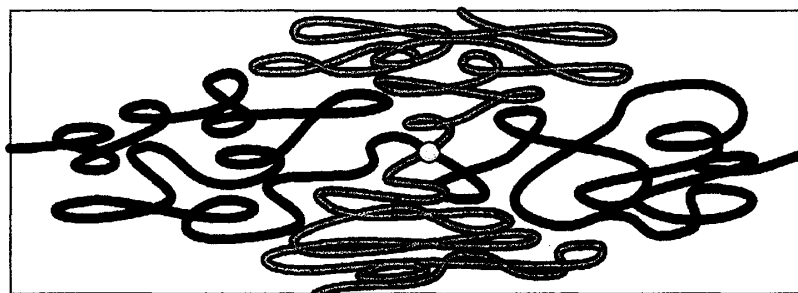


図3 架橋点が固定された高分子材料の一軸伸長の模式図（伸長方向は横）

これに対し図4に示すような環動ゲルの場合には、架橋点が自由に動けるために、化学ゲルのように3方向の高分子鎖のそれぞれの長さが一定なのではなく、その総和のみが一定と考えられる。このような束縛条件に基づいて自由エネルギーを最小にすれば、応力の伸長度依存性が解析的に求まる。これを自由架橋点モデルと呼ぶことにする。このとき、状態数 W は以下の式で与えられる。

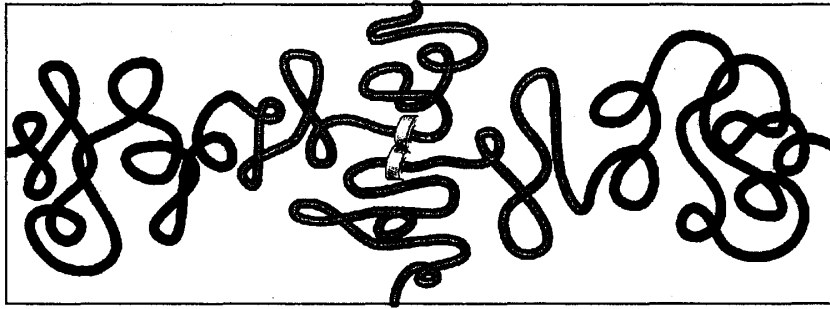


図4 架橋点が自由に動く高分子材料の一軸伸長の模式図 (伸長方向は横)

$$W(N_x, N_y, N_z; R_x, R_y, R_z) = \left(\frac{3}{2\pi b^2}\right)^{9/2} (N_x N_y N_z)^{-3/2} \exp\left[-\frac{3}{2b^2} \left(\frac{R_x^2}{N_x} + \frac{R_y^2}{N_y} + \frac{R_z^2}{N_z}\right)\right] \quad (2)$$

ここで、 N_x, N_y, N_z はそれぞれ x, y, z 方向の高分子の長さ、 R_x, R_y, R_z はそれぞれ x, y, z 方向の高分子の末端間距離、 b はセグメント長を表す。環動ゲルを伸長率 λ で z 方向に一軸伸長した場合に、固定架橋点モデルと同様にアフィン変形を仮定すれば、 $R_x = R_y = R_0 / \sqrt{\lambda}$ 、

$R_z = \lambda R_0$ (ここで $R_0 = \sqrt{Nb}$) であることから、エントロピーは以下のように与えられる。

$$S(N_x, N_y, N_z; \lambda) = -\frac{3k}{2} \left[\ln(N_x N_y N_z) + \frac{N}{\lambda N_x} + \frac{N}{\lambda N_y} + \frac{\lambda^2 N}{N_z} \right] + \frac{9k}{2} \ln\left(\frac{3}{2\pi b^2}\right) \quad (3)$$

このとき、 N_x, N_y, N_z に対してエントロピー最大の条件 $\partial S / \partial N_x = \partial S / \partial N_y = 0$ を課す

と、 $N_x = N_y$ および $N_z(\lambda)$ が以下の3次方程式の解として与えられる。

$$\frac{1}{N_z} - \frac{\lambda^2 N}{N_z^2} = \frac{2}{3N - N_z} - \frac{4N}{\lambda(3N - N_z)^2} \quad (4)$$

