

戦略的創造研究推進事業  
ナノテクノロジー分野別バーチャルラボ

研究領域「医療に向けた自己組織化等の分子配  
列制御による機能性材料・システムの創製」

研究課題「トポロジカルゲルを利用した医療用  
生体機能材料の創製」

研究終了報告書

研究期間 平成14年11月～平成20年 3月

研究代表者:伊藤 耕三  
(東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授)

## 1 研究実施の概要

本研究は、外部刺激により架橋点の運動の制御が可能な新規トポロジカルゲル（環動ゲル）を創製し、医療への応用展開を図ることを目的として行った。環状分子に様々な修飾を施すことにより、温度、イオン環境、電場などの各種外場に応答するゲルを作成することに成功した。また、X線・中性子小角散乱、準弾性光散乱、AFMなどを用いて構造を詳細に調べるとともに、力学物性や膨潤収縮特性などを測定した結果、架橋点の自由な動きとその制御、従来の高分子材料とは大きく異なる物性などが次々と明らかになり、高分子科学の新しい分野を開拓しつつある。さらに、ソフトコンタクトレンズ、眼内レンズ、化粧品、繊維、塗料、人工血管・軟骨などへの応用展開も急速に進行中である。

① **新規環動ゲルの合成と物性**：温度、電場、イオン環境や光などの外部刺激により架橋点の運動の制御が可能な様々な新規環動ゲルを合成した。8の字状の架橋点にメチル基などの疎水性の修飾基を導入したところ、温度変化による急峻なゾルゲル転移、およびゲル状態での顕著な力学特性の転移が見られた。X線回折装置や熱測定装置などで調べた結果、温度上昇に伴い環状分子が1次元的に集合していることが明らかになった。これは、ポリロタキサンの段階で見ると、低温で親水部（ポリエチレングリコール）と疎水部（シクロデキストリン）がランダムに配列したランダムコポリマーを形成しているのに対して、高温ではシクロデキストリンの凝集により疎水部がブロックコポリマーを形成していることになる。一方ゲルの段階では、架橋点が凝集すると架橋点の運動が阻害されるため、架橋点が固定された化学ゲルと同様の力学特性および中性子小角散乱パターンを示すことが明らかになった。これは、温度によりゲル中の架橋点の運動さらには力学特性が大きく制御できることを示している。

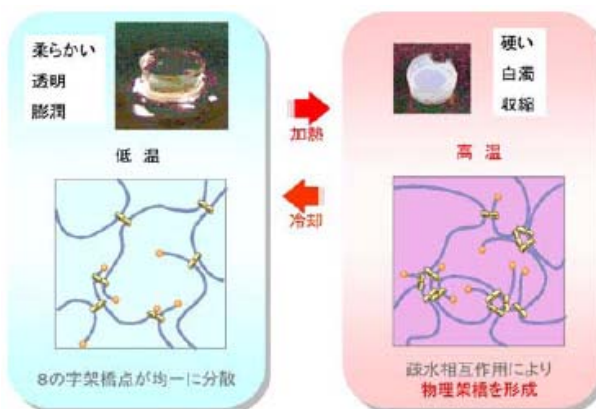


図1-1 温度応答性環動ゲル。低温では架橋点が自由に動けるが、高温になると架橋点が凝集し、力学特性が大きく変化する。

温度応答性環動ゲルで温度上昇に伴う凝集力を制御した結果、体温付近（37℃）で数十秒の間に熱可逆的な転移を示す環動ゲルの作成に成功した。すなわち、図1のように室温において透明で膨潤している環動ゲルが、皮膚に当てるとすぐに白濁と収縮を示すことになる。これまでの同様の温度応答性ゲル材料に比べ、環動ゲルでは白濁から透明状態へ戻るのがきわめて速いことが特徴である。これは、環動ゲルの場合には動く架橋点の凝集により転移が起こるという機構の違いによるものと考えている。このような新規機能性ゲル材料は、医療への応用展開が期待される。

また、環状分子上にカルボキシル基などのイオン性の修飾基を導入することにより、温度変化の場合と同様に、電場やイオン環境などの外部刺激により架橋点の運動および力学特性の制御が可能なゲルの作成に成功した。イオン性の環動ゲルは、乾燥重量の24,000倍という驚異的な膨潤収縮挙動を示すことが明らかになった。これは、従来の化学ゲルの最高膨潤率を1桁以上上回っている。また、環動ゲルは体積相転移を示さずに、連続的かつ可逆的にきわめて大きな体積変化を示すことが明らかになった。通常イオン性化学ゲルの場合には、不連続な体積相転移によって大きな膨潤・収縮が起こることが良く知られている。環動ゲルの特徴的な体積変化については、後述するようにX線小角散乱で詳細に調べ、これがマイクロ相分離によって起こることが明らかになった。さらに、膨潤収縮挙動の時間変化を調べた結果、きわめて大きなオーバーシュートを示すことが分かった。たとえ

ば、塩濃度の変化により 2,000 倍に膨潤する場合には、一度 5,000 倍まで膨潤してから 20 分程度で 2,000 倍に収縮するという奇妙な動的特性が見られた。しかも、このような大きなオーバーシュートは収縮過程でも観察された。これらの特異なオーバーシュート現象は、環動ゲルの滑車効果を反映したものと考えている。

さらに我々は、環動ゲルのシクロデキストリン環の水酸基に光応答性アゾベンゼンを導入し、さらに環動ゲルの架橋部位にアゾベンゼンを導入することによって、膨潤性を光で制御可能な光応答性環動ゲルの作成に成功した。その挙動は一旦大きく膨潤した後に収縮がおき平衡状態に達するという、環動ゲル固有のオーバーシュート挙動を示した。紫外光および可視光照射によって可逆的に膨潤収縮が誘起され、大きいものでは100%程度の体積変化が観測された。これはアゾベンゼン系光応答ゲルの体積変化としては従来に無い大きな応答であり、大きな伸張が可能な環動ゲルの特徴が反映されたものと考えている。また、構造色を示す環動ゲルの合成や、光応答性を示す様々なスマートシステムの構築にも成功した。

このような刺激応答性の環動ゲルに加えて、ポリロタキサン中で環状分子が自由に移動するという新しい自由度を用い、様々な新規ソフトマターを合成した。たとえば、ポリロタキサンのシクロデキストリン環にグラフト鎖を付けると、スライディンググラフトコポリマー (SGC) が形成できる。希薄溶液中のSGCは、温度に応答して側鎖の可動性に由来する凝集・解離の1次転移を起こすことを理論的に予測し、実験的に検証した。また、シクロデキストリン環に液晶基を付けることによって、側鎖型の液晶基が主鎖に沿って自由に移動あるいは主鎖の周りを自由に回転できるスライディング液晶性ポリマー (SLCP) の合成に成功した。SGCは、液晶エラストマーとして特異な電気光学的あるいは力学的応答を示すことが予想されており、ディスプレイやアクチュエータ分野への応用が期待されている。

② **環動ゲルの力学特性**：8の字架橋点による滑車効果の検証のために、環動ゲルの力学特性を従来の物理ゲルや化学ゲルと比較した。架橋点が自由に動く環動ゲルでは、物理ゲルや化学ゲルとは異なる応力-伸長曲線が観測された。たとえば一軸応力伸長特性の場合、架橋点が固定された高分子材料ではS字型になるのに対して、SRMではJ字型と極端に異なっている。このようなJ字型の一軸応力伸長特性は、皮膚や血管などの生体組織と同様であり、破壊が起こるのを防ぐ利点や、弾性不安定性を示さないなど、従来の架橋点が固定された高分子材料にはない優れた特徴をもたらす。また、滑車効果の結果、架橋しても高分子の運動性があまり落ちないため高分子材料中の物質の拡散や移動が速いことや、応力集中が起こりにくいので材料が疲労しにくいことなど様々な特長を示すことも明らかになった。このような独特の応力-伸長曲線を解釈するために、自由架橋点モデルという新しいモデルを提唱した。環動ゲルの力学特性は、この自由架橋点モデルによって定量的に説明できる。すなわち、環動ゲルの特徴的な応力-伸長曲線は、滑車効果によるものであることが、定量的に明らかになった。

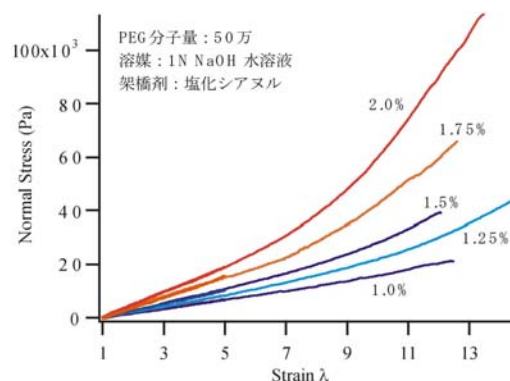


図1-2 環動ゲルの伸長応力曲線。通常の化学ゲルとは大きく異なる。

刺激応答性環動ゲルの場合には、架橋点が凝集して自由に動けなくなると化学ゲルと同様にS字型の伸長-応力特性を示すのに対して、架橋点が自由に動けると滑車効果の特徴であるJ字型の特性を示す。以上のように、外部刺激により架橋点の運動を制御し、それを通じて力学特性を制御するという本研究の目的が、定量的な解釈とともに達成されたことが分かる。

ごく最近、環動ゲルの詳細な二軸伸長実験が行われ、環動ゲルは、従来の化学的あるいは

は物理的に架橋された高分子材料（ゲルやフィルムを含む）と根本的に異なる異常な力学特性を示すことが明らかになった。一言で具体的に言えば、「応力が他方向のひずみからほとんど独立している」ことであり、一般の高分子材料ではまったく見られない特性である。本特性は、滑車効果以外には説明が困難であり、環動ゲルにおける滑車効果の存在がこれにより決定的になったと考えている。

さらに、AFMを用いた1分子計測法やフォースマッピング法により、環動ゲルの滑車効果を検証した。1分子計測法では、架橋点のシクロデキストリン分子をカンチレバーで補足することによって、架橋点に働く力を直接捉えた結果、滑車効果により高分子鎖に働く張力が均一化していることが分子レベルで明らかになった。また、フォースマッピング法では、ナノスケールでの環動ゲルの構造不均一性の可視化に成功した。環動ゲルは、貧溶媒中で架橋点が凝集した場合には不均一構造が形成され、それがマクロな力学特性を大きく変化させることを予想はしていたが、実際に貧溶媒中で **50-200 nm** 程度のドメインが形成していることが明らかになった。これは、環動ゲル中では安定なマイクロ相分離が形成されていることを示しており、X線小角散乱の結果と定量的に一致している。

③ 架橋点の運動性の評価：環動ゲルの架橋点の運動性を準弾性光散乱により評価した。通常、高分子準希薄溶液の準弾性光散乱を測定すると、協同拡散モードと自己拡散モードが観測される。しかし、シクロデキストリンが疎に詰まったポリロタキサンでは、それ以外にポリロタキサン上をシクロデキストリンが移動するスライディングモードが観測されることが明らかになった。スライディングモードは、密に詰まったポリロタキサンでは観測されない。スライディングモードの拡散定数は、シクロデキストリンの自由な拡散に比べ2桁ほど小さいことが分かった。ゲル化した後もスライディングモードが観測されることから、環動ゲルの架橋点が自由に動いていることやその拡散定数が明らかになった。

④ 中性子小角散乱：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小角散乱(SANS)、X線小角散乱(SAXS)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。これに対して環動ゲルでは、架橋されたゲルとしては初めて、ノーマルバタフライパターンが観測された。これは、滑車効果によって、ゲル内部の不均一な構造・ひずみが緩和され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が明らかになった。

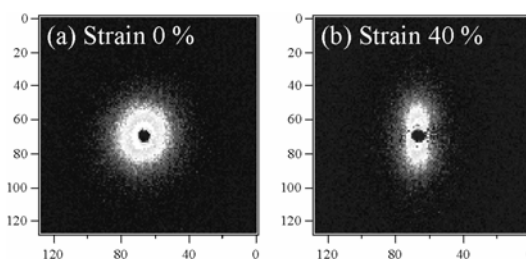


図1-3 中性子小角散乱パターン。遠心前（左）と延伸後（右）。架橋されたゲルとしては初めてノーマルバタフライパターンが観察された。

⑤ 放射光X線小角散乱：放射光X線小角散乱法により、環動ゲルが膨潤する途中でゲルの構造をリアルタイムで測定した結果、環動ゲルが体積相転移を示さない理由を解明することに成功した。化学ゲルの場合には、マイクロ相分離が起こると膨潤相と収縮相の界面での局所的歪エネルギーが大きくなるため、一般にマイクロ相分離は安定ではないとされている。これに対して環動ゲルの場合には、架橋点の凝集により局所的歪エネルギーを緩和することができるため、膨潤相と収縮相に容易に相分離できると考えられる。実際に、膨潤過程の途中でX線小角散乱を測定した結果、数十 nm のところにマイクロ相分離構造を示唆す

る明確なピークが見出だされた。ピークの強度や波数から、環動ゲルのマイクロ相分離構造について詳細な知見が得られ、環動ゲルが体積相転移を示さない理由が明らかになった。

また、イオン環境を変えながら放射光を用いて2次元小角X線散乱を測定し、溶媒が架橋点の凝集や滑車効果の発現/消失に及ぼす影響を明らかにすることに成功した。ゲルを一軸延伸した際には良溶媒下での環動ゲルは等方的な散乱像を示した。それに対して貧溶媒下では、(A) 小角側ではバタフライパターンとして知られる異方的な散乱像、(B) 広角側では延伸と垂直な方向に長軸をもつ楕円状の散乱像、を示した。以上の結果は、架橋点の凝集の有無によって解釈することができる。

⑥ 環動ゲルの応用:環動ゲルを応用する上でいくつかの重要な知見が得られた。1つは、溶媒として水以外にイオン性液体や低分子ポリエチレングリコールを含む様々な環動ゲルを作成することに成功した点である。これによって、環動ゲルの用途が飛躍的に広がることになり、広範な用途に応じたゲルの材料設計が可能になった。もう1つの特筆すべき成果は、ポリロタキサンが修飾なしで可溶性溶媒を新たにいくつか発見した点である。これにより、新規修飾反応が可能になっただけでなく、ポリロタキサンの繊維化・フィルム化が可能になった。以上の2点については、複数の特許出願を行い、権利化を現在図っている。当初はゲルの分野だけに限られていた可動な架橋点という概念が、高分子材料全般に広がりつつある。

また、ポリエチレングリコール(PEG)以外の高分子をポリロタキサンの軸とする環動ゲルを作成することにも成功した。PEGは、生体安全性は高いと考えられているが、酸化されやすいために、人工軟骨のように長期間生体内で使用する場合には、耐久性という点で問題があると考えられている。そこで、ポリジメチルシロキサン(PDMS)を主鎖としてポリロタキサンを作成し、シリコンを主成分とした環動ゲルを作成した。Si-O結合は、C-C結合に比べ25%結合エネルギーが高いため、PDMSは耐熱性が高いだけでなく、耐酸化性や耐薬品性などにも優れている。PDMSを軸高分子とする環動ゲルは、従来のPEGを軸高分子とする環動ゲルに比べて耐久性に優れていることが予想されるので、生体軟組織の長期間代替材料として利用できるだけでなく、耐熱性などが要求される工業用途としての応用も大いに期待されている。

## 2 研究構想及び実施体制

### (1) 研究構想

本研究は、架橋点が自由に動く環動ゲルの優れた特性をさらに発展させ、外部刺激を用いて架橋点の運動を制御することにより、刺激によって力学特性が劇的に変化する革新的ゲル材料を創製し、医療分野の発展に資することを目標として行った。本目標を実現するためには、刺激応答性の様々な新規環動ゲルを合成するだけでなく、架橋点の運動、すなわち滑車効果に関する詳細な知見が必要である。そこで、環動ゲルの力学特性を詳細に調べるとともに、光、中性子、放射光X線などを用いた散乱測定による構造解析を行い、滑車効果の存在を様々な角度から検証しながら、その性質を明らかにすることを目指した。

また、滑車効果がゲル材料だけでなく、一般の液体を含まない高分子材料にも有効で普遍的な概念であることが、研究の進捗とともに明らかになってきたため、応用分野を広範囲に拡充して、本研究の成果が産業や社会全般に急速に波及することも目指した。このため、様々な溶媒に可溶性ポリロタキサンの開発や、軸高分子のポリエチレングリコールからの変更、環動性を利用した新規ソフトマターの開発などについても積極的に取り組むこととした。

本研究目標を実現するために、以下の2つの研究グループを設定した。

## 東京大学柏キャンパスグループ

### 東京大学大学院 新領域創成科学研究科 (伊藤耕三)

研究実施項目：環動ゲルの構造解析および動的制御の実現

概要：イオン環境、温度、電場などの外部刺激により架橋点の運動の制御が可能な新規環動ゲルを合成し、中性子散乱・X線小角散乱などを用いた構造解析と外部刺激による力学特性の動的制御の実現を目指す。環動ゲルの各成分の中から、外部刺激に敏感に反応し、架橋点の運動が顕著に阻害されることが確定的な組み合わせを選択し、新規環動ゲルを合成する。次に、環動ゲルに外部刺激を与えながら、中性子散乱・X線小角散乱などを用いて、環動ゲルの構造、架橋点の運動の変化を詳細に調べる。同時に力学特性を測定し、巨視的な力学特性と微視的な架橋点の運動の相関を詳細に解明する。以上のような測定によって系統的に得られた結果を理論的に解析し、外部刺激によって力学特性が大きく変化する環動ゲルの材料設計にフィードバックする。また、環動ゲルの応用展開に必要な様々な新規合成にも取り組むこととする。

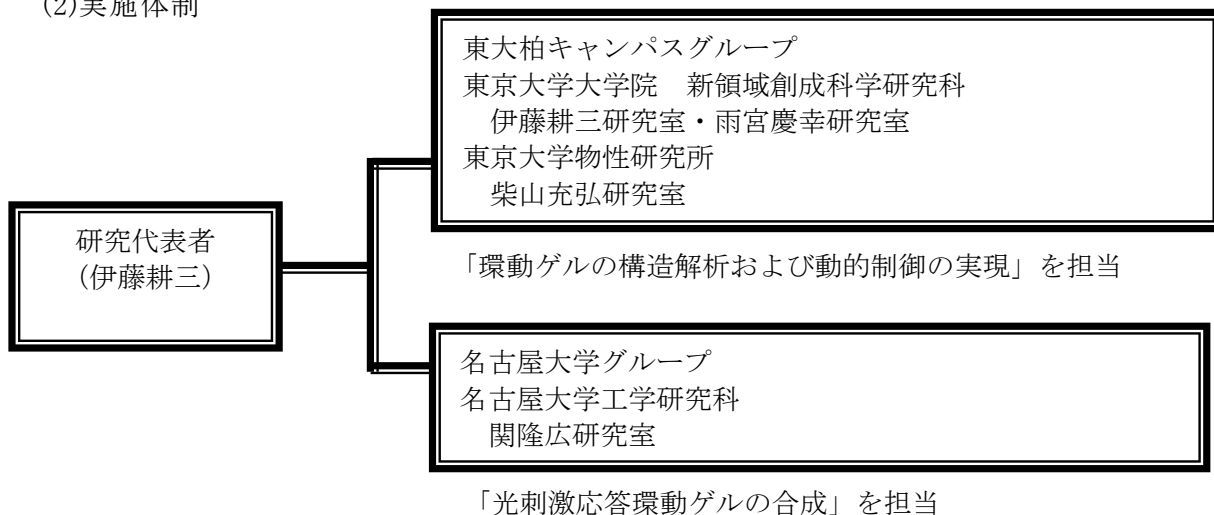
## 名古屋大学グループ

### 名古屋大学大学院 工学研究科 (関隆広)

研究実施項目：光刺激応答環動ゲルの合成

概要：光によって力学特性・界面特性が顕著に変化する新規な環動ゲルを創出することを目的とする。光応答を効果的に発現させるために分子配列や界面設計を考慮に入れながら、アゾベンゼン等の光反応部位を組み込んだ環動ゲルを合成する。光に応答して力学特性・界面特性が顕著かつ高速に変化し、変形や移動が誘起される新たな機能性ゲルの創成を行う。