応力 σ は、自由エネルギー

$$F(\lambda) = \frac{n}{2} kTV \left[\ln \frac{N_z(3N - N_z)^2}{4} + N \left(\frac{\lambda^2}{N_z} + \frac{4}{\lambda(3N - N_z)} \right) \right] \quad (5)$$

より、 $\sigma(\lambda) = \partial F(\lambda) / \partial(\lambda V)$ で与えられる。ここで、 n と V は、架橋点間の高分子鎖数、ゲルの体積をそれぞれ表し、 kT は熱エネルギーである。

図5に、固定架橋点モデルおよび自由架橋点モデルの一軸応力伸長曲線を示す。図からわかるように、固定架橋点モデルでは応力伸長特性は上に凸の曲線を描くのに対して、自由架橋点モデルでは、図4からも推察されるように、伸長の初期には架橋点の移動のみが起こるので応力がほとんどゼロになっており、その後、直線状に上昇していく。これは、自由架橋点モデルでは、高分子鎖の圧縮が起これら、すべての高分子鎖が伸長されていることを示している。両方のモデルとも高分子はガウス鎖を仮定しているが、高伸長領域ではガウス鎖からずれるので、その影響がそれぞれの点線で表されている。その結果、固定架橋点モデルはS字型の応力伸長特性を示すのに対して、自由架橋点モデルの場合にはJ字型の応力伸長特性を与えることになる。

すなわち、環動ゲルは通常の架橋点固定された高分子材料とは本質的に異なる力学特性を示すことが明らかになった。

図6にこれまでに測定された環動ゲルの応力伸長特性を示す。架橋時間の短い環動ゲルでは、自由架橋点モデル理論と同様に下に凸のJ字型の応力伸長特性が現れており、実験と理論は定性的に一致していることが分かる。一方、架橋時間が長くなり、架橋密度が高くなると、応力伸長曲線が下に凸から固定架橋点モデルとい同様に上に凸の形に変化している。これは、架橋密度の増加に伴い、3個以上のシクロデキストリンが架橋し、その結果、いわゆる滑車効果が十分に機能しなくなっていることを示していると解釈している。温度応答性環動ゲルでも、温度上昇に伴い架橋点の凝集が起こると、応力伸長特性がJ字型からS字型に変化することが報告されており、これも同様の現象と考えている。すなわち、架橋点が凝集せず2個のシクロデキストリンからなる8の字架橋点が支配的な場合には架橋点が自由に動くため、自由架橋点モデルと同様のJ字型の応力伸長特性が得られることになる。