## (2)実施体制





### 3 研究実施内容及び成果

#### 3.1 環動ゲルの構造解析および動的制御の実現(東大柏キャンパスグループ)

##### (1)研究実施内容及び成果

###### (1-1) 新規環動ゲルの合成と物性

###### (1-1-1) 温度応答性環動ゲル

グルコースが1,4-グリコシド結合により環状につながった構造を有する分子をシクロデキストリン(CD)と呼び、水中でその疎水性の空洞に多様な種類の分子を取り込むことが知られている。近年ではCDは高分子とも包接錯体を形成することが見出され、現在多くの研究が報告されている。また、包接錯体形成後、高分子末端をかさ高い置換基で修飾した分子はポリロタキサンと呼ばれ、環状分子が高分子に沿って運動できるという独特のコンフォメーション変化を示す超分子である。近年、この分子の特徴を利用して、シクロデキストリンナノチューブ、分子被覆導線などの新しい材料が設計され、報告されている。特にグルコース6単位により構成される $\alpha$ -CDと、水溶性高分子であるポリエチレングリコール(PEG)からなるポリロタキサン(図3-1)は、PEGが、多くの $\alpha$ -CDに包接されるため、その中でも最も多く研究が行われている。近年我々の研究室では、PEGと $\alpha$ -CDからなるポリロタキサンを用いて、環状分子で構成された架橋点が高分子に沿って運動できる新しい材料である環動ゲルの合成に成功し、環動ゲルを含むポリロタキサンをベースとした新規材料、あるいはブレンド材料への応用展開を検討してきた。本研究では、このポリロタキサンを構成要素とした材料の開発、及びその物性について報告する。

CDにより疎に包接されたポリロタキサンにおいて、外部環境変数、特に温度などにより環の運動性を制御し、ポリロタキサンの形態や凝集構造などを変化させることは、応用の上からも非常に興味深い。また、これら外部環境応答性を環動ゲルと組み合わせることにより、外場により物性が変化する環動ゲルの構築が可能である。しかしながら通常のPEGと $\alpha$ -CDからなるポリロタキサンは、温度に対する応答性は極めて低い。そこでこの $\alpha$ -CDの水酸基をメチル基に置換することにより、疎水性相互作用を用いたポリロタキサン構造の制御を試みた。

本実験では、PEG分子量35,000、 $\alpha$ -CDの包接率が28%程度と、環状分子が疎に包接したポリロタキサンを用いた。このポリロタキサンを、脱水ジメチルスルホキシド(DMSO)、アルゴン雰囲気下において、水酸化ナトリウム、ヨウ化メチルを用いて水酸基のメチル基への置換反応を行い、メチル化ポリロタキサン(MePR)を合成した。結果として得られるMePRは、試薬の量によりメチル化率が95%まで制御可能である。我々は、高メチル化ポリロタキサン水溶液が、低温でゾル、高温でゲルと、熱可逆的なゾルゲル転移を示すことを見出した(図3-2)。これに対して、低メチル化ポリロタキサンは、中性の水に可溶であるだけではあるが、その水溶液は温度依存性を示さない。そこで、このMePRのゾルゲル転移とポリロタキサン構造、及び環状分子の運動性との関連について、特にメチル化率が100%に近いMePRを用いて詳細に調べた。

研究に用いたメチル化率の高いMePRは、低温では透明で粘性の低い流体であったが、高温で白濁し、流動性のないゲルとなった。そこで、水溶液中におけるMePRの相図を試験管

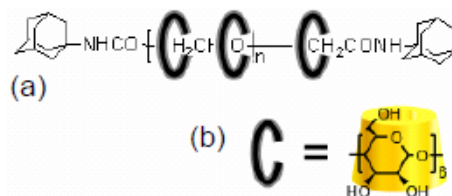


図3-1 Molecular structures of polyrotaxane (a) and  $\alpha$ -cyclodextrin (b).

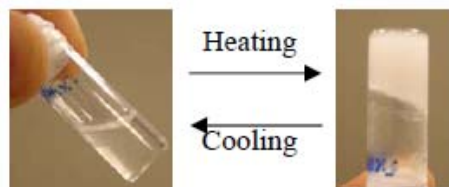


図3-2 Heat-induced sol-gel transition of methylated polyrotaxane aqueous solution.

倒立法により求めた結果、図3-3のような相図が得られた。この結果、ゾルゲル転移温度は、濃度に大きく依存していることが分かった。このゾルゲル転移温度と、DSC測定により得られた吸熱変化を示す温度は、高濃度領域においては良い一致を示したが、低濃度領域では濃度の低下とともに差が開く傾向が見られた。これは、ポリマー濃度が低い溶液では、ポリロタキサンネットワークを形成出来ないためであると考えている。

また、MePRの構成成分であるトリメチル $\alpha$ -CDとPEGの吸熱を測定することにより、MePRの吸熱の原因について検討した。その結果、トリメチル $\alpha$ -CD水溶液が、70-80°C近傍において鋭い吸熱を示すことから、MePRの吸熱の原因は、主にトリメチル $\alpha$ -CDの疎水性相互作用によるものと考えられる。しかしながら、MePRの吸熱は、トリメチル $\alpha$ -CDに比べてはるかに低温で吸熱が生じている。これはCDが高分子に拘束されていることによる局所的な濃度の増大が原因の一端であると推測される。

続いて、このヒドロゲルの動的構造を、レオロジー測定により調べた。図3-4(a)に、MePR溶液の動的粘弾性測定の結果を示す。この系は低温で損失弾性率 $G''$ が貯蔵弾性率 $G'$ を上回り、流動的な性質を示した。しかしゾルゲル転移近傍では、この溶液はわずか数度で急速に流動性を失い、 $G'$ が $G''$ を上回る弾性的な応答を示している。同時にこの溶液のゲル領域においては、低周波数において $G'$ がほとんど一定の値を示すことから、非常に長時間の緩和を有する強いネットワークを有していることが分かった。また、低周波数での平坦領域における弾性率を平衡的な弾性率とみなし、温度に対し求めた結果、図3-4(b)に示すように温度に対して臨界的であった。そこで、有限サイズのクラスターと、マクロなネットワークを有する臨界ゲルのモデルを仮定したところ、この臨界指数は2程度の値を示し

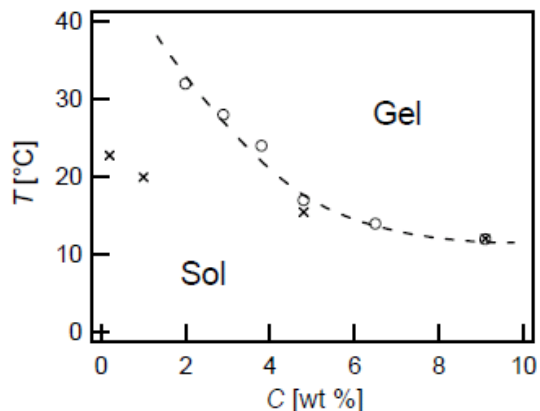


図3-3 Phase diagram of MePR in water determined by the tube inversion method (open circle) and DSC (cross).

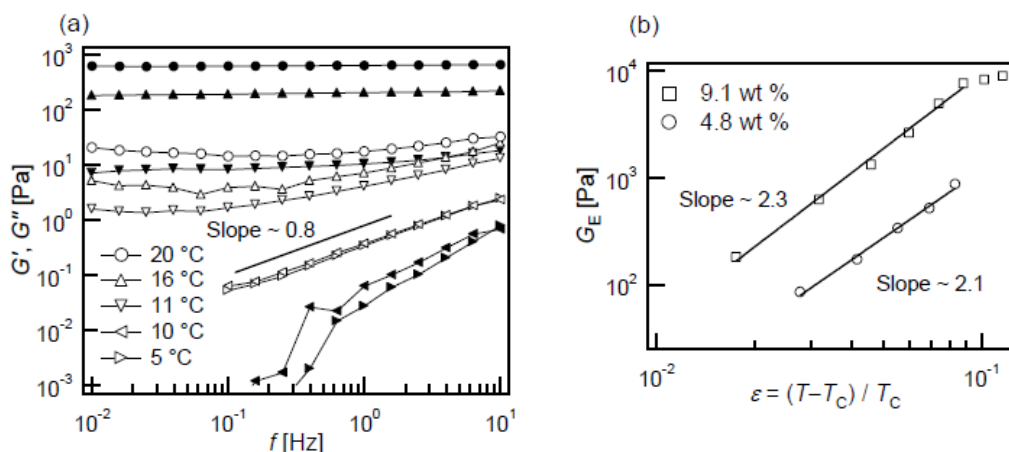


図3-4 Frequency dependence of storage modulus (closed mark) and loss modulus (open mark) (a) and temperature dependence of quasi-equilibrium shear modulus (b).



た。これは理論的に予想される指数に近い値であり、このことからMePR溶液のゾルゲル転移は、クラスターの会合により成長する転移であると推測される。

しかしながら、疎水性相互作用によるゲル化において、何故このような強い架橋構造が形成されるのかについては、レオロジー測定では明確な結論が得られない。そこで、広角X線散乱により、ゲルの静的な構造を逆空間において観察したところ、図3-5のような散乱プロファイルが得られた。測定で得られた結果は、水の散乱を差し引いて示している。低温でのゾル状態におけるX線散乱プロファイルは、水の強いアモルファスな散乱とほぼ同じであった。しかしながら、温度を上昇させ、ゲルを形成させた後に同様の測定を行うと、結晶由来のいくつかの散乱が観測された。この散乱ピークの位置は、粉末MePR中でのCDの散乱とほぼ同位置に出現していることから、MePR溶液は、高温においてCDの局在化が進行していることが示唆された。この結果MePRのゲルは、疎水性相互作用のみならず、この局在化された微結晶性の擬似架橋点により、強いネットワークを形成しているものと考えられる。このことからポリロタキサンは、外部環境の変化によりゲル状のマイクロ相分離構造を形成するが、同時にポリロタキサン一分子内においてもCDが相分離していることが明らかになった。

このようにメチル化率の高いMePRは、水溶液中において、CDの局在化が物性変化に大きな影響を与えていたことが分かった。一方メチル化率のより低い部分メチル化物も、水中において興味深い性質を示す。図3-6に、1グルコース当たりのメチル基導入数(DS)の異なるMePRの、水溶液中におけるDSCプロファイルを示す。DS=2.8の非常にメチル基導入率が高いMePRでは、既に議論したように微結晶形成による低温領域でのブロードな吸熱が得られるが、DS=2.6と僅かにDSが下がるだけで、MePRは低温でのブロードな吸熱と、55°C近傍における鋭い吸熱の2種類の転移を示すように変化する。また、さらに低いDSのMePRでは、低温での吸熱はほとんど観測されなくなる。このように、ポリロタキサンの疎水性はメチル基導入により単純に増加するわけではなく、ゾルゲル転移の際に、非常に複雑な相互作用が分子内に存在することが推測される。特に、僅かに水酸基の残ったポリロタキサンにおいて最も大きな吸熱が観測されるということは非常に興味深い。このような現象が生じる原因の一端として考えられるのは、ポリロタキサン内部に存在する糖の水酸基間の強い相互作用である。メチル化率の非常に高いMePRでは、CDに存在する未修飾の水酸基は比較的分散して存在していると考えられる。このとき1つの水酸基と水分子が水素結合を形成しており、55°C付近のピークはこ

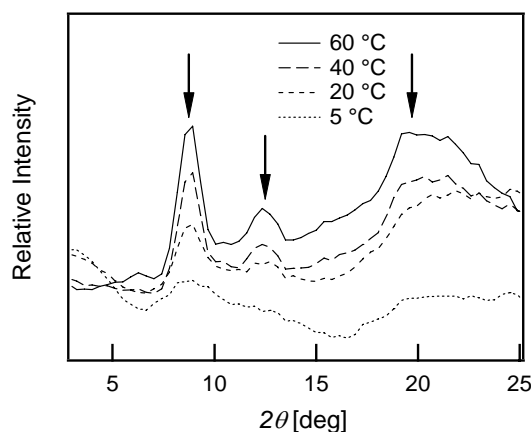


図3-5 X-ray diffraction patterns for 9.1 wt% MePR solution at 5°C, 20°C, 40°C, and 60°C.

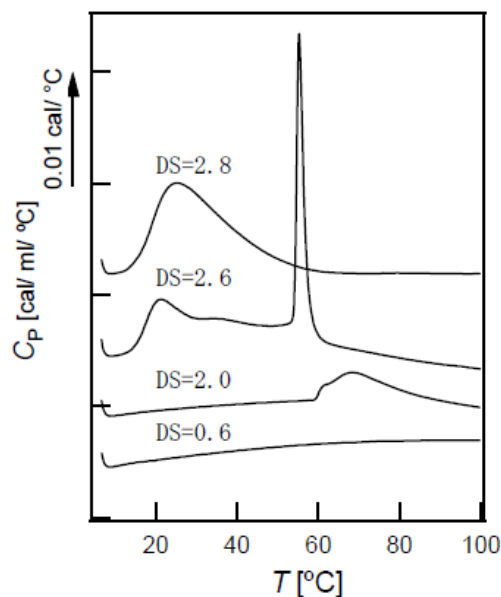


図3-6 DSC thermograms for solutions of methylated polyrotaxanes with various degree of substitution (DS).

の水素結合の形成に関係していると推測される。

さらにメチル化物が低くなると、CD内部に水酸基が比較的多く存在するため、これらが水分子と多体的な結合を形成するはずである。これらの結合に様々な種類があると、結合エネルギーに分布が生じ、その結果吸熱ピークがブロードになる。低温の転移と高温の転移では、透過率測定及び動的散乱から、その転移挙動に大きな差があることが分かっている。低温での転移では、既に触れたように、クラスターが徐々に大きくなるクラスター形成過程が観測されるが、高温の転移はより急峻に変化しており、水分子の脱水和が関係しているのではないかと考えている。

以上のように、ポリロタキサンにメチル基などの疎水性の修飾基を導入したところ、温度変化による急峻なゾルゲル転移が見られた。X線回折装置や熱測定装置などで調べた結果、温度上昇に伴い環状分子が1次元的に集合していることが明らかになった。これは、ポリロタキサンの段階で見ると、低温で親水部（ポリエチレングリコール）と疎水部（シクロデキストリン）がランダムに配列したランダムコポリマーを形成しているのに対して、高温ではシクロデキストリンの凝集により疎水部がブロックコポリマーを形成することになる。一方ゲルの段階では、架橋点が凝集すると架橋点の運動が阻害されるため、架橋点が固定された化学ゲルと同様の力学特性および中性子小角散乱パターンを示すことが明らかになった。これは、温度によりゲル中の架橋点の運動さらには力学特性が大きく制御できることを示している。

さらに、これらの部分メチル化ポリロタキサンを架橋することにより、通常のポリロタキサンと同様に、環動ゲルを得ることが出来る。しかしながらこの環動ゲルは、未修飾のポリロタキサンから得た環動ゲルとは物性が大きく異なり、中性の水環境化で膨潤する。また高温においてはこのゲルは収縮し、白濁する体積相転移現象を示した。また、温度応答性環動ゲルで温度上昇に伴う凝集力を制御した結果、体温付近（37℃）で数十秒の間に熱可逆的な転移を示す環動ゲルの作成に成功した。これまでの同様の温度応答性ゲル材料に比べ、環動ゲルでは白濁から透明状態へ戻るのがきわめて速いことが特徴である。これは、環動ゲルの場合には動く架橋点の凝集により転移が起こるといった機構の違いによるものと考えている。このような新規機能性ゲル材料は、医療への応用展開が期待される。

#### （1-1-2）イオン性環動ゲル

ゲルが溶媒を吸収して大きくなる膨潤現象は、ゲル科学において理論・実験の両面から長年研究されており、また応用の観点からも大変重要である。従来の化学ゲルでは、電解質化で生じるクーロン斥力により、その膨潤特性が大幅に向上することが知られている。しかし化学ゲルが大きく膨潤する場合、その限界は短い高分子鎖によって決まる。そのため長い高分子鎖は弛んだまま生かされないと考えられており、実際に、化学ゲルの膨潤限界は乾燥重量の2,000倍程度と報告されている。しかし環動ゲルでは、8の字架橋点を通して高分子鎖が長さを補い合う「滑車効果」により、化学ゲルを超える大幅な膨潤が期待される。

本研究ではイオン化した環動ゲルを合成して、その最大膨潤率の測定を行った。また、溶媒組成の変化に伴う膨潤・収縮挙動を観察した。さらに見出された特異的な膨潤・収縮挙動の機構を解明するため、X線小角散乱によってゲル内部の不均一構造を観察した。

環動ゲルの前駆体であるポリロタキサンとして、軸であるポリエチレングリコール(PEG)の分子量が35,000で $\alpha$ -シクロデキストリン( $\alpha$ -CD)の充填率が28%のもの(PR-3.5)、およびPEGの分子量が500,000で $\alpha$ -CDの充填率が23%のもの(PR-50)を用いた。1 mol/l水酸化ナトリウム水溶液にPR-3.5は10wt%、PR-50の場合は5wt%で溶解し、塩化シアヌルを3.5wt%になるよう加え、モールドに注入して27℃でゲル化した。2~3時間のゲル化反応後、モールドから取り出したゲルを、グリシンを過剰に溶解した0.1 mol/l水酸化ナトリウム水溶液に入れ、電荷を導入すると共に架橋反応を終了させてサンプルを得た。主に、体積変化測定には直径0.143mmの円柱状サンプルを、X線小角散乱には厚さ0.5mmのシート状サンプルを用いた。

体積変化測定には、高速かつ連続的に溶媒置換が可能な微小温調セルを作成した。また、高膨潤時のゲルと溶媒との微小な屈折率差を可視化する光学系を開発して、自動撮影システムによりサンプル形状の長時間観察を可能にした。また、ゲルに蛍光色素を修飾して、蛍光顕微鏡によりゲルの形状を観察した。X線小角散乱測定は高エネルギー研究機構の放射光科学研究施設BL-15Aで行った。

環動ゲルの膨潤性能を調べるために、PR-50から合成した環動ゲルを良溶媒である純水に置換して膨潤実験を行い、最高膨潤度を測定した。その結果、ゲル化時間が1時間40分の環動ゲルでは最大で乾燥時の23,800倍、すなわち化学ゲルの膨潤限界の更に10倍にも膨潤することを確認した(図3-7)。これは、8の字架橋点の滑車効果により、高分子の長さを最大限に活かして膨潤したものである。

溶媒組成の変化による体積変化測定では、PR-3.5からサンプルを合成した。平衡膨潤度測定では、良溶媒に水、貧溶媒にエタノールを用いて、その組成を変化させた。その結果、協同的な1次体積相転移を起こす電解質化学ゲルとは対照的に、電解質環動ゲルは溶媒組成の変化に対して、履歴のない連続な体積変化を示した(図3-8)。

また、貧溶媒にアセトンを用いた場合、低架橋・高膨潤率の領域でその濃度を増やすと、環動ゲルの平衡体積が逆に膨潤する現象を見いだした。これはアセトン濃度の増加に伴って溶媒の誘電率が低下し、架橋点間のクーロン斥力が遮蔽されにくいためと考えられている。

膨潤・収縮のキネティクス測定としては、短時間で溶媒組成を切り替えてから平衡体積に至るまでの膨潤度を測定した。その結果、良溶媒化に伴う膨潤過程において、置換前後の溶媒の濃度差が大きい場合、置換直後に膨潤度が一度増大してその後減少するオーバーシュートが観測された。一方、濃度差の小さい溶媒へ置換した場合は、従来通り指数関数的に膨潤度が増大した。濃度差の大きい良溶媒へ置換すると、ゲル内外に急激な浸透圧差が生じる。これを解消するために、勢い良く外部の良溶媒がゲル内に過剰に流れ込み、平衡体積を超えるオーバーシュートを起こすと考えられる。

また、貧溶媒化に伴う収縮過程においては、濃度差の小さい溶媒へ置換した場合に、一旦過渡的な膨潤を起こした後に収縮する興味深い現象を見出した。しかも、その現象が溶媒置換の度に起こることも確認した(図3-9)。その一方で、濃度差の大きい溶媒へ置換した場合は、従来通り指数関数的に膨潤度が減少した。さらに、膨潤率が100倍以上ではゲルのサイズを小さくしたにもかかわらずきわめて遅い体積変化を起こすことがわかった。

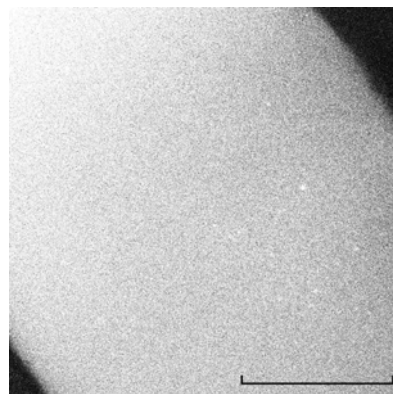


図3-7 純水中で膨潤した環動ゲルの蛍光顕微鏡像(太さ1.50mm 乾燥時の23,800倍)

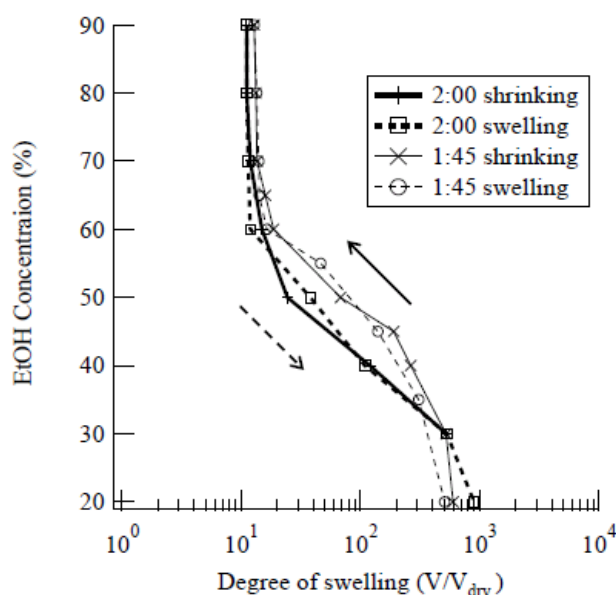


図3-8 エタノール-水混合溶媒の組成変化に対する環動ゲルの膨潤度変化(ゲル化時間:2:00および1:45)。



電解質化学ゲルの平衡体積は溶媒変化に対して普遍的に一次の体積相転移を示すが、電解質環動ゲルでは連続的に変化する。この原因は環動ゲルの網目構造にあるのではないかと考えた。そこで様々な膨潤度のサンプルをX線小角散乱測定により観察した。その結果、大きく膨潤した環動ゲルは均一で、散乱関数は特定のピークを示さなかった。しかし収縮するにつれ、不均一性が増大し、30~60nmにピークを持つ構

造、すなわちナノスケールの相分離を確認した。さらにアセトン-水混合溶媒系では、その相分離構造の発生・成長・解消を表す散乱ピークのシフトが観測された(図3-10)。

従来の一次体積相転移理論は、体積変化が均一なAffine変形を仮定している。化学ゲルではネットワークが共有結合で固定されていて体積変化が協同的になるために、この仮定が有効であった。一方、実験結果は環動ゲルの収縮過程がAffine変形ではなく相分離、すなわち膨潤相と収縮相が混在することを示唆している。環動ゲルの収縮は主に8の字架橋点間の水素結合による凝集が駆動力と考えられる。8の字架橋点間はスライディング出来るために、凝集に伴う高分子鎖の歪みのエントロピー損失を軽減できると思われる。したがって、X線小角散乱測定では、8の字架橋点同士が集まった収縮相とネットワークを形成する

PEG鎖の膨潤相の相分離を観察したと考えられる。貧溶媒化に伴う収縮相と膨潤相の比率は連続的に変化するため、マクロスケールの体積は一次相転移を起こさず連続的に変化したと考えている。

以上のように、環状分子上にカルボキシル基などのイオン性の修飾基を導入することにより、乾燥重量の24,000倍という驚異的な膨潤収縮挙動を示す環動ゲルの作成に成功した。これは、従来の化学ゲルの最高膨潤率を1桁以上上回っている。また、環動ゲルは体積相転移を示さずに、連続的かつ可逆的にきわめて大きな体積変化を示すことが明らかになっ

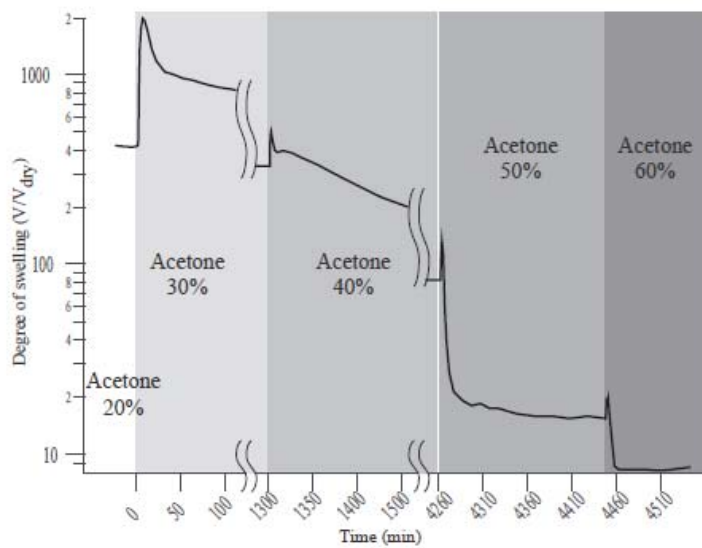


図3-9 段階的に貧溶媒化させたときの膨潤度の変化、収縮過程にもかかわらず過渡的な膨潤が観測される。

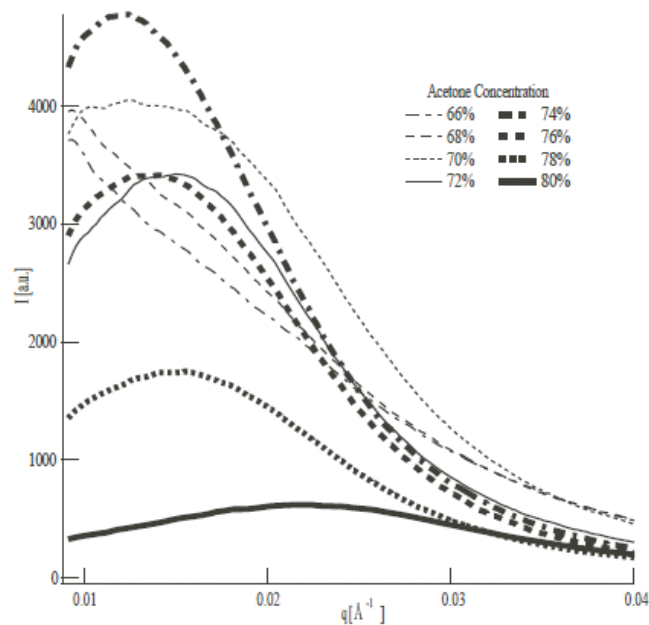


図3-10 X線小角散乱測定より得られた散乱関数 (アセトン-水混合溶媒 アセトン組成 66~80%)

た。通常のイオン性化学ゲルの場合には、不連続な体積相転移によって大きな膨潤・収縮が起こることが良く知られている。環動ゲルの特徴的な体積変化については、X線小角散乱で詳細に調べ、これがマイクロ相分離によって起こることが明らかになった。さらに、膨潤収縮挙動の時間変化を調べた結果、きわめて大きなオーバーシュートを示すことが分かった。たとえば、塩濃度の変化により2,000倍に膨潤する場合には、一度5,000倍まで膨潤してから20分程度で2,000倍に収縮するという奇妙な動的特性が見られた。しかも、このような大きなオーバーシュートは収縮過程でも観察された。これらの特異なオーバーシュート現象は、環動ゲルの滑車効果を反映したものと考えている。

### (1-1-3) スライディンググラフトコポリマー (SGC)

ポリロタキサン(PR)は、線状高分子が複数の環状分子を貫いたネックレス状の超分子であり、特にポリエチレングリコールと $\alpha$ -シクロデキストリン( $\alpha$ -CD)からなるPRはよく知られている。このPRのCD上にある多数の水酸基を他の官能基で置換することで、物理的、化学的な性質を変化させることが可能である。その中の一つとして、CDに直鎖状分子をグラフトさせたスライディンググラフトコポリマー(SGC)があり、これはPR誘導体としてだけでなく側鎖が可動なグラフトコポリマーと考えることができる。まず我々は、側鎖の可動性に由来するSGCの凝集・解離特性を理論的に調べた。その結果、以下のような結論が得られた。

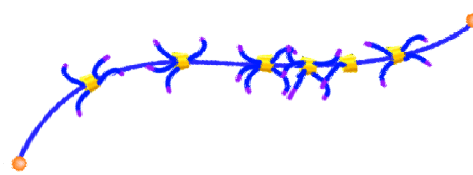


図 3-11 スライディンググラフトコポリマーの模式図

#### ① 1本鎖の場合(希薄系に対応)

Flory-Huggins モデルを用いて、自由エネルギーを求めたところ、側鎖の長さによって違いはあるが温度によって側鎖の凝集・解離の1次転移を示すことが明らかになった。

#### ② 多体系の場合(融液状態に対応)

Helfand らによるマイクロ相分離構造の標準理論をもとに、平衡ドメイン周期の温度依存性を求めるために、側鎖の可動性を反映した自由エネルギーを求めたところ、温度変化に伴いドメイン周期が1次転移的に変化することが明らかになった。

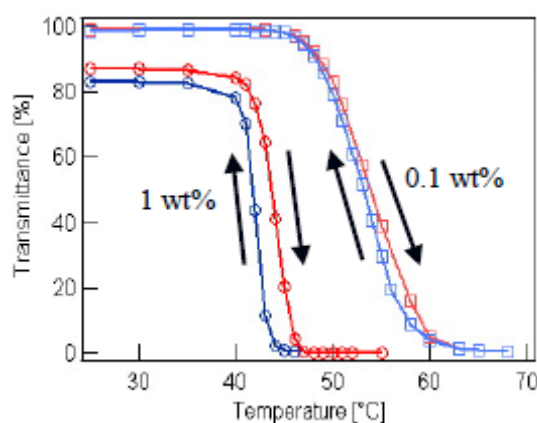


図 3-12 Temperature dependence of the transmittance of C2E2-g-PR HD 1 wt% and 0.1 wt% aqueous solution.

以上の理論を実験的に検証するために、実際にPRに側鎖をグラフトしてSGCを合成し、その溶液の温度応答特性の測定を行った。

PRのCD部位の水酸基に diethylene glycol monobutyl ether (C2E2)を側鎖として導入し、SGC (C2E2-g-PR)を合成した。SGCは側鎖の修飾密度が高いもの(HD)と低いもの(LD)の2種類を調製した。NMRとGPCで同定を行ったところ、純度は95%以上、側鎖の修飾本数はHDでCD1個当たり8本、LDで2本と求めた。得られたSGC水溶液の透過率測定、示差走査熱量測定(DSC)、動的光散乱測定(DLS)を、温度を変化させながら行い、温度応答挙動を観測した。

図3-12にHD水溶液の透過率測定結果を示す。1wt%水溶液は昇温過程では45°C付近で白濁し、透過率が急激に低下した。0.1 wt%溶液では45-60°Cにわたって透過率の低下が観察された。この白濁化は凝集体形成によるものであり、DSC測定においても吸熱・発熱ピークが45°C付近で観測されている。なお、LDでは25-70°Cで透過率は90%以上のままであり、特徴的な温度応答挙動は観測されなかった。DLS測定から凝集体の流体力学的半径を求めると、低温ではHD、LD



共に 15 nm 程度であり、分子が分散していると考えられるが、高温では HD は凝集体による多重散乱のため観測されず、LD は 15nm のものの他にも 150nm 程度の凝集体が観察された。高温にすると、HD 水溶液は親水性の主鎖を疎水相に巻き込んだ凝集体を形成し、LD 水溶液は一部に凝集体が形成されるが、分子分散も同時に存在するものと考えられる。以上の結果は、SGC が希薄溶液中で1次転移を示すことを意味しており、我々の理論とも定性的に一致している。

(1-1-4) スライディング液晶性ポリマー (SLCP)

ポリロタキサン(PR)は、線状高分子が複数の環状分子の内部に取り込まれ、さらにその両端が嵩高い置換基によってキャッピングされた構造を持つ超分子である。当研究室では最近、 $\alpha$ -シクロデキストリン( $\alpha$ -CD)及びポリエチレングリコール(PEG)からなる PR に対し、液晶性基(メソゲン)を $\alpha$ -CD 上の置換基として導入した、液晶性 PR を合成した。液晶性 PR はメソゲン由来の高い電場応答性を持つと考えられ、将来的にはアクチュエータ等への応用へ繋がるのが期待される。また、ポリロタキサンにおいては PEG 主鎖上での $\alpha$ -CD のスライディング、回転といった運動が可能である。従って、液晶性 PR は側鎖のスライディング、回転が可能で新規側鎖型高分子液晶としての特性を示すことも予測される。

本研究では、液晶分子 4-cyano-4'-n-pentylbiphenyl (5CB)を導入した液晶性ポリロタキサン CB5PR (図 3-13)について、その構造や熱的挙動を調べるとともに、誘電緩和測定により分子内の運動についての知見を得ることを目的とした。

CB5PR の原料として、 $\alpha$ -CD、PEG ( $M_w=35000$ )及び末端封鎖基のアダマンタンからなる PR を用いた。 $^1\text{H NMR}$  スペクトルから見積もられた $\alpha$ -CD の充填率(完全包接は 100%)は 28%である。この PR の $\alpha$ -CD 上の水酸基に対し、エステル結合を介して 5CB を導入することにより、CB5PR を得た。メソゲンによる水酸基の修飾率を $^1\text{H NMR}$ により見積もると、約 35% (CD 1 分子あたりにメソゲン 6-7 個)であった。

偏光顕微鏡のクロスニコル下において観察したところ、CB5PR は室温で複屈折を示した。温度を $-20^\circ\text{C}$ から $200^\circ\text{C}$ の範囲で変化させると、昇温過程において約 $135^\circ\text{C}$ で複屈折が消失し、降温過程では $125^\circ\text{C}$ 付近において複屈折が回復する挙動が繰り返し観察された(図 3-14)。したがって、CB5PR は温度により液晶相-等方相転移を示すことが分かった。

CB5PR の示差走査熱量測定(DSC)を行った結果を図 3-15 に示す。昇温過程では $138^\circ\text{C}$ に吸熱の、降温過程では $129^\circ\text{C}$ に発熱のピークが見られた。この 2 つのピーク温度は、偏光顕微鏡で観察された相転移の起こる温度とほぼ一致し

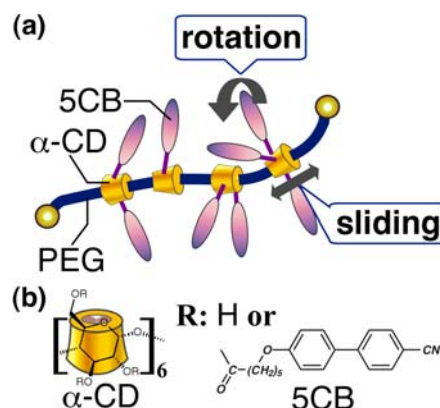


図 3-13 Schematic diagram of (a) CB5PR and (b) modification of  $\alpha$ -CD with cyanobiphenyl groups.

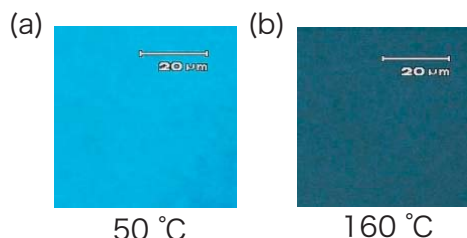


図 3-14 Polarizing optical micrographs of (a) CB5PR in liquid crystalline glass state at  $-20^\circ\text{C}$  and (b) in isotropic phase at  $150^\circ\text{C}$ .

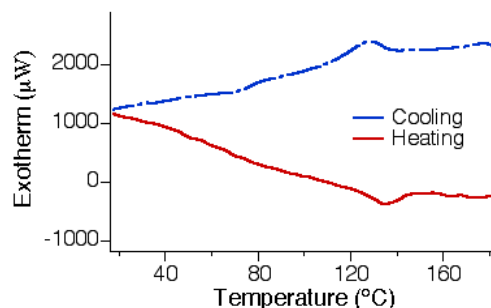


図 3-15 DSC profiles of CB5PR.