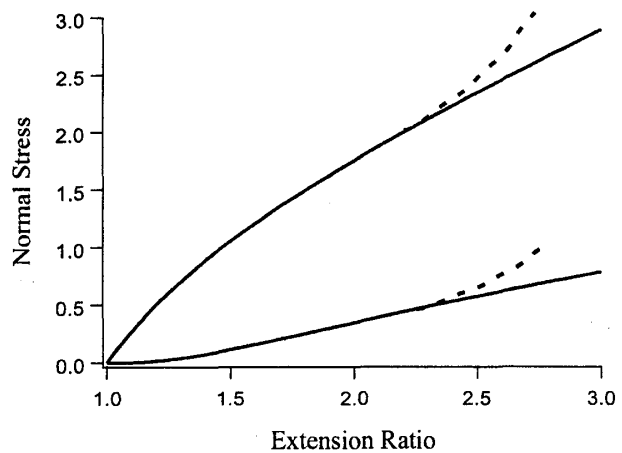


図5 固定架橋点モデル（上）と自由架橋点モデル（下）の一軸応力伸長曲線の比較。

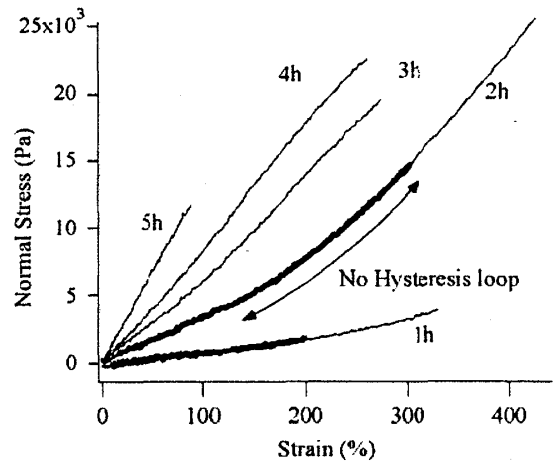


図6 環動ゲルの応力伸長特性。図中の数値は架橋時間を表す。

図7に、固定架橋点モデルと自由架橋点モデルの一軸応力圧縮曲線の比較を示す。固定架橋点モデルでは、圧縮するとすぐに力が発生するのに対して、自由架橋点モデルは応力がしばらくはゼロのままであり、半分程度に圧縮されたあたりから応力が著しく立ち上がることになる。これは、固定架橋点モデルでは、一軸方向に圧縮すると、圧縮と垂直方向には高分子が伸長されるのに対して、自由架橋点モデルの場合には、圧縮もまた均等に起こることを示している。このような力学特性の本質的な違いは、環動ゲルを応用する場合にきわめて重要な基礎的知見であり、材料開発の処方箋を与えるものである。

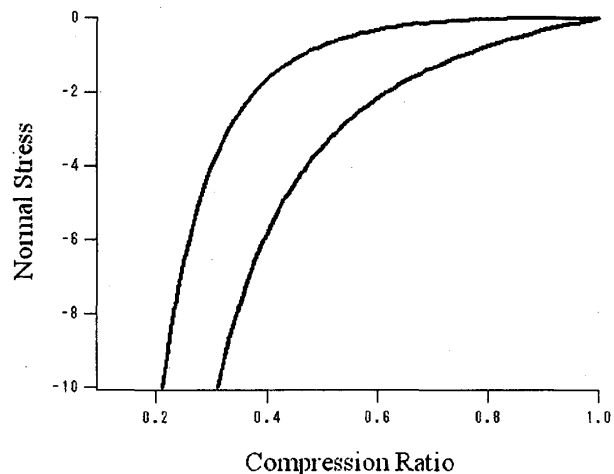


図7 固定架橋点モデル(下)と自由架橋点モデル(上)の一軸応力圧縮曲線の比較。

特に、環動ゲルを人工軟骨として利用する場合に、従来の架橋点固定された高分子材料に比べて大きな優位性がある可能性を示唆している。

このようなJ字型の応力-伸長曲線は、哺乳類の皮膚や筋肉、血管などの生体組織でよく見られる。すなわち皮膚などの場合は、小さな力では柔らかくよく伸びるのに対して、ある程度伸びたところでは突然伸びなくなり大きな抵抗力が発生する。このような特性は、皮膚などの場合には亀裂を防いだり、血管の場合には動脈瘤を作りにくくするなど、生体機能の上で重要な意味を持っている。たとえば、応力-伸長曲線がS字曲線になる場合には、弾性不安定性と呼ばれ、圧力の伸長比依存性が負になる領域が生じることが知られている。このとき、ある圧力に対して、2つの安定な伸長比が存在することになる。細長い風船を強く膨らますと、所々に膨らんだ塊ができるのはこのためである。つまり、応力-伸長曲線がS字曲線を描く円筒状の材料には、局所的に膨らんだ塊ができやすい。このことは、健康でない血管に動脈瘤が生じやすい原因の1つと言われている。これに対して、健康な血管はJ字型の応力-伸長曲線を描くため、圧力の伸長比依存性が常に正となり、弾性不安定性が起こらない。すなわち、応力-伸長曲線がJ字曲線を描く健康な血管では、局所的に膨らんだ塊はできにくいことになる。その他にも、J字型の力学特性は、破壊エネルギーの蓄積を防ぐなど生体材料として様々な利点があり、生体機能の維持にきわめて重要な役割を果たしている。

環動ゲルは、上記で説明したように、生体のようなJ字型の力学特性を、滑車効果によって実現している。生体の場合には、筋肉を用いた能動的機構でJ字型の応力-伸長特性を現れるのに対して、環動ゲルの場合には、滑車効果を利用した自己組織化的機構で同じ特性を実現している点が異なるが、結果として力学特性が似ていることが重要である。以上のように、環動ゲルは滑車効果によって生体材料としては理想的な力学特性を示すこ