ており、液晶相-等方相転移が熱量測定によっても確認された。また、未修飾のポリロタキサンでは見られないガラス転移が昇温時に 50°C 付近、降温時に 70°C 付近で見られた。すなわち、昇温過程で CB5PR のガラス転移温度を超えると、CB5PR の側鎖の可動性が高くなり、メソゲン同士が相互作用により自発的に規則的な配置をとって液晶相を形成する。さらに、130°C 以上まで昇温すると熱運動の影響によりこの規則的な配置が崩れ、等方相に転移する。一方、等方相の CB5PR を冷却するとメソゲンの再配向により液晶相を形成し、さらに低温においても結晶化はせず、液晶ガラス状態になったものと考えられる。

CB5PR を直径 13 mm の円形ペレットに成型し、アルゴン雰囲気中で誘電緩和測定を行った。比較のためにメソゲンを持たない未修飾 PR についても同様に成型し、測定を行った。測定周波数範囲は  $1 \times 10^2 - 3 \times 10^6$  Hz、温度範囲は -90°C から 90°C である。

未修飾 PR の誘電緩和測定では、-90°C から -30°C の温度範囲において 1 つの明瞭な緩和モードが見られた (図 3-16a)。緩和周波数は、温度の上昇に伴って、高周波側へのシフトを示した。誘電率  $\epsilon'$  及び 誘電損失  $\epsilon''$  は Havriliak-Negami の式によりフィッティングした。低周波側においては、フィッティング曲線から外れて誘電率が上昇する傾向が見られたが、これは電解分極や界面分極の影響であると考えられる。

CB5PR は -80°C から -40°C および 60°C から 90°C のそれぞれの温度範囲で 1 つずつの緩和を示した (図 3-16b,c)。スペクトルはいずれも Havriliak-Negami の式でよくフィッティングすることができた。

未修飾 PR の緩和と CB5PR の 2 つの緩和の緩和時間は、いずれも Arrhenius 型の温度依存性を示した。活性化エネルギーはいずれも 30-40 kJ/mol 程度であった。

固体の PEG は上記の温度および測定周波数領域において緩和を示さないので、ポリロタキサンで観測される緩和過程は、大きな双極子モーメントを持つ  $\alpha$ -CD の運動に関係していると考えられる。未修飾 PR と CB5PR が低温域で共通して示した緩和は、大きな双極子モーメントを持つ  $\alpha$ -CD の PEG 上でのスライディングや、 $\alpha$ -CD と PEG が一体となつて行なう屈曲運動に由来する可能性が高い。一方で、60°C から 90°C の高温域において CB5PR に見られた緩和は、未修飾 PR では見られないモードであるため、 $\alpha$ -CD と同程度の双極子モーメントを有するメソゲンによるものと考えられる。この温度域では CB5PR は液晶ガラス状態ではなく液晶相をとり、メソゲンの運動性が高くなっている。したがって、観測された誘電緩和挙動は、 $\alpha$ -CD の回転を伴った、メソゲンの配向によるものと推測される。

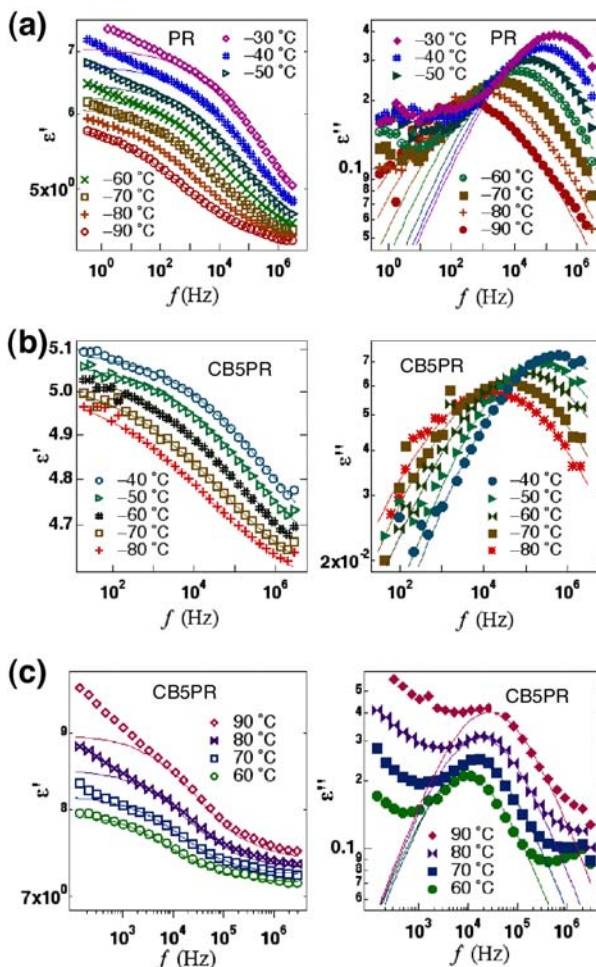


図 3-16 Dielectric permittivity  $\epsilon'$  and  $\epsilon''$  of (a) PR at -90°C to -30°C, (b) CB5PR at -80°C to -40°C, (c) at 60°C to 90°C. Solid lines are fitting curves by Havriliak-Negami's equation.

(1-2) 環動ゲルの力学特性

(1-2-1) 応力伸長特性

物理ゲルの一軸応力伸長特性は、通常の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(図3-17)。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のはこのためである。

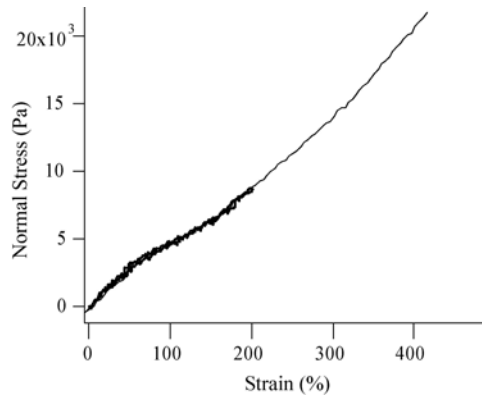


図3-17 化学ゲルの一軸応力伸長特性。

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を一定として、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、 $\sigma$ は応力、 $\lambda$ は伸長度、 $\nu$ は架橋点密度、 $kT$ は熱エネルギーを表す。架橋ゴムの場合も同様であるが、架橋点が固定されている場合、図4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、通常のスプリング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。

これに対し図3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。

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

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 $\lambda$ 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 $R_0 = \sqrt{N}b$ ) 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  $\sigma$  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3-18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に対して、自由架橋点モデルでは、図5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らずに、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が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3-19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、

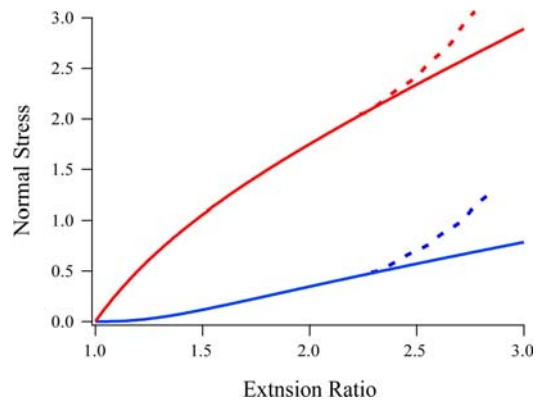


図3-18 固定架橋点モデル (上) と自由架橋点モデル (下) の一軸応力伸長曲線の比較。点線は、高伸長領域でのガウス鎖からのずれを表している。

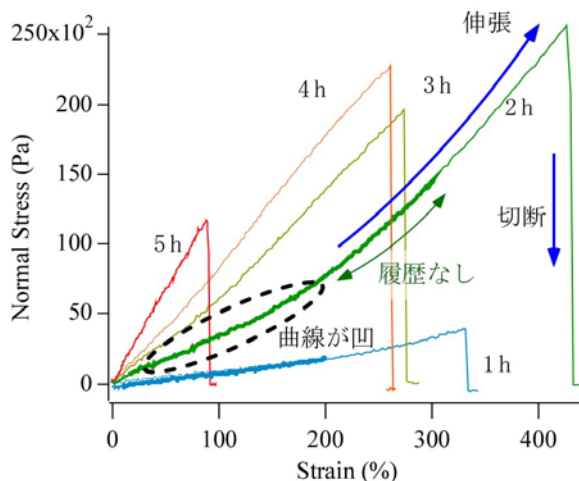


図3-19 環動ゲルの応力伸長特性。図中の数値は架橋時間を表す。



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、架橋点が凝集せずに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3-20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。特に、環動ゲルを人工軟骨として利用する場合に、従来の架橋点が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。

次に、2軸伸長について考えてみよう。2軸伸長のときは、表面張力 $\gamma$ が応力 $\sigma$ に対応する。固定架橋点モデルの場合には、表面張力 $\gamma$ は以下のように与えられる。

$$\gamma = \frac{nkT}{A} (1 - \lambda^{-6}) \quad (6)$$

ここで、 $A$ は伸長する前の状態で伸長方向に垂直な方向の断面積を現す。もし、架橋点が固定された材料たとえば架橋ゴムで風船を作成したとすると、風船の圧力 $p$ と伸長率 $\lambda$ の関係は、以下の式で与えられる。

$$p = \frac{3nk_B T}{V_0} \left( \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda^7} \right) \quad (7)$$

ここで $V_0$ は伸長前の風船の体積を表す。

図3-21に表面張力 $\gamma$ の伸長率 $\lambda$ 依存性、図3-22に球状の風船の圧力 $p$ の伸長率 $\lambda$ 依存性をそれぞれ示す。

図3-21から、2軸伸長の場合にはS字

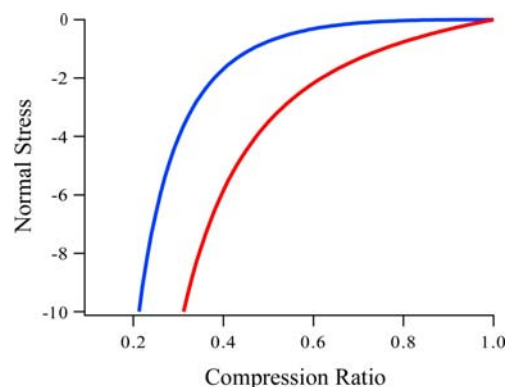


図3-20 固定架橋点モデル（下）と自由架橋点モデル（上）の一軸応力圧縮曲線の比較。

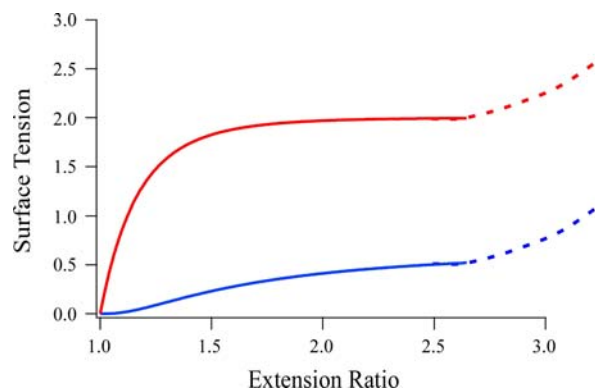


図3-21 2軸延伸における表面張力の伸長率依存性に対する固定架橋点モデル（上）と自由架橋点モデル（下）の比較。点線は、高伸長領域でのガウス鎖からのずれを表している。

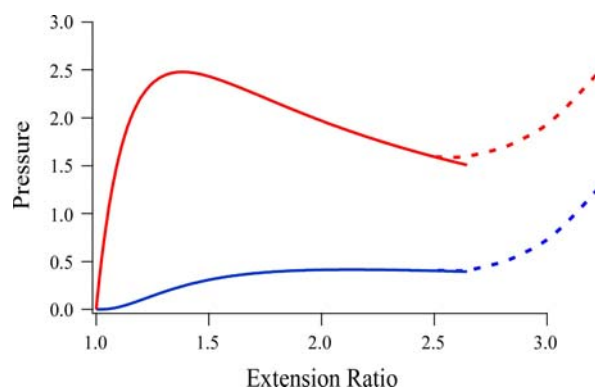


図3-22 風船の圧力の伸長率依存性に対する固定架橋点モデル（下）と自由架橋点モデル（上）の比較。



曲線がより顕著になることが分かる。ちなみに高伸長領域でガウス鎖からのずれが見られることは、前述したとおりである。また図3-22から明らかなように、 $\lambda$ の増加とともに、圧力 $p$ は $\lambda = 7^{1/6} \approx 1.383$ で最大値を示し一度減少するが、高伸長領域ではガウス鎖からのずれのため $p$ は $\lambda$ とともに増加に転じる。その結果、風船の圧力と伸長率に双安定状態が生じることになり、弾性不安定性と呼ばれる現象が現れる。すなわち同じ圧力にもかかわらず、風船には膨らんだ状態と収縮した状態が共存することになる。実際に、円筒型の風船を膨らますと、図3-22のような弾性不安定が観察されることはよく知られている。その他、石鹸の泡の生成や動脈瘤の形成なども弾性不安定性によって起こるとされている。

一方、自由架橋点モデルで2軸伸長の場合を計算すると以下ようになる。2軸伸長では、 $R_x = R_y = \lambda R_0$ 、 $R_z = R_0 / \lambda^2$ であるから、エントロピーは

$$S(N_x, N_y, N_z; \lambda) = -\frac{3k}{2} \left[ \ln(N_x N_y N_z) + \frac{\lambda^2 N}{N_x} + \frac{\lambda^2 N}{N_y} + \frac{N}{\lambda^4 N_z} \right] + \frac{9k}{2} \ln \left( \frac{3}{2\pi b^2} \right) \quad (8)$$

で与えられる。ここで、 $N_x$ 、 $N_y$ 、 $N_z$ に対してエントロピー最大の条件

$\partial S / \partial N_x = \partial S / \partial N_y = 0$ を課して計算すると、 $N_x = N_y$ 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。

$$\frac{1}{N_z} - \frac{N}{\lambda^4 N_z^2} = \frac{2}{3N - N_z} - \frac{4\lambda^2 N}{(3N - N_z)^2} \quad (9)$$

その結果、自由エネルギーは以下の式で与えられ、

$$F(\lambda) = \frac{n}{2} kTV \left[ \ln \frac{N_z (3N - N_z)^2}{4} + N \left( \frac{1}{\lambda^4 N_z} + \frac{4\lambda^2}{3N - N_z} \right) \right] \quad (10)$$

表面張力 $\gamma$ および風船の圧力 $p$ は以下のようにして計算することができる。

$$\gamma = \frac{1}{A} \frac{d\Delta F}{d\lambda^2} \quad (11)$$

$$p = \frac{2}{3\lambda^2 V_0} \frac{d\Delta F}{d\lambda} \quad (12)$$

図3-21に表面張力 $\gamma$ の伸長率 $\lambda$ 依存性、図3-22に球状の風船の圧力 $p$ の伸長率 $\lambda$ 依存性をそれぞれ示す。これらの図から明らかなように、自由架橋点モデルは固定架橋点モデルとは大きく異なり、表面張力 $\gamma$ の伸長率 $\lambda$ 依存性がJ字型になった結果、弾性不安定が現れなくなった。

最近、多様な変形モードを実現できる独立二軸伸長測定が環動ゲルについて実際に行われた。二軸伸長測定はエラストマー材料の力学挙動の全容を調べるためには強力な手法であり、複雑な変形をうける工業製品への応用性についても重要な知見が得ら

れる。二軸伸長測定より明らかになった環動ゲルの滑車効果由来の特異な力学特性

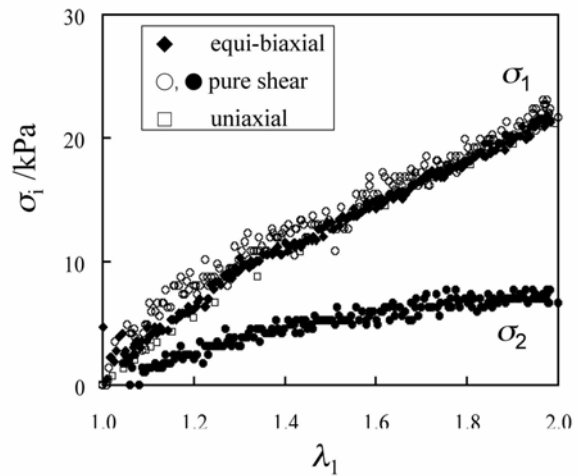


図3-23 環動ゲルの二軸伸長特性。

を報告する。

二軸伸長測定は、両軸ともに等しく伸長する等二軸伸長( $\lambda_1 = \lambda_2$ )、一方向を初期長のまま保持( $\lambda_2 = 1$ )した状態で伸長する一軸拘束二軸伸長変形(純ずり変形)、およびそれを複合させた変形を行ない、応力-ひずみ挙動を詳細に調べた。測定温度は 25°Cである。

図3-23および図3-24に、環動ゲルおよび架橋ポリブタジエンゴムを $\lambda_1 = 2$ まで伸長した際の各変形モードの応力( $\sigma$ )-伸び( $\lambda_1$ )関係を示す。 $\sigma$ は初期断面あたり力、すなわち工学応力である。図3-24に示すように、通常の架橋ゴムやゲルの伸長方向の応力 $\sigma_1$ は変形の種類すなわち他方向の拘束に大きな影響を受け、同じ $\lambda_1$ で比較すると $\sigma_1$ の序列は等二軸>一軸拘束二軸>一軸になる。しかし、図3-23からわかるように、環動ゲルの $\sigma_1$ は変形モードの種類にほとんど依存しない、すなわち $\sigma_1$ は他方向の拘束にほとんど影響されないことを示している。これは一般の固体材料ではみられないきわめて異常な特性である。また、一軸拘束二軸変形時の伸長方向と拘束方向の応力比 $\sigma_1/\sigma_2$ を環動ゲルと他のエラストマーで比較すると、環動ゲルの $\sigma_1/\sigma_2$ は非常に大きく、それは拘束側の $\sigma_2$ が小さいことに由来することが明らかになった。

応力が他方向のひずみからほとんど独立していることをより明確に示すために図3-25に示す実験を行なった。(i)初めに一軸拘束二軸伸長( $\lambda_2 = 1$ )を $\lambda_1 = 2$ まで行ない、(ii) $\lambda_1 = 2$ で保持したまま、 $\lambda_2$ を1から2まで増加させ等二軸伸長状態( $\lambda_1 = \lambda_2 = 2$ )に移行した。最も注目すべき点は、過程(ii)で $\lambda_2$ が増加しても $\sigma_1$ は全く増加していないこと、すなわち $\sigma_1$ は等二軸変形と一軸拘束二軸変形の間の変形でも他方向の変形( $\lambda_2$ )には依存せず $\lambda_1$ のみに依存していることである。この結果には、各軸の応力が他軸のひずみからほとんど独立しているという特性が明確に現れている。また、過程(ii)では $\sigma_2$ だけが增加し、最終状態( $\lambda_1 = \lambda_2 = 2$ )で $\sigma_1$ と $\sigma_2$ はほぼ等しくなっている。これは二方向同時に等しく伸長した場合(等二軸変形)と、異なるひずみ履歴を経て両軸に同じひずみを与えた場合では応力にほとんど差はなく、変形履歴効果はほとんどないことを示している。

本研究より明らかになった「応力が他方向のひずみにほとんど影響されない」という環動ゲルの特性は、架橋ゴムや従来のゲルのように網目のトポロジーが架橋時のまま凍結されると考えると説明できない。このような特異的な環動ゲルの力学特性は、マクロな変形に応じて架橋点が網目鎖上の配置を変化させる滑車効果に由来すると考えられる。

環動ゲルが示すJ字型の一軸伸長特性は、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、

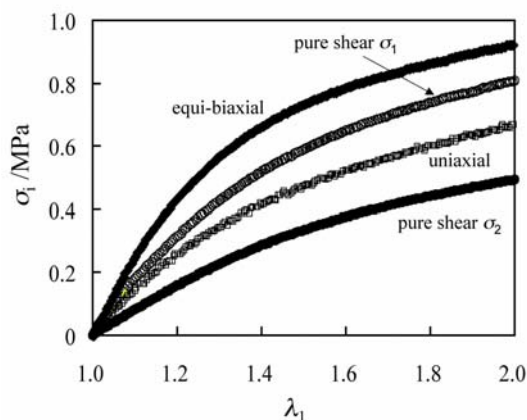


図3-24 架橋ブタジエンゴムの二軸伸長特性。

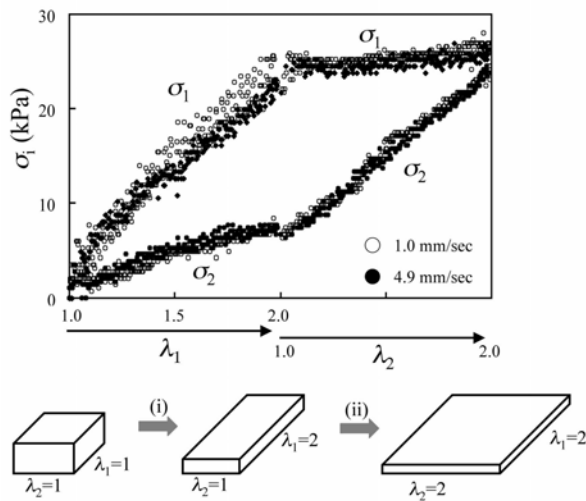


図3-25 環動ゲルの独立二軸伸長実験。

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。たとえば通常の健康な血管はJ字型の伸長特性を描くため、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。これに対して、伸長特性がS字曲線を描く健康でない血管には、動脈瘤が生じやすいと言われている。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。以上のように、環動ゲルは滑車効果によって生体代替材料としては理想的な力学特性を示すことが本共同研究により明らかになった。

8の字架橋点による滑車効果の検証のために、環動ゲルの力学特性を従来の物理ゲルや化学ゲルと比較した。架橋点が自由に動く環動ゲルでは、物理ゲルや化学ゲルとは異なる応力-伸長曲線が観測された。たとえば一軸応力伸長特性の場合、架橋点が固定された高分子材料ではS字型になるのに対して、SRMではJ字型と極端に異なっている。このようなJ字型の一軸応力伸長特性は、皮膚や血管などの生体組織と同様であり、破壊が起こるのを防ぐ利点や、弾性不安定性を示さないなど、従来の架橋点が固定された高分子材料にはない優れた特徴をもたらす。また、環動ゲルの詳細な二軸伸長実験が行われ、その結果、環動ゲルは、従来の化学的あるいは物理的に架橋された高分子材料（ゲルやフィルムを含む）と根本的に異なる異常な力学特性を示すことが明らかになった。一言で具体的に言えば、「応力が他方向のひずみからほとんど独立している」ことであり、一般の高分子材料でまったく見られない特性である。

### (1-2-2) AFMを用いたナノ力学特性

一般にゲルは調製時に不均一に架橋されるためゲルの網目を形成する高分子鎖は凍結された構造不均一性を持つ。この網目構造はゲルの膨潤・収縮によって変化し、ゲルを膨潤（伸長）させると凍結されていた構造不均一性が増大することが知られている。しかし環動ゲルでは化学ゲルと異なり、膨潤させると網目の不均一性が解消されることが過去の研究により明らかになっている。これらの特性は、環動ゲルの架橋点が「動く」ことにより発現していると考えられる。本研究では、このような現象を原子間力顕微鏡（AFM）を用いた微小スケールでの力学測定を通して直接観測・評価することを試みた。

環動ゲルは、軸となるポリエチレングリコール（PEG）に環状分子であるシクロデキストリン（CD）を包接させて得られるポリロタキサンより調製した。ポリロタキサンを NaOH 水溶液に溶解させ、架橋剤である塩化シアヌルを添加してゲル化させた。AFMとの結合サイトとなるチオール基を CD に導入するため、Gly/Cys 混合アミノ酸を NaOH 水溶液に溶かし、ゲルをこの溶液中に浸漬した。環動ゲルと比較するための化学ゲルとしてはプルランゲルを用いた。プルランを NaOH 水溶液中に溶解させ、塩化シアヌルで架橋した後、環動ゲルと同様にアミノ酸を導入した。測定はゲルが溶媒中において平衡膨潤状態になるのを待ってから行った。

ゲル表面における分子鎖の捕捉・伸長は、AFMの力測定モードを利用して行った。ゲルを伸長した際に働く力を測定し、試料に働く力を試料の移動距離に対してプロットしたフ

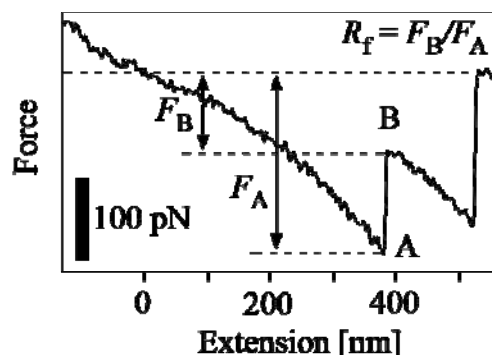


図 3-26 Force curve of slide-ring gel, which has two peaks.  $F_A$  is the first rupture force and  $F_B$  is the force immediately after the first rupture event.

フォースカーブを得た。実験は環動ゲル及び化学ゲルの膨潤・収縮状態の計4条件について各溶媒中で行い、探針に働く力を解析した。

図3-26は環動ゲル表面の分子鎖を伸長したときのフォースカーブである。力のピークが2個見られるが、これは2個の結合サイト(チオール基)がAFM探針に結合していたことを示す。他に、複数回の測定の中でピークが1個のフォースカーブ(1個の結合サイトが結合したもの)や3個以上のピークをもつものも観測された。本研究では特に2個のピークをもつフォースカーブについて、1個目の結合分子が破断する際にゲルに掛かっている力( $F_A$ )と破断直後の力( $F_B$ )との比 $R_f$ に着目し、ゲルの特性を評価した。

図3-27はそれぞれ膨潤状態のプルランゲル、環動ゲルにおける $R_f (=F_B/F_A)$ 値のヒストグラムである。プルランゲルでは $R_f$ の分布は0から0.8の範囲で平坦であり、2個の結合点のうち片方の結合点に強く力が掛かっていた状態や、両者の力が同程度である状態がランダムに発生していることを示している。一方、環動ゲルでは0.5に中心を持つ左右対称な分布が得られた(図3-27b)。これは環動ゲルの膨潤状態では破断前の2つの結合点に掛かっている力が同程度であることを表している。また、プルランゲルではゲルの膨潤・収縮により分布の形状は変化しないが、環動ゲルでは収縮により著しく変化し、プルランゲルに見られる分布と同様の分布となった。

プルランゲルの場合により多く発生した、2点の結合点にかかる力が偏った状態が発生する原因として、探針上に結合した位置の違いや、結合サイトから隣の架橋点までの分子鎖の長さが異なることなどが挙げられる。架橋点が固定されている化学ゲルでは伸長によりネットワーク構造が変化することは無いため、結合点の位置に差がある場合、位置の差に応じた力が結合点にかかると考えられる。一方で環動ゲルでは架橋点が分子鎖に沿って動くため、ゲル表面分子鎖の伸長に伴いネットワーク構造を容易に変化させることができる。したがって環動ゲルの膨潤状態では弾性エネルギーを最小にするように分子鎖のネットワークが変化し、力が分散されることで結合点にかかる力が等しくなったと考えられる。

本研究では原子間力顕微鏡を用いて、環動ゲルの架橋点であるCD分子を捕捉・操作し、ゲル表面における1分子レベルでの力学測定に成功した。測定から得られたフォースカーブを解析することでゲルの局所力学特性を評価した。2個のピークを持つフォースカーブにおいて、1個目の結合が破断する前後の力に着目すると、環動ゲルの膨潤状態においてのみ2つの結合点にかかる力が同程度となることが明らかになった。この特性は環動ゲルの架橋点が凝集する収縮状態や、化学ゲルであるプルランゲルでは見られなくなったことから、環動ゲル特有のものである。このような力の均一化現象は環動ゲルの架橋点が動くことで張力分布が均一化されたためであると考えられ、これまでの環動ゲルに関して得られている知見とも矛盾しない。本研究により、環動ゲルが示す特異な力学特性が「架橋点が動く」ことで発現していることが1分子レベルで確認された。

これまでの研究から、環動ゲルの特徴である滑車効果は、溶媒環境により制御可能であることが明らかになっている。例えば、貧溶媒中では架橋点を形成するシクロデキストリン分子が凝集して滑車効果が抑制され、また、ゲルを伸長すると不均一構造が誘起されることがX線小角散乱の結果から確認されている。また、散乱パターンから、この構造の特徴的なサイズは数十nmのオーダーであることが観測されている。本研究では、AFMを用いて、このようなゲルの不均一構造の実空間における可視化を行った。

AFM探針を試料に押し込んだ際に探針に働く力を測定することで、その試料表面の局所

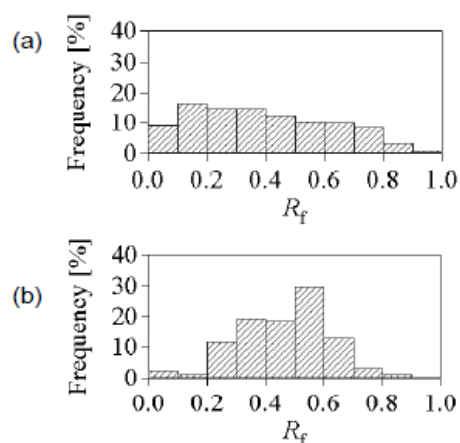


図3-27 Histogram of  $R_f$  for (a) swollen pullulan gel and (b) swollen slide-ring gel.



的な硬さ（弾性率）を評価することができる。この操作を少しずつ位置を変えながら行えば、試料表面の弾性率分布が得られる。このような手法はフォースマッピング法と呼ばれる。AFMによる軟質試料の表面観察には、通常、タッピングモードなどが用いられるが、溶媒中でのゲル表面は極めて軟らかいため、安定した観察は非常に困難である。したがって本研究ではフォースマッピング法を採用し、未伸長のゲルおよび一軸伸長したゲルについて、弾性率分布を貧溶媒中でその場測定することで、不均一構造を可視化した。

未伸長の環動ゲル表面の弾性率分布（図3-28a）では、観察領域内で硬い相（白色破線内、ドメインサイズは50-200 nm程度）と軟らかい相に分離しているのが観察された。この硬さの違いは押し込み時のフォースカーブ（図3-28b）にも傾きの違いとして現れている。硬い相はCD分子の凝集、軟らかい相はPEGリッチ相であると考えられる。一方、2倍に一軸伸長した環動ゲル（図3-29）では、未伸長の場合とは明らかに異なり、硬い相と軟らかい相の縞構造が見られる。縞の方向は伸長方向に対して30-45°程度傾いており、図3-29と左右対称の方向のものや、縞構造が折り返して波状になっている構造が観察された結果も得ている。また、縞の幅は30-50 nm程度であり、これはX線小角散乱の結果から予想されるサイズと一致している。

これまでに、伸長によって誘起され形成されるゲル内部の不均一構造は散乱実験によっては確認されていたが、実空間で観察した例はこれが初めてである。

### （1-3）準弾性光散乱を用いた架橋点の運動性の評価

環動ゲル中の架橋点が実際に運動していることを直接観察するために、ポリロタキサンおよび環動ゲルの準弾性光散乱を測定した。

充填率が25%程度とシクロデキストリンがすかすかに詰まったポリロタキサンの準希薄溶液（濃度10%）の準弾性光散乱を測定すると、図3-30のように3つのモードが観測される。それぞれのモードの角度依存性の測定から、いずれのモードも散乱ベクトルの大きさの2乗に比例するため拡散に起

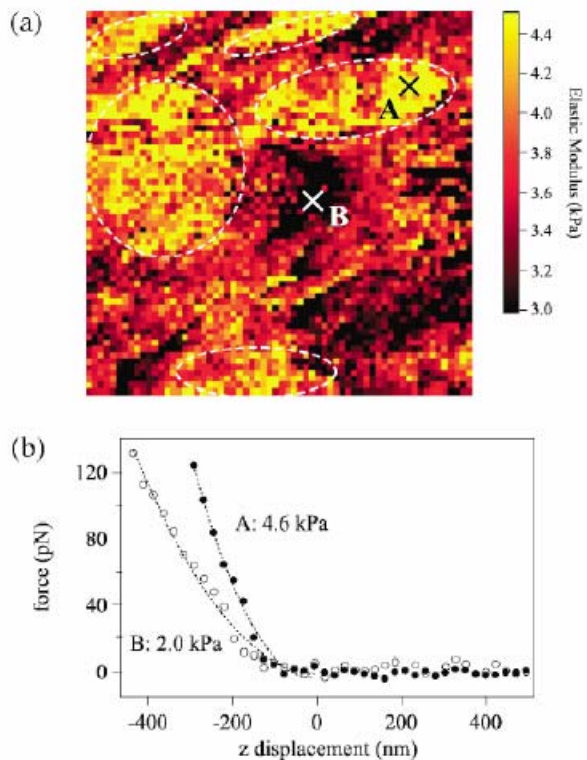


図3-28 (a) 未伸長の環動ゲル表面の弾性率像 (500 nm × 500 nm). 50-200 nm程度のサイズの硬いドメインが観察される（白色破線内）. (b) (a)中の硬い領域（点A, ●）, および軟らかい領域（点B, ○）における典型的なフォースカーブ. 理論式によるフィッティングの結果も重ねて示してある（破線）.

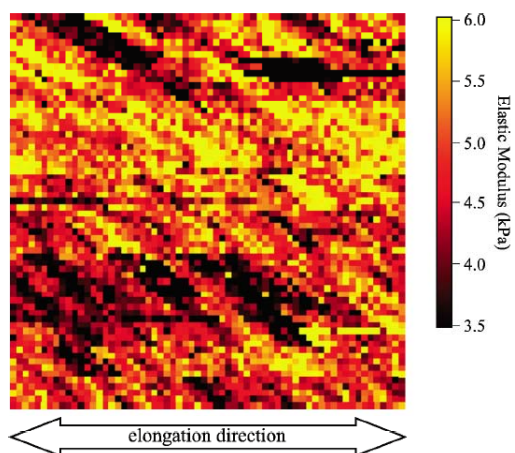


図3-29 横方向に2倍に伸長した環動ゲル表面の弾性率像 (2μm × 2μm).



因することが明らかになった。通常、高分子の準希薄溶液の準弾性光散乱を測定すると、自己拡散モードと協同拡散モードが観測され、この2つのモードの濃度依存性が逆になることが知られている。ポリロタキサンを濃度を変化させながら準弾性光散乱が測定された結果、最も早いモードがポリロタキサンの協同拡散に対応し、最も遅いモードが自己拡散に対応することが明らかになった。濃度に依存しないモードは、ポリロタキサン中のシクロデキストリンの拡散に起因したスライディングモードであることが考えられる。これを検証するため、充填率が65%と高いポリロタキサンの準弾性光散乱が測定されたところ、2つのモードしか観測されなかった。これは、充填率が高くなるとポリロタキサン中のシクロデキストリンがほとんど動けなくなることを示している。すなわち、トポロジカルゲルで架橋点が自由に動くためには、シクロデキストリンが疎に包接したポリロタキサンを調整する必要がある。

次に、シクロデキストリンがすかすかに詰まったポリロタキサンを架橋してゲル化しながら、準弾性光散乱が測定された。ゲル化に伴い、通常の化学ゲルと同様に自己拡散モードが消失するが、協同拡散モード（ゲル化した後はゲルモードと呼ばれている）およびスライディングモードはほとんど変化しない。このことは、ゲル化後も環動ゲル中の架橋点がスライディングしていることを示している。スライディングモードの解析から、ポリロタキサン中を運動するシクロデキストリンの拡散定数は、シクロデキストリンの自由な拡散に比べ2桁ほど小さいことが分かった。

#### (1-4) 中性子小角散乱を用いた構造解析

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小角散乱(SANS)、X線小角散乱(SAXS)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。これに対して環動ゲルでは、図3-31のように架橋されたゲルとしては初めて、ノーマルバタフライパターンが観測された。これは、滑車効果によって、ゲル内部の不均一な構造・ひずみが緩和され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

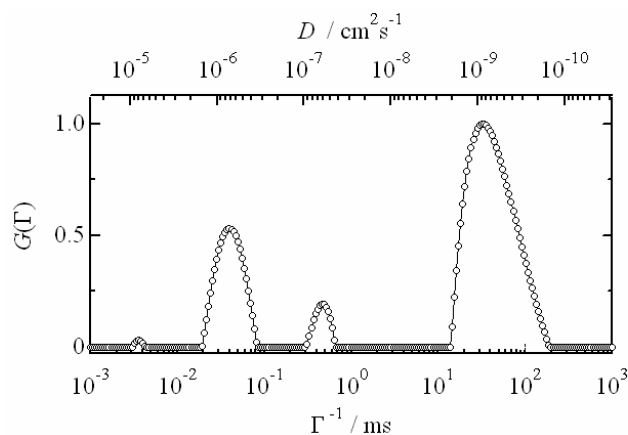


図3-30 ポリロタ溶液キサン（充填率25%、濃度10%）の準弾性光散乱のCONTIN解析結果。

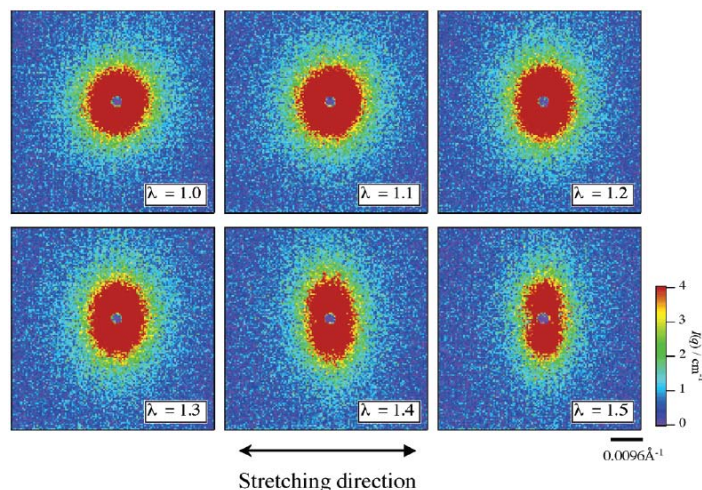


図3-31 環動ゲル（架橋剤濃度1.0%）における中性子小角散乱パターン延伸率 $\lambda$ 依存性。架橋されたゲルとしては初めてノーマルバタフライパターンが観察された。

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点を顕著に示している。

図3-32は、架橋密度が高い（図3-31の2倍の架橋剤濃度）の環動ゲルを延伸したとき小角中性子散乱(SANS)パターンの変化を示している。非常に興味深いことに、低架橋剤濃度ゲルCX10(架橋剤濃度1.0%)ではノーマルバタフライパターンを示すのに対して、架橋剤濃度が高い

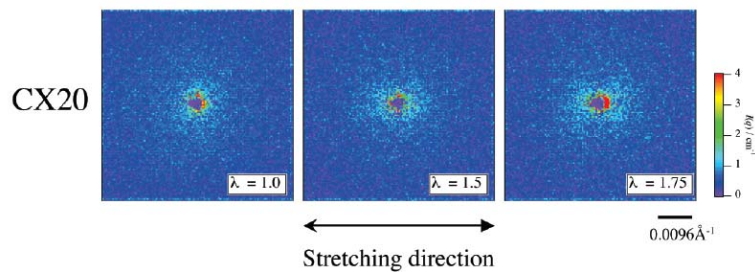


図3-32 環動ゲル(架橋剤濃度2.0%)における中性子小角散乱パターン延伸率 $\lambda$ 依存性。

CX20(2.0%)アブノーマルパターンへと“転移”することが確認された。このことは、低架橋剤濃度の環動ゲルでは不均一性が小さいこと、そして変形に際し、非架橋高分子鎖の変形のような不均一性の増大を伴わない変形をすることを明確に示している。すなわち、滑車効果は架橋剤濃度が低く架橋点が自由に動くときのみ発現することを示している。架橋点がスライドすることで常に歪みエネルギーの分散化が起こり、高分子網目は「均一」に膨潤や延伸されるために、不均一性の発現が著しく抑制されていると考えられる。

#### (1-5) 放射光X線小角散乱を用いた構造解析

環動ゲル(トポロジカルゲル)は、8の字型の環状分子により線状高分子がトポロジカルに拘束されたゲルである。そのため環動ゲルでは高分子のネットワークが架橋点を自由に通り抜けることによって、伸張や体積変化に際し応力が分散されて局所的な負荷がかからずに均一性を保つものと考えられている。これを「滑車効果」と呼ぶ。一方、従来の化学ゲルでは、架橋点が共有結合で固定されるため、その分布には凍結した不均一性が生じる。一軸伸張するとこの架橋不均一性は顕在化されて、伸張方向へさらに増大する。そのため小角散乱パターンは、伸張方向に強度が大きいアブノーマルバタフライパターンを示すことが知られている。

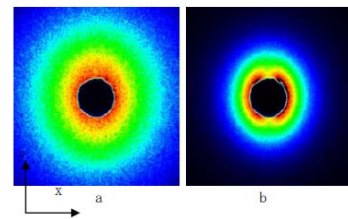


図3-33 Two-dimensional SAXS profiles of slide-ring gels with stretching ratio  $\lambda=2$  along x direction in (a) NaOH aqueous solution, and (b) NaCl aqueous solution.