とが分かる。

2. 3 環動高分子の構造解析

ゲルのナノスケールでの構造や不均一性を調べるのに中性子散乱はよく使われる有効な手段である。通常の化学ゲルを一軸方向に延伸しながら小角中性子散乱パターンを測定すると、延伸方向に伸びたパターンが観測される。これをアブノーマルバタフライパターンと呼んでいる。延伸によってその方向に高分子鎖が配向すると、延伸と垂直方向に引き伸ばされたパターン（ノーマルバタフライパターン）が見られるはずであり、実際に高分子溶液やフィルムではそのようなパターンが観測されている。これに対し、

ゲル中には固定した架橋点分布の不均一性が存在するため、高分子鎖の配向よりもむしろ凍結した揺らぎの影響の方が大きくなるために、アブノーマルバタフライパターンが生じるものと考えられている。しかも、延伸に伴い不均一性が增大するため、散乱強度も増加するという傾向が一般的である。

一方、環動ゲルでは、図8に示すように、架橋されたゲルとして初めてノーマルバタフライパターンが観測された。これは、環動ゲルの架橋点が自由に動くために、ゲル内部の不均一な構造・ひずみを緩和するような配置を自己組織的にとった結果であると考えている。また、延伸に伴い散乱強度の減少が見られた。以上の結果は、可動な架橋点を持つ環動ゲルが、架橋点が固定された通常の化学ゲルと大きく異なる特性を持つということを顕著に示している。すなわち、環動ゲルと化学ゲルの架橋点におけるナノスケールの構造の違いが、マクロな物性に大きな影響を与えていることになる。

2. 4 刺激応答性環動高分子

外部環境の変化に応じて可逆的に物性を変化させることのできる高分子材料は、基礎と応用の両見地から強く関心が持たれている。もし環動ゲルの滑車効果が外部刺激によって自由自在に制御できれば、ゲルの力学特性が外部刺激によって劇的に変化し、柔らかく良く伸びるゲルが突然硬く伸びなくなる、あるいはその逆が起こり得る。

我々は、アルキル基等で化学修飾したポリロタキサンを用いて環動ゲルを作成したところ、低温領域で透明で柔らかく膨潤した環動ゲルが温度上昇に伴い、転移的かつ可逆的に白濁し硬く収縮したゲルに変化することを明らかにした。また8の字架橋点が発電を持っ

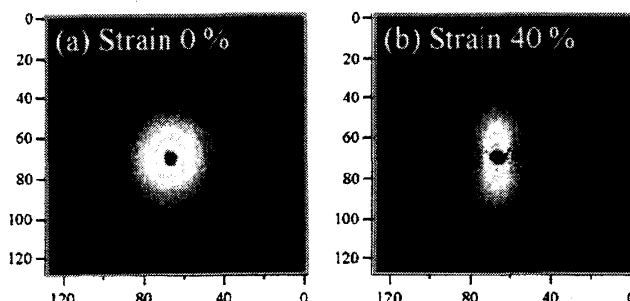


図8 環動高分子の一軸延伸下での中性子小角散乱パターン（伸長方向は横）。環動高分子では架橋された高分子としては初めてノーマルバタフライパターン（伸長と垂直方向のパターン）を示した。

たイオン性環動ゲルでは、イオン環境の変化によって同様の現象が観察されている。力学測定や放射光を用いた小角X線散乱測定から、この現象は、温度上昇に伴い疎水性相互作用により架橋点の凝集が起り、滑車効果が抑制されたためであることが明らかになった。すなわち、トポロジカルゲル独特の自由度であるナノスケールの環状分子（滑車）の運動性を外部刺激を用いて制御することが可能であり、これによりマクロな力学物性が実際に大きく変化することを示した。

2. 5 環動高分子の応用

以上のように、環動高分子材料は滑車効果により、従来の架橋点が固定された高分子材料とは異なる力学特性と構造を示す。このような特徴は、程度の差はあるものの、ゲルだけに限らず液体を含まない環動高分子材料全般に及ぶものと考えている。前述したように、環動高分子の特徴的な力学特性は、バイオマテリアルへの応用という点で高い優位性を示すだけでなく、繊維、塗料、接着などへの応用も期待されている。