我々は架橋点に電荷を持った電解質環動ゲルを様々な溶媒で膨潤させた。このゲルを一軸伸張させて二次元X線小角散乱(SAXS)パターンを観察することで、構造の変化および滑車効果の有効性を評価した。実験は高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリーのBL-15Aで行った。実験の結果、良溶媒である水酸化ナトリウム水溶液中では散乱強度が非常に弱くノーマルバタフライパターン(図3-33)が観察された。強アルカリにより8の字架橋点の水酸基が電離して水素結合を抑制するため架橋点が自由に動き、滑車効

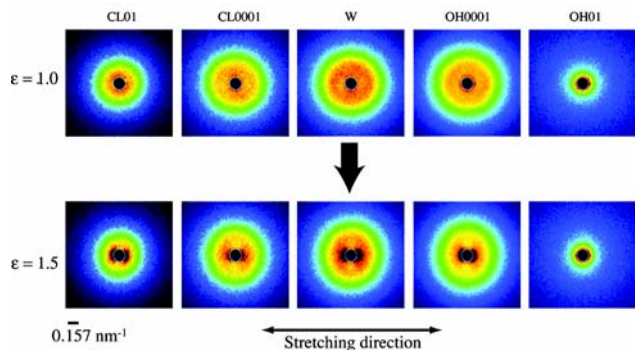


図3-34 環動ゲルのノーマルバタフライパターン(水酸化ナトリウム水溶液中)とアブノーマルバタフライパターン(食塩水溶液中)。

果により構造が均一化されていると考えられる。一方、NaCl 水溶液中では著しく散乱が増大してアブノーマルパターンを示した(図 3-34)。NaCl の遮蔽効果により、図 3-35 のように 8 の字架橋点が凝集して滑車効果が抑制され、不均一構造が解消されないためと考えられる。以上の結果は、溶媒環境を変化させることにより環動ゲルの滑車効果を制御できることを示唆している。

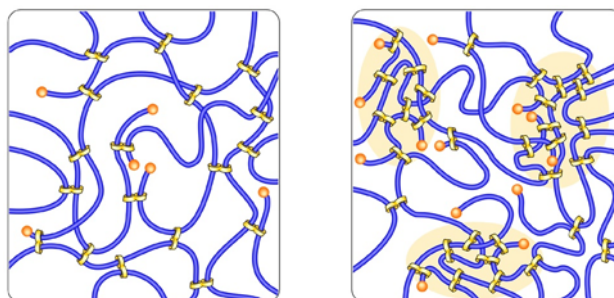


図 3-35 環動ゲル中の架橋点の模式図。溶媒が水酸化ナトリウム水溶液の場合には架橋点が分散している(左)のに対して、食塩水溶液の場合には架橋点が凝集している(右)。

### (1-6) 環動ゲルの応用

#### (1-6-1) ポリロタキサンの新規溶媒の発見と誘導体の合成

高分子鎖としてポリエチレングリコール (PEG) を、環状分子としてシクロデキストリン (CD) を用いるポリロタキサンは、自己組織化により多数の CD に包接された PEG 鎖の両端を高い分子で封鎖することにより調製される。それまで報告されているポリロタキサンは、いずれも両端にアミノ基 (-NH<sub>2</sub>) をもつ PEG を用いて調製されてきたが、我々はこれに対して、市販の PEG (両端が水酸基) の末端を TEMPO 酸化反応でカルボン酸としたのち CD に包接させ、アダマンタンアミンをアミド結合させるという手法を考案した。TEMPO 酸化により高い修飾率 (> 95%) のカルボン酸末端 PEG を高収率 (> 95%)、かつ穏やかな条件で (室温下 10~15 分、1 step) 簡便に調製でき、末端修飾率の高さはポリロタキサンの高い収率 (> 90%) につながった。またアミド化試薬およびその補助試薬は末端にしか存在しないカルボキシル基に作用する試薬であるので、新手法ではアミド化補助試薬の量を大幅に削減してもなお収率は増加した。特許を出願したこの技術により、ポリロタキサンを低コストで収率良く調製する手法を確立でき、東大の大学発ベンチャー企業「アドバンスド・ソフトマテリアルズ株式会社」でのポリロタキサン大量合成が可能となった。

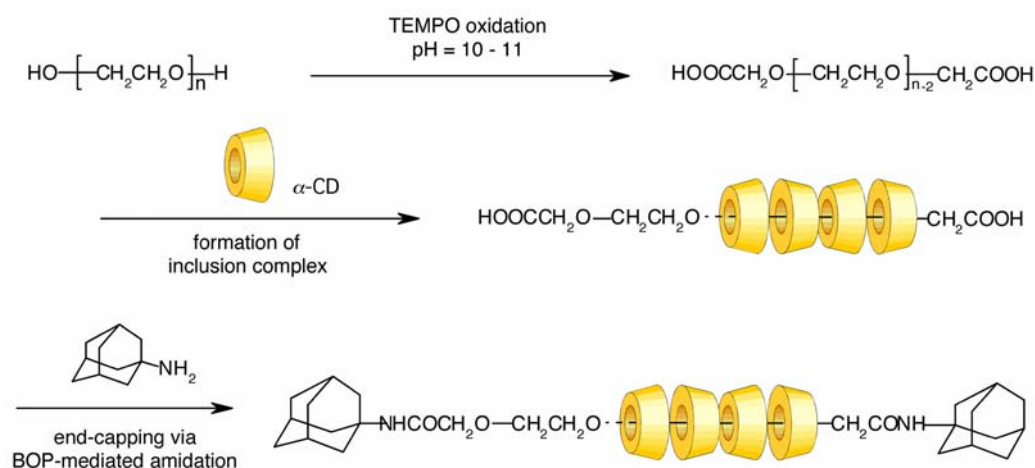


図 3-36 ポリロタキサンの大量合成法

また、PEG はエーテルや炭化水素系を除くほとんど全ての溶媒に溶解する。CD も水や DMSO、ジメチルホルムアミド (DMF)、ピリジンなどいくつかの溶媒に溶解する。にもかかわらず、ポリロタキサンはその最初の報告時において、DMSO と水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液には溶解するものの他の良溶媒は全く見いだされてなかった。NaOH 水溶



液への溶解はポリロタキサン中の CD の水酸基が電離することによるイオン解離効果と解積されたが、DMSO への溶解機構、また他の溶媒に溶解しない理由やメカニズムについては不明な点が多く残されていた。この良溶媒の少なさはポリロタキサンの研究・分析および応用において大きな妨げとなる。例えば DMSO と NaOH 水溶液はともに乾燥で揮発できないため、ポリロタキサンを溶解ののち加工成型させることは不可能であった。また応用面でもこの二種の良溶媒しか利用できないため、他のポリマーとのブレンドなども試みられたことはなかった。さらに、分析手法もこの両者の溶媒のいずれかを持つものに限定された。DMSO および NaOH 水溶液中では不可能な修飾反応（アシル化・ダンシル化等）などはポリロタキサンには行えなかった。ポリロタキサンを研究対象のみならず材料として応用する上で、溶解性の改良はきわめて重要である。

本研究では、ポリロタキサンの溶解性を改良する 2 つのアプローチとして、新規良溶媒の探索とポリロタキサン誘導体の調製について検討を重ねてきた。そのうち前者については、上述した問題点を解消できるような良溶媒を発見することに成功した。

良溶媒の一つは、ジメチルアセトアミド (DMAc) に塩化リチウム (LiCl) や臭化リチウム (LiBr) を 8~10% 溶解した溶液である。前者は特に、セルロースやキチンなどの結晶性天然多糖類、あるいはポリアミド類の良溶媒として研究が進められてきたが、同様にポリロタキサンを室温~60°C 程度の温度でよく溶解することが分かった。得られた溶液を水ないしエタノールなどに投入すると得られたポリロタキサンがほぼ定量的に析出し、NMR スペクトルや GPC プロファイルも溶解前試料のそれらと変わらないため、ポリロタキサンは分解して溶解したのではなく、ポリロタキサンの形態を保ったまま溶解していることが確かめられた。この溶液系の開発により、ポリロタキサンとセルロース等とのブレンドポリマーの調製、および DMSO 中では不可能だったアセチル化・酸クロリド反応・ダンシル化などを用いて、各種の修飾ポリロタキサン調製を行うことができた。最近、ダンシル化したポリロタキサンをレーザー分光分析に供することにより、ナノ秒オーダーに相当する複数の運動モードが観測された。これらはポリロタキサン分子や分子内の CD 環のスライディングを反映するものと示唆されており、現在さらに詳細な解析が進められている。

さらに PEG-CD のポリロタキサンは、アルキルイミダゾリウムカチオンを含むイオン性液体や、アミノオキシド類の一種である N-メチルモルホリン-N-オキシド (NMMO) 一水和物にも溶解することが見いだされた。前者は揮発しない熔融塩であり、回収可能なためグリーンケミストリーの分野で近年大きな注目を浴びているが、ポリロタキサンの溶解のみならず、ポリロタキサンを架橋して調製したゲル（環動ゲル）の網目に浸入しよく膨潤させて、イオン性液体を含むゲルを形成することも明らかになった（図 3-37）。イオン性液体にポリロタキサンが溶解するようになった事実は大きな応用面での可能性を示唆する。NMMO は工業用再生セルロース繊維「テンセル®」の溶媒として用いられているが、その

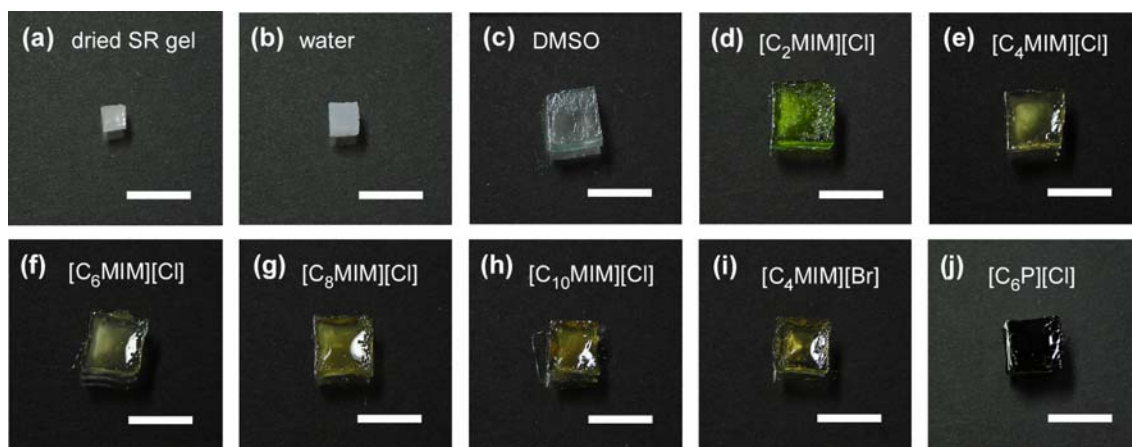


図 3-37 イオン性液体を溶媒とする環動ゲル

過程内では溶媒を 100%回収可能なクローズドシステムを実現している。またセルロースとポリロタキサンとのブレンドポリマーが形成可能なことを意味しており、実際に両者をブレンドしたゲル状フィルムの形成に成功している。

以上の通り、ポリロタキサンの新規溶媒として当研究室で見いだされた数々の系は応用面においても重要であるが、これらの新規溶媒が全て、セルロースやキチンなどの高結晶性多糖類の溶媒であるという点は特筆に値する。セルロースやキチンは、分子内および分子間の強固な水素結合によりほとんどの溶媒には不溶であるが、上記の溶媒分子は錯体形成や溶媒和によりこれらの水素結合を破壊して溶解に至ると説明されている。ポリロタキサンが同様にこれらの溶媒に溶解し、他の多くの溶媒に不溶であることは、ポリロタキサンの溶解性が分子間・分子内水素結合の形成に起因することを間接的ながら明確に示す、これまでで唯一の実験的証拠である。すなわち、新規溶媒の発見は応用的側面のみならず、基礎研究においてもポリロタキサン溶解のメカニズムの解明にとって重要な意味を持つ。

ポリロタキサンの溶解性を改善するためのもう一つのアプローチとして、本研究では数々のポリロタキサン誘導体の調製を検討してきた。前述したようにポリロタキサン中の CD は 18 個の水酸基を持ち、ポリロタキサン 1 分子あたりの水酸基数は 1700~1800 個と見積もられている。これらの水酸基を開始点として種々の誘導体化反応を行えば、溶媒可溶性をはじめとする各種の物性が大きく変化することは容易に予想される。既にいくつかの研究室では個別の目的のために CD 部位を誘導体化したポリロタキサン誘導体を調製しているが、ポリロタキサンがそれぞれ異なっており、個々の誘導体の性質を直接比較することはできない。我々は、同じポリロタキサンを出発物質とした広範囲にわたる誘導体化の研究を行った。

当研究室で調製されたポリロタキサン誘導体の主なものを図 3-38 に示す。全ての反応は CD の水酸基に対して行っているので、反応の多くは同じ官能基を有する多糖類誘導体の

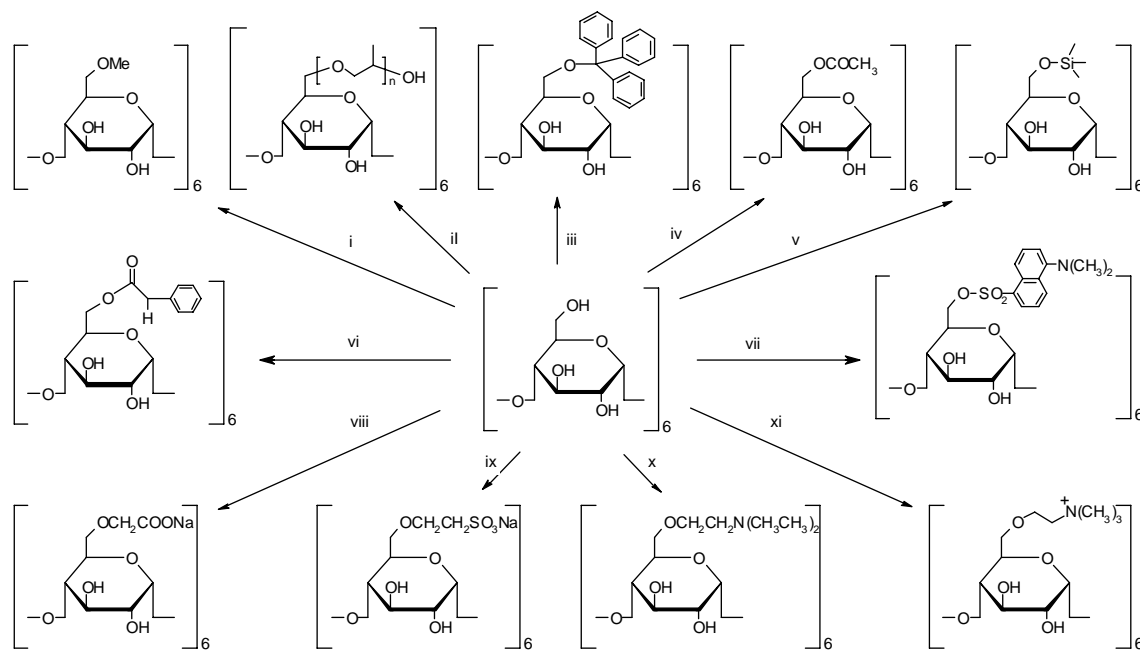


図 3-38 本研究で調製されたポリロタキサン誘導体の一部 (CD 部位のみ示す。便宜上 6 位の 1 級水酸基のみ反応したように記述するが、実際は (iii) のトリチル化を除いて他の水酸基にも同様に反応が進行する)。(i)メチル化、(ii)ヒドロキシプロピル化、(iii)トリチル化、(iv)アセチル化、(v)トリメチルシリル化、(vi)フェニルカルバメート化、(vii)ダンシル化、(viii)カルボキシメチル化、(ix)スルホエチル化、(x)ジエチルアミノエチル化、(xi) 4 級アンモニウム化。



反応に依るところが大きい、超分子構造体という性質上、反応中の分解に関しては通常の高分子修飾反応以上に注意を払う必要がある。

非イオン性官能基を付与したポリロタキサンは、前項で述べた未修飾ポリロタキサンの溶媒以外にも様々な溶媒に溶解するようになる。これによりポリロタキサンの持つ種々の性質を様々な環境で発揮させることが可能になった。例えばアセトンなどの安価な溶媒であるとか、THF やトルエンといった他の合成ポリマーとの共溶媒を用いることも可能である。また、イオン性官能基を持たせたポリロタキサンは水溶性となるほか、架橋して得られたゲルが高吸水性・膨潤率のイオン強度依存性・電場応答性（電場に置くと変形する）などの性質を示すことなどが明らかになっている。

### (1-6-2) ポリジメチルシロキサンを主鎖とする環動ゲルの合成

シリコーンは強い Si-O 結合でその主鎖が構成されたポリマーで、その耐熱性、耐薬品性や酸素透過性が優れていることから最も多方面で利用されている材料の一つである。これまでの環動ゲルの主鎖高分子はすべてポリエチレングリコールであったが、それをシリコーンで置き換えることができれば、環動ゲルの汎用性は飛躍的に向上するはずである。

しかし、シリコーン主鎖型の環動ゲル (D) を作ることは容易ではない。というのも、その原料となるシリコーン主鎖型のポリロタキサン (C) の合成に成功した例が未だにないからである。低分子量シリコーン ( $M_w < 4000$ ) と  $\gamma$ -シクロデキストリン ( $\gamma$ -CD) との包接化合物である擬ポリロタキサン (B) が確認されてから 5 年以上経っていることが、末端封鎖反応の難しさを物語っている。その主な原因として、(1)  $\gamma$ -CD から構成されるポリロタキサンの合成例がほとんどなく、末端封鎖に有効なキャッピング剤が未だ見つからないことや、(2) 疎水性のシリコーンと親水性のシクロデキストリンからなるポリロタキサンの可溶化やキャラクタリゼーションが難しいことが考えられる。

まず、より高分子量で両末端に末端封鎖のための官能基をもつシリコーン (A) を用いて、低分子量シリコーンと同様に  $\gamma$ -CD と包接化合物を形成することを確認した (図 3-39)。包接化合物は  $\gamma$ -CD 水溶液にシリコーンを加えて超音波で一時間攪拌し、冷蔵庫内で一晩放置することで白色沈澱として得られた。得られた沈澱を水洗した後乾燥させ、IR の O-H 伸縮振動のピークシフトから包接の有無を、 $^1\text{H-NMR}$  から  $\gamma$ -CD の充填率を求めた。分子量やシリコーンの末端官能基の違いに関わらず、 $\gamma$ -CD の  $3300\text{ cm}^{-1}$  にあった O-H 伸縮振動は、 $40\sim 70\text{ cm}^{-1}$  シフトしており、擬ポリロタキサンの形成を示唆している。また  $^1\text{H-NMR}$  の結果から、シリコーンの分子量が増加するに従って包接率が下がっていることがわかる。これらの結果より、他のポリマーと同様に、分子量が大きくなるに従って  $\gamma$ -CD の充填率が下がるが、比較的高分子量のシリコーンとも包接化合物を形成することがわかった。また、シリコーンと末端官能基をつなぐメチレン鎖が長くなると沈澱が得られるのに時間がかかり、充填率が下がることが明らかとなった。

次に、得られた擬ポリロタキサンを高い置換基を持つキャッピング剤と反応させポリロタキサンを得た。精製は水とジクロロメタンで繰り返し洗浄することで行い、シリコーンを基準とし

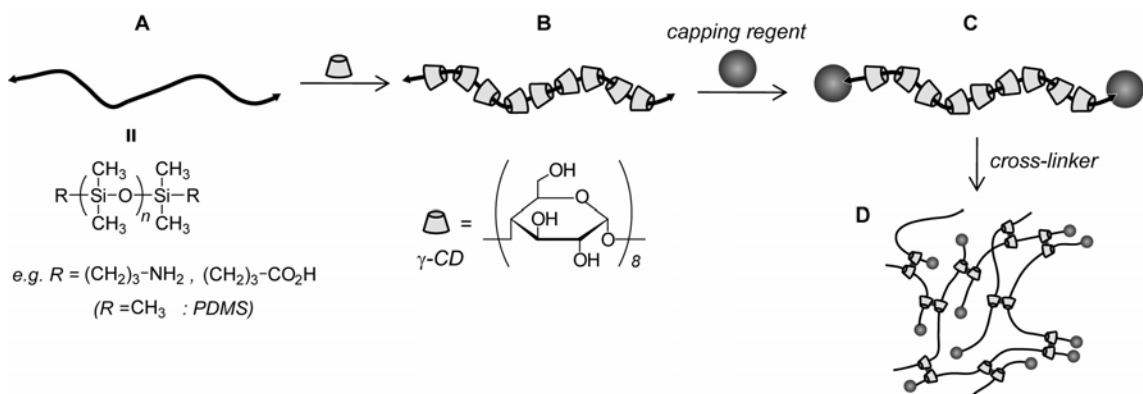


図 3-39 ポリジメチルシロキサンを主鎖とする環動ゲルの合成

た収率は 50%であった。<sup>1</sup>H-NMR の結果からは、シリコーン、 $\gamma$ -CD、末端封鎖基それぞれに由来するピークが確認され、 $\gamma$ -CD の充填率は約 40%であることがわかった。また、得られたポリロタキサンは DMF に可溶であったので、10 vol%ポリロタキサン溶液に 2 vol%の 1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート (HMDIC) を加えたところ、室温で 5 日かけて図 3-40a のような白濁したゲルが得られた。ゲル化にこれほど時間がかかったのは、キャッピング剤と  $\gamma$ -CD との副反応 (<sup>1</sup>H-NMR から確認した) によって、架橋反応に対するポリロタキサンの反応性の低下と反応点の減少が原因だと考えられる。

一方、両末端にカルボキシル基を持つ擬ロタキサン (シリコーンの分子量: 28000) については、上記のような副反応が起こることなく、収率 10%でポリロタキサンを得た。IR スペクトルから、末端封鎖反応の結果であるアミド結合 (1657  $\text{cm}^{-1}$ ) の形成は確認されたが、このポリロタキサンに対する良溶媒が見つからず、それ以上直接的にキャラクタリゼーションすることは不可能であった。そこで、4-ジメチルアミノピリジン存在化 DMF 中で無水酢酸と反応させることで  $\gamma$ -CD をアセチル化し、結果としてポリロタキサンを様々な無極性溶媒に可溶化することができた。このアセチル化ポリロタキサンをクロロホルム中で GPC 測定をしたところ、シリコーンよりも高分子量化していたことから、ポリロタキサンの生成を確認した。また、アセチル化前のポリロタキサンを完全に溶解する溶媒はなかったが、8 wt%の LiCl を含む DMF を加えて 10 vol%のやや濁ったポリロタキサン溶液を調整し、2 vol%の HMDIC を加えたところ一晩で図 3-40b のようなゲルになった。

以上のように、シリコーンを主鎖高分子とするポリロタキサンの生成が様々な方法で確認され、そのポリロタキサン上の  $\gamma$ -CD どうしを架橋することでゲル化することを見出した。また、ゲル化速度が著しく異なる二つのポリロタキサンの結果から、 $\gamma$ -CD の水酸基への副反応を抑えることがゲル化にとって非常に重要であることが示された。現在のところ収率や純度はまだ十分ではなく、末端封鎖の反応条件や精製条件の改良が課題として残されているが、環動ゲルをはじめとする一連のスライドラッシングマテリアルの飛躍的な発展の可能性を示した結果であると考えている。

#### (1-7) 類似研究との比較

ポリロタキサンなどのトポロジカル超分子に関する研究は現在も国内外で盛んに行われており、トポロジカル超分子の構造を架橋に用いた「トポロジカルゲル」についての報告も近年増加している。しかし、架橋点が自由に動ける点に注目している研究は、他にほとんど見受けられない。本研究は、ポリロタキサン構造の特異性に着目し、それが高分子材料における架橋構造の新概念として応用可能であることを示し、数多くの実験例と理論的裏付けによってそれを実証している。その結果、本研究成果は、高分子科学における新しい研究分野を開拓しつつあるだけでなく、新しい機能を示す材料を求めている自動車産業、繊維産業、電子産業、医療産業、化粧品産業、建築産業などへの波及もすでに進行中である。しつつある。波及効果がきわめて大きいという点で、他の類似研究に比べて際立っていると考えている。また、すでに物質に限定されない概念そのものに関する基本特許が日米中で成立しているため、類似の研究がすべてこの特許の傘の下に入ってしまうという点も特徴として挙げられる。大学発ベンチャーにおいて試料の大量合成が進んでいるという点もあり、試料提供の要望も国内外から数多く届いている。今後、本ゲル材料の応用が様々な分野に広がるにつれて、関連する論文数も飛躍的に増加することが予想される。

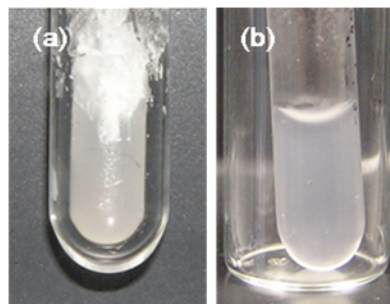


図 3-40 (a)アミノ基を両端に持つシリコーン (分子量 26000)、(b) カルボキシル基を両端に持つシリコーン (分子量 28000) からポリロタキサンを合成し HMDIC で架橋した環動ゲル。

(2) 研究成果の今後期待される効果

本研究の目的は、架橋点が自由に動く環動ゲルの架橋点の運動を外部刺激により制御することにより、ゲルの力学特性を制御するというにある。これについては、温度、イオン環境、電場、光などの外部刺激によって実際に制御できることを示し、当初の目的を完全に達成することができた。その研究の過程の中で、様々な測定法を用いて架橋点の運動を証明する数多くの測定結果が得られるとともに、架橋点の運動が力学特性に与える影響についても相当の理論的・実験的知見が得られた。その結果、架橋点の自由な運動がもたらす物性が、通常の固定架橋や絡み合い効果などの従来の高分子科学の枠内では解釈できないことが明らかになり、基礎的には高分子科学における新しい研究分野を開拓しつつあるとともに、応用上は新規力学物性をもたらす高分子材料が創出できることが明らかになった。特に、二軸伸長実験で得られた異常な結果は、滑車効果を決定づけるとともに、数多くの高分子理論の専門家の関心を集め、今後理論やシミュレーションが盛んに行われることが予想される。

一方、架橋点の運動は当初は液体を含むゲル材料に限定して考えられていたが、研究の途中で、ゲル材料だけでなく液体を含まない高分子材料全般で滑車効果が起こっていることが明らかになってきた。その結果、本研究成果は、医療分野を中心としたゲル材料だけでなく、フィルム、コーティング（塗料）、繊維、ゴム（エラストマー）、粘着剤、接着剤など液体を含まない高分子材料全般に適用され、数多くの産業分野・社会生活全体に波及することが予想される。今回、ポリジメチルシロキサンで環動ゲルの合成に成功したことは、その象徴と考えている。これまでに、高分子とシクロデキストリンの包接例だけで、下記のような報告が出ている。これらすべてで架橋点が動く材料が実現できれば、その影響は計り知れない。今後の研究は、このような方向へも展開する予定である。

Polymer	CD types	Molecular weights	CD:polymer repeating unit
PEG (PEO)	$\alpha$	$10^3 - 10^6$	1:2
	$\beta, \gamma$	Not described	1:3 (with $\beta$ -CD)
	$\gamma$	~2300	1:4 (double-stranded inclusion)
PPG (PPO)	$\beta$	400-4000	1:2
PTHF	methylated $\alpha$	<math>10^6</math> (1400)	1:1 to 1:1.5 (dimethyl CD)
			1:2 to 1:2.5 (trimethyl CD)
Poly- $\epsilon$ -caprolactone	$\alpha, \gamma$	~ $6.5 \times 10^4$	1:1 (with $\alpha$ )
			1:2 (with $\gamma$ , double stranded)
Poly(L-lactic acid)	$\alpha$	$2.85 \times 10^5$	Assumed as 1:2
PVA	$\gamma$	94000	Not determined
PVAc	$\gamma$	12800, $1.67 \times 10^5$	1:3
Polycarbonate	$\gamma$	28800	1:0.66
PMMA	$\gamma$	15000	1:3
PET	$\gamma$	$1.80 \times 10^4$	Approximately 3:2
Polyisobutylene	$\beta, \gamma$	$1.0-3.0 \times 10^3$	1:3 (with $\gamma$ -CD)
Polybutadiene	$\alpha, \beta, \gamma$	$2.0 \times 10^3-3.1 \times 10^4$	1:2.2 to 1:12.3
PDMS	$\gamma(\beta)$	~160000 (3200)	2:3 (with $\gamma$ -CD)
Poly-Lysine	$\alpha$	4090	1:1
Silk fibroin	$\gamma$	Not described	Not determined
Nylon 6	$\alpha, \beta$	ca. $1.2 \times 10^4$	1:1

異なる高分子を用いて環動高分子材料を作成した場合、高分子の外形とシクロデキストリンの内径の関係によっては、シクロデキストリンの運動が、 $\alpha$ -CD と PEG の場合ほどスムーズではない場合も考えられる。そのようなときには、まさに架橋点の運動が妨げられている状態であり、架橋点の凝集による運動の抑制という違いはあるが、本研究の成果が十分に適用可能である。高分子科学では、固定架橋点や絡み合い効果のように紐状の形態をと

る高分子特有のトポロジカルな特性が、長期間にわたって研究者の多くの注目を集める研究課題であった。本研究の結果明らかになった自由架橋点に基づく様々な物性は、今後の応用展開の進展とともに多くの研究者の注目を集めることが予想される。このように本研究成果は、環動高分子材料の原理を示しそれを実証したという点で、環動高分子科学という新規分野が将来発展するための基盤的知見として位置づけられる。

### 3.2 光刺激応答環動ゲルの合成(名古屋大学グループ)

#### (1)研究実施内容及び成果

##### (1-1)光応答性環動ゲル

高分子ゲルの分子構造にアゾベンゼンを導入し、その光異性化にともなう分子構造や溶解性の変化によって、ゲルの膨潤を光にて自在に制御しようとする研究は多数報告されている。しかし、ほとんどの場合、光による膨潤度変化は数%程度にとどまっている。その原因として、以下の問題点が挙げられる。

- ① ビニルポリマーを主鎖骨格とするゲルは、主鎖の屈曲性が高いため、アゾベンゼンの分子スケールの構造変化を吸収し、ゲル全体への巨視的な形状変化まで至らない。
- ② 光異性化による分子内の局所的な溶解性の変化が起こっても、重合反応や架橋反応時に形成される、モノマー濃度、密度のゆらぎ、ぶらさがり鎖の欠陥や鎖同士のからまりなど、網目構造の不均一性により、効率的に全体の膨潤変化へと変換できない。
- ③ アゾベンゼン基の導入そのものがゲルの溶解性や膨潤度に影響を及ぼすため導入量が限られており、巨視的な変形を起こすために十分なアゾベンゼン基をゲル内に導入できない。

これらの問題は、高分子鎖に沿って自由に動けるような架橋点に光機能性分子を導入したゲルを設計することで克服できると考えた。まず、環動ゲルを適用することで②に示すようなゲル内の不均一性は大きく軽減される。また、架橋部へのアゾベンゼン分子の導入は、光異性化にともなう溶解性の変化や会合状態の変化を架橋部へ直接伝えられるため、ゲルの膨潤変化に関わる編目構造にダイナミックな変化をもたらす。したがって、アゾベンゼンの光異性化がより直接的にゲルの構造変化を誘起できるものと期待される。

まず、ポリロタキサンに付加するアゾベンゼン誘導体の合成を行った。スペーサーおよびテイル部がアルキレン鎖であるアゾベンゼンでは、極性が低いためポリロタキサンが可溶性な溶媒

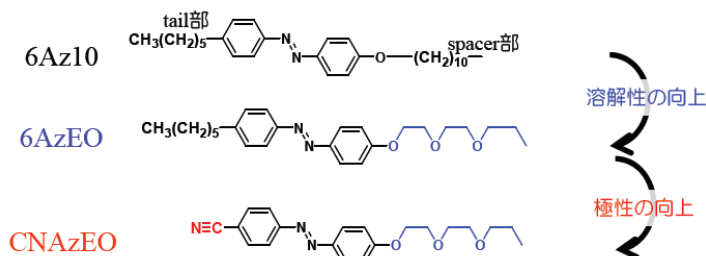


図 3-41 光応答性環動ゲルの合成に用いたアゾベンゼン誘導体

への溶解性に問題があると考えられる。そこで、アゾベンゼンの溶媒選択性の向上と、アゾベンゼンに運動性をもたせるために柔軟な oligo-エチレンオキシド鎖を選択した。さらに、アルキルアゾベンゼンは極性が高くないため、極性基であるシアノ基を持つアゾベンゼンについて検討し、さらなる溶解性の向上を図った。最終的には、以下の3種類の分子を合成した。

次に、これらのアゾベンゼン誘導体を用いて、アゾベンゼン修飾ポリロタキサンの合成を試みた。ether型修飾、urethane型修飾、ester型修飾など様々な方法を試したが、その中で酸クロライドによる ester型の導入が最も効率がよく、各アゾベンゼン誘導体の修飾について、修飾率100%を達成することができた。またこれらのポリロタキサンの光異性化挙動を観測し、アゾベンゼンが壊れることなくポリロタキサンに修飾でき、また、光異性化能を有していることが明らかとなった。



Az-PR を用いて環動ゲルを合成するために、Az-PR を DMSO に溶解し、ここに DMSO に溶解した架橋剤を加えて攪拌し、ゲル化が進行するまで 70 °C にてオープン内に静置した。ゲル化する溶液の濃度は、約 0.4 mmol / l に調製した。ゲル化を確認した後、ゲルを貧溶媒であるエタノール中に浸し収縮させ、DMSO にて膨潤する作業を繰り返すことによってゲル中の未反応物質や不純物を溶出により除去した。得られたゲルは、エタノール中にて保存し、乾燥させないように極力注意し、測定装置に移して測定をおこなった。

CNAz(EO)<sub>3</sub>-PR (修飾率 Az/CD =1) から調製した環動ゲルについて、修飾率(Az/CD)を 1、0.25、0 のように変えたゲルについて、ゲルの膨潤度および光応答性について評価をおこなった結果を図 3-42 に示す。架橋剤の量は 10 mg(架橋剤の官能基/ $\alpha$ -CD の OH 基=8)で統一した。

定常状態における膨潤度を修飾率について比較すると、修飾率が高くなるにつれて膨潤度もやや上昇しているのがわかる。このことからアゾベンゼンを修飾することによってポリロタキサンの DMSO への溶解性は大きくなることが示された。これは、嵩高いアゾベンゼンが修飾されたことによって、溶解性を低下させる要因となっていた $\alpha$ -CD 間の水素結合が抑制されたためと考えられる。

時間による膨潤変化を詳細に追うと、すべてのゲルにおいて、20 分程度で最も膨潤し、その後徐々に収縮するという特徴的な挙動が観測された。この挙動はオーバーシュートと命名される環動ゲルに固有の性質であり、従来の化学ゲルには見られないものである。この挙動はおそらく環動ゲルを構成するポリロタキサンの超分子的構造に由来すると解釈することができる。ポリロタキサンは主鎖となる PEO と架橋点となる $\alpha$ -CD の 2 成分からなり、PEO は溶解性の比較的高い高分子であり、DMSO は良溶媒である一方で、 $\alpha$ -CD は DMSO を含めたほとんどの有機溶媒に溶解しない。このため環動ゲルを DMSO に浸漬した際、まず主鎖である PEO が一気に溶媒を吸収し、膨潤する。その膨潤にともなって架橋点となる $\alpha$ -CD も追従して広がるが、DMSO に難溶性のため過度に吸収した DMSO を吐き出しながら、徐々にゲル全体に広がりながら安定に架橋点が分散した状態で落ち着く。この PEO と $\alpha$ -CD の DMSO 中での運動の遅れがオーバーシュートとして観測されるものと考えられる。この挙動が各アゾベンゼン修飾環動ゲルに観察されたことは、アゾベンゼン修飾率 100%以下については環動ゲルの滑車効果のような特性を失うことなくアゾベンゼンを修飾することができることを強く示唆するものである。