液体を含む高分子ゲルの材料としての最大の特徴は、構成成分がほとんど液体でありながら液体を保持し固体（弾性体）として振舞う点である。従来の化学ゲルの材料設計では、高い液体分率と機械強度は相反するベクトル軸を形成していた。これに対して環動ゲルは、可動な架橋点を導入することで高分子を最大限に効率よく利用することにより、従来のゲル材料では実現不可能であった高い液体分率と機械強度を両立させることが可能である。以上のような理由から、環動ゲルの応用先としては、ゲルのあらゆる分野に及ぶと考えられている。特に、ポリエチレングリコールとシクロデキストリンからなる環動ゲルは生体に対する安全性・適合性が高いので、生体適合材料・医療材料分野への応用が期待されている。具体的には、ソフトコンタクトレンズ、眼内レンズ、人工血管、人工関節、化粧品などへの応用展開が進められている。

本技術については、物質に限定されない基本特許が日米中で成立していることから、2005年3月に本技術の実用化を促進するためのベンチャー「アドバンスト・ソフトマテリアルズ株式会社」を設立した。

架橋点が自由に動く高分子材料という概念は、前述したように、実は1980年代以降、高分子多体系の絡み合い効果を説明するために盛んに研究されてきたスリッピングリンクモデルとして理論家の間ではよく知られていた。環動高分子は、スリッピングリンクモデルを具現化した材料という点からも興味を持たれており、理論家の予想の検証にもなっている。しかし、環動高分子材料が示す様々な物性の中には、我々の予想を超えるもの、まだ十分に説明できていないものも少なくない。今後、環動高分子材料の応用展開が急速に進む中で、基礎的にも高分子科学におけるこの新規分野をさらに発展させていきたいと考えている。

【参考文献】

- 1) イアン・ハムレー著、好村滋之他訳、ソフトマター入門—高分子・コロイド・両親媒性

- 分子・液晶、シュプリンガー・フェアラーク東京 (2002).
- 2) 今井正幸著、ソフトマターの秩序形成、シュプリンガー・ジャパン (2007).
 - 3) Y. Okumura and K. Ito, *Advanced Mater.*, 13, 485 (2001).
 - 4) K. Ito, *Polymer J.*, in press.
 - 5) J. Araki, C. Zhao and Kohzo Ito *Macromolecules*, 38, 7524 (2005).
 - 6) T. Karino, M. Shibayama, Y. Okumura and K. Ito and, *Macromolecules*, 37, 6177 (2004).
 - 7) T. Karino, Y. Okumura, C. Zhao, T. Kataoka, K. Ito and M. Shibayama, *Macromolecules*, 38, 6161 (2005).
 - 8) C. Zhao, Y. Domon, Y. Okumura¹, S. Okabe, M. Shibayama and K. Ito, *J. Phys.: Condensed Matter*, 17, S2841 (2005).
 - 9) Y. Shinohara, K. Kayashima, Y. Okumura, C. Zhao, K. Ito, and Y. Amemiya, *Macromolecules*, 39, 7386(2006).
 - 10) J. Araki and K. Ito, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 44, 532 (2006).
 - 11) M. Kidowaki, C. Zhao, T. Kataoka, and K. Ito, *Chem. Commun.*, 4102 (2006).
 - 12) T. Kataoka, M. Kidowak, C. Zhao, H. Minamikawa, T. Shimizu and K. Ito, *J. Phys. Chem., B*, 110, 24377 (2006).
 - 13) J. Araki, T. Kataoka, N. Katsuyama, A. Teramoto, K. Ito and K. Abe, *Polymer*, 47, 8241 (2006).
 - 14) J. Araki and K. Ito, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 44, 6312 (2006).
 - 15) T. Karino, Y. Okumura, C. Zhao, M. Kidowaki, T. Kataoka, K. Ito and M. Shibayama, *Macromolecules*, in press.
 - 16) 奥村泰志、伊藤耕三、特許第3475252号、米国特許番号6828378B2.
 - 17) S. Granick and M. Rubinstein, *Nature Mater.*, 3, 586 (2004).