次に、光応答挙動に注目する。本実験では、暗室中にて DMSO 中に十分に浸漬し、アゾベンゼンの熱的に安定な trans 体状態にて、紫外光と可視光を交互に照射することでアゾベンゼンの光異性化を誘起した。その結果、未修飾のポリロタキサンは光照射に対してゲルの膨潤収縮は観測されないのに対して、アゾベンゼンを修飾したゲルは紫外光下にて膨潤し、可視光下にて収縮した。また、特に紫外光照射下のアゾベンゼン修飾環動ゲルの膨潤率は未修飾ポリロタキサンに比較して大きく増大していることがわかる。さらに、その膨潤度の増加はアゾベンゼンの修飾量に比例していることから、アゾベンゼンの修飾によって、ポリロタキサンの溶解性が向上しているのがわかる。これはアゾベンゼンが trans-cis 光異性化することによって、DMSO に対する溶解性が変化するためゲルの浸透圧が変わるためと考えられる。棒状の trans 体と比較して屈曲した cis 体の方が極性が高く、極性溶媒

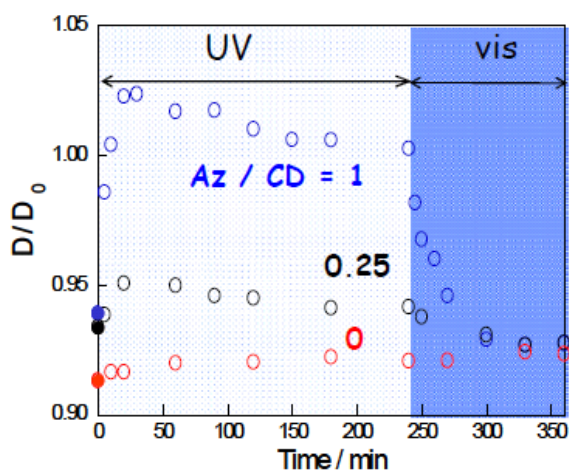


図 3-42 修飾率の異なる光応答性環動ゲルにおける膨潤率の光応答挙動。

である DMSO との親和性は高いため、紫外光を照射し、trans 体から cis 体へ異性化させるとゲルが膨潤し、可視光を照射して、cis 体から trans 体へ異性化させると収縮すると解釈できる。さらにその変化量もアゾベンゼンの修飾量に比例して増大することがわかった。これらの効果は、光照射によるゲルの膨潤収縮変化はアゾベンゼン部の光異性化による溶解性の変化に由来するものと判断できる。

すべてのゲルの膨潤変化の過程において、イオン性環動ゲルと同様なオーバーシュートが観測された。すなわち、およそ 20 分程度でゲルは最も膨潤し、その後徐々に収縮しながら安定な定常状態に達する。以上の結果から、アゾベンゼンの修飾率については Az/CD が 1 以下の範囲では、その修飾量が多いほどより大きな光応答性の膨潤収縮変化を誘起することができることが明らかとなった。

次に、修飾するアゾベンゼン誘導体を CNAz(EO)<sub>3</sub>、6Az(EO)<sub>3</sub>、6Az10 ように変えた場合の環動ゲルの膨潤挙動の変化について説明する。それぞれの修飾率(Az/CD)はすべて 1 のものを使用した。

各アゾベンゼン修飾環動ゲルについてエタノールを用いた収縮状態から、DMSO 中に浸漬した際の膨潤度変化を調べた。いずれのゲルについても、図 3-42 のように、膨潤度変化の際に 20 分程度でもっとも膨潤してその後収縮し、定常状態に達するという挙動(オーバーシュート)が観察された。ここで特に注目すべきことは、DMSO への溶解性が大きく異なるアゾベンゼン誘導体を修飾したにも関わらず、オーバーシュート時にはどのアゾベンゼン修飾環動ゲルについても同等の膨潤度を示したことである。ゲル作製時に、ゲルの内に含まれる主鎖の量および架橋剤の量を一定にしていることを考慮すると、オーバーシュートの限界が、アゾベンゼンの結合した $\alpha$ -CD ではなくゲル内に一定量含まれる主鎖である PEG の長さによって決まることを示唆している。すなわち、オーバーシュートの限界値は、修飾したアゾベンゼン誘導体の誘導体、ひいてはポリロタキサンの溶媒への溶解性にほとんど影響されず、ポリロタキサンの長さ依存することを意味している。

オーバーシュート後の平衡膨潤状態において、それぞれのアゾベンゼン修飾環動ゲルは異なった挙動を示した。DMSO への溶解性が非常に高い CNAz(EO)<sub>3</sub>-PR ゲルは、オーバーシュート後に、3 時間程度で平衡膨潤状態に達するのに対して、6Az(EO)<sub>3</sub>-PR および 6Az10-PR ゲルはすぐには定常状態にはならず徐々に長時間(3 日程度)かけて収縮した。その収縮量はアゾベンゼンの溶解性を反映しており、6Az10-PR ゲルに関しては膨潤率 20 %もの大幅な収縮を観測した。DMSO との親和性が低いアゾベンゼン修飾ポリロタキサンは、その親和性を超えて吸収した DMSO を後ではきだし、ゲル内で安定なアゾベンゼンの会合状態を形成していく過程で、ゲル全体が収縮したものと考えられる。実際に、ゲル作製濃度の溶液スペクトルから、CNAz(EO)<sub>3</sub> は会合体を形成せず、6Az(EO)<sub>3</sub> は H 会合を形成し、6Az10 はゲル内でミセルのような集合体を形成していることが分かっている。それぞれの環動ゲルは、その溶解性に応じた平衡膨潤状態を示したものと判断できる。

次に、様々なアゾベンゼン修飾環動ゲルの光応答特性を図 3-43 に示す。すべてのゲルが紫外光下にて膨潤し、可視光を照射することで再び収縮し、複数回の紫外光・可視光照射に対して可逆的に膨潤収

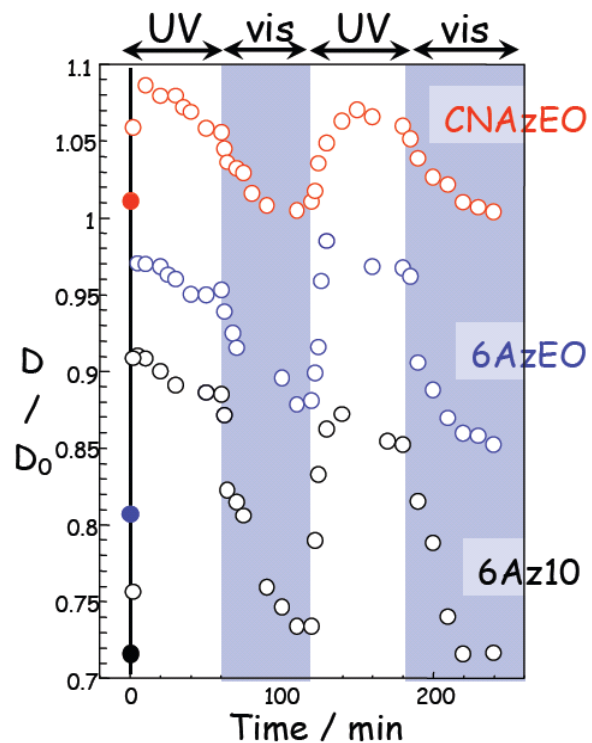


図 3-43 修飾基が異なる光応答性環動ゲルの膨潤挙動。

縮を繰り返すことを確認した。その変化量は、修飾したアゾベンゼン誘導体によって大きく異なり、CNAz(EO)<sub>3</sub>、6Az(EO)<sub>3</sub>、6Az10の順に大きくなり、DMSOへの溶解性が小さいほど大きく膨潤度が変化していることがわかり、6Az10-PRゲルについては最大で20%と大幅な膨潤を示し、この変化は体積に換算すると100%の変化量であり、従来の化学ゲルの光応答性の膨潤の数倍の膨潤であった。この結果はまさにアゾベンゼンの溶解性をゲルの膨潤に反映することができたものと言える。DMSO中では溶解性が非常に低かった6Az(EO)<sub>3</sub>や6Az10は紫外光を照射によってcis体へと異性化するが、それにもなると同時に会合状態が大きく変わり、H会合やミセルの形成によって収縮していたゲルが大きく膨潤したと考えられる。また、trans体とcis体のDMSOへの溶解性の変化量が6Az10は非常に大きく、CNAz(EO)<sub>3</sub>はそれが小さいために、その変化が膨潤度変化に反映したとも考えられる。そのためtrans体にてより収縮していた6Az(EO)<sub>3</sub>-PR、6Az10-PRゲルの方がより膨潤したと推察される。

6Az10-PRゲルのtrans体状態のゲルについては、ゲル内に斑点が不均一に点在しているのに対して、cis体状態のゲルについてはその斑点は消失し、均一なゲルになっているのが確認できる。これからも、溶解性の低い6Az10-PRゲルのtrans体ではアゾベンゼンがゲル内にてミセルのような会合体を形成している収縮状態にあり、先に記述したミセル形成を示唆するものである。よってtrans体状態のゲル自体もゲル内部に不均一性を抱えた状態にあると考えられ、紫外光を照射し、cis体になることによって会合状態がほどけ均一なゲルを形成することができるようになって膨潤する。

6Az(EO)<sub>3</sub>-PRゲルについても同様の解釈が可能である。6Az(EO)<sub>3</sub>-PRゲルは、6Az10-PRよりも溶解性が高くなるにもかかわらず、ほぼ同等の膨潤度変化を得ることができた。またこのゲルのみに見られた挙動として、他のゲルが紫外光照射・可視光照射後、初期状態に戻っているのに対して、6Az(EO)<sub>3</sub>-PRゲルに関しては紫外光照射・可視光照射後、初期状態には完全に戻らない。この挙動は、6Az(EO)<sub>3</sub>-PRのスペクトルの結果から解釈できる。6Az(EO)<sub>3</sub>-PRはDMSO中でH会合を形成しており、cis体に異性化した際に膨潤すると、再び異性化してtrans体光定常状態に達してもH会合体を形成するためのアゾベンゼンが近くに存在しないことや、定常状態にて存在するcis体がH会合の形成を阻害しているため、初期のH会合した状態に完全に戻ることができないと考えられる。この挙動はアゾベンゼン部のH会合が環動ゲルの架橋点を拘束できていることを意味しており、それに追従して大幅な膨潤収縮のようなゲルのマクロな光応答性挙動が起こることを示している。

以上のことから、修飾するアゾベンゼンの分子設計によって、合成する高分子のDMSOへの溶解性を想定どおりに特性を反映することが可能であり、さらにはそれらのポリロタキサンから得られる環動ゲルの膨潤度といったマクロな物性、さらには光照射による膨潤収縮挙動にまで反映させうることがわかった。

本研究では、全く新しい光応答性の環動ゲルを実現した。滑車部位にアゾベンゼンを修飾した環動ゲルは、紫外光・可視光照射によって大きな膨潤収縮を可逆的に繰り返すことが確認でき、その変化量は従来のゲルを大きく上回った。その膨潤度変化はアゾベンゼンの溶媒に対する溶解性を反映したものであることも確認できた。そして、trans体での $\alpha$ -CDの運動性の拘束しうるアゾベンゼンの設計は、DMSOを溶媒として選択した場合には6Az(EO)<sub>3</sub>-PRが最適であることが明らかになった。また、DMSO中での会合、そして光異性化によるゲルの大幅な膨潤収縮を確認した。以上のように、アゾベンゼンを環動ゲルの架橋点となる滑車部に導入することで、アゾベンゼンのナノレベルでの特性を直接的にゲルの膨潤挙動に結びつけることができ、大幅な光応答性を示す系の構築が可能となった。

#### (1-2) 構造色を示す環動ゲル

光の波長程度の規則構造をゲル内に構築することで、結晶の面間隔に応じた発色を示す構造色ゲルがある。構造色ゲルは、体積の情報を色に変換できるため、色の変化を用いたセンサなどへの展開が期待される。この構造色ゲルを環動ゲルにて調製することで、優れた力学特性と構造色発色能を兼ね備えたゲルを得られる可能性がある。本研究では、構造色を示す環動ゲルを作製し、

溶媒組成変化による膨潤度および構造色の変化について検討を行った。

環動ゲルは、DMSO 溶媒中、架橋剤に 1,1'-カルボニルジイミダゾールを用いて調製した。得られたゲルについて DMSO/H<sub>2</sub>O 混合溶媒中の膨潤度を測定した。続いて、フォトニックバンドを示すシリカコロイド結晶を鋳型としてポーラスなポリロタキサゲルを上記と同様な方法にて調製し、DMSO/H<sub>2</sub>O 混合溶媒中で構造色の光学顕微鏡による観察と反射スペクトル測定を行った。

図 3-44 に環動ゲルの溶媒組成と膨潤度との関係を示す。溶媒組成を変化によってポリロタキサゲルの膨潤度が変化することがわかり、DMSO 濃度 100 %のときに膨潤度が最大となった。図 3-45 にポーラスなポリロタキサゲルの反射スペクトルの $\lambda_{\max}$ の溶媒組成依存性を示す。構造色を示す環動ゲルが得られたことを確認し、さらに、ゲルの膨潤度の変化と $\lambda_{\max}$ の変化は、良い相関を示すことが明らかとなった。これらの結果から溶媒組成に応じた体積変化に伴って構造色も変化することがわかった。

### (1-3) 光応答スマートシステムの構築

本研究では、環動ゲルの光応答制御と関連性の深い、ミクロ相分離を用いた光応答スマートシステムを行ったので、簡単に紹介する。三次元バルク材料での相分離構造の制御は高分子の化学構造設計に依存するが、二次元的な束縛が加わった薄膜状態では、水面あるいは基板表面との相互作用変化の因子を利用することができる。ポリスチレン-*block*-ポリ(4-ビニルピリジン)のジブロック共重合体をアニオン重合により合成し、アゾベンゼン側鎖をピリジン部分の四級化で導入したポリマーを用いて検討を開始した。ポリスチレンをコアとする表面ミセルの構造、例えば光伸縮効果を利用して距離間を変化させ、コア配列の変化が誘起されることを期待した。結果として、ポリスチレンがアゾベンゼン部分と相溶しながら単分子膜的に広がった部分は変化が観測できるものの、高いガラス転移温度(100°C付近)のポリスチレンが凝集したドメインの構造を光で変化させることは困難であった。

次に、両ブロック鎖が水面で単分子膜として展開しうる高分子として、ポリエチレンオキシド(PEO)両末端からアゾベンゼン側鎖を有するメタクリル系ポリマーを原子移動ラジカル重合(ATRP法)により生長させたABAトリブロック共重合体を合成し、検討を進めた。水面からマイカ基板上へ表面圧1 mN/mで移し取った単分子膜の形態(AFM像)を図3-46に示す。アゾベンゼン部分がトランス体かシス体かで顕著な形態変化を示すことが判明した。トランス体では球形やそれらが連なったような短い紐状の形態が観測される(左)。それらの直径や幅は約30 nmである。一方、紫外光を照射して90%近くをシス体として水面展開した場合、平らで長いストライプ状の形態が観測される(右)。表面圧-面積曲線の知見や、PEOのホモポリマーを加えた際に観測される形態変化から、低い部分はPEOが、高い部

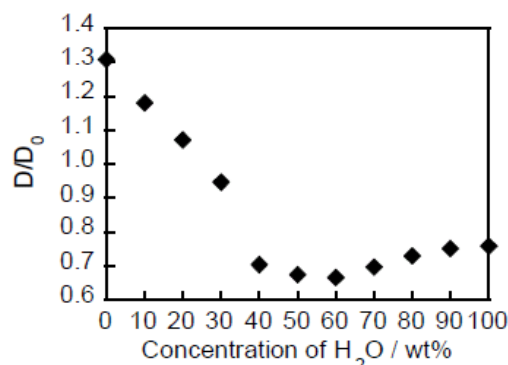


図 3-44 Degree of swelling vs. H<sub>2</sub>O composition in H<sub>2</sub>O/DMSO mixed solvent

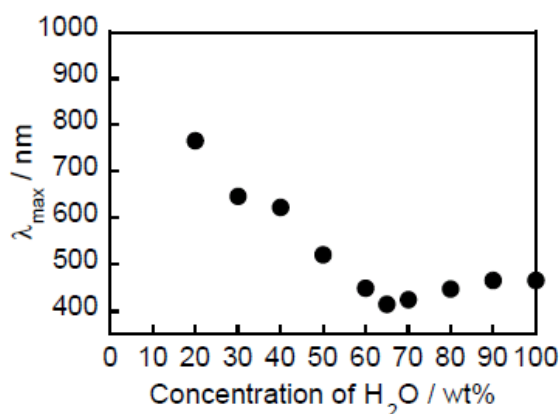


図 3-45  $\lambda_{\max}$  of reflectance peak vs. H<sub>2</sub>O composition in H<sub>2</sub>O/DMSO mixed solvent



分はアゾベンゼン高分子鎖が単分子膜状に展開されていることがわかる。ストライプ状のドメインの幅はアゾベンゼンブロック鎖の伸び切り状態の約2倍であり、トランス→シス型への変化でこの幅がほとんど変化しない。また、基板上での熱戻り反応では本質的にはこれらの形態は可逆的に変化することもわかってきた。

本研究では、高分子鎖のコンホメーションに関して、次のような重要な情報も得られる。

第1に、Aに相当するアゾベンゼン高分子の主鎖はほぼ all-trans-zigzag に固定されている。アゾベンゼンポリマーは側鎖型高分子に分類されるが、そのような液晶高分子ではメソゲンの立体的なかさ高さのために主鎖は伸び切りに近い状態となっていることが知られている。アゾ

ベンゼン鎖はドメイン中にて二分子膜形態をとっていると考えられる。トランス→シス体への光異性化によって、このユニットの極性が大きくなるためにアゾベンゼン部分は水面と接触するが、その際 all-trans-zigzag の主鎖と“直交する方向に”倒れこみ面積が広がると考えられる。すなわち、ホモポリマーやランダムコポリマーのアゾベンゼン高分子では二次元的に広がる方向は制御できないが、ナノレベルのマイクロ相分離構造が形成されることによって、アゾベンゼン側鎖の倒れこむ動きの方位が制限を受け、マイクロ相分離サイズの視野では自ずと異方的な光伸縮が実現される。

第2に、PEO鎖のほとんどは loop コンホメーションをとっている。ABA トリブロック共重合体のバルク材料では中央B鎖については一般には loop と bridge のコンホメーションが混在しており、その含まれる割合によって力学特性等が大きく変化するなど、その知見は重要である。この二次元膜ではアゾベンゼンの異性化に伴った明らかな形態変化が観測されることから、bridge は含まれていてもごく僅かであり、大多数が loop コンホメーションであることを強く示唆している (bridge 構造を仮定すると形態変化は考えにくい)。二次元系では高分子鎖は絡み合いを起さずに高分子鎖は孤立する傾向が強いことが知られているが、単分子膜系で loop コンホメーションをとることは、それを強く支持している。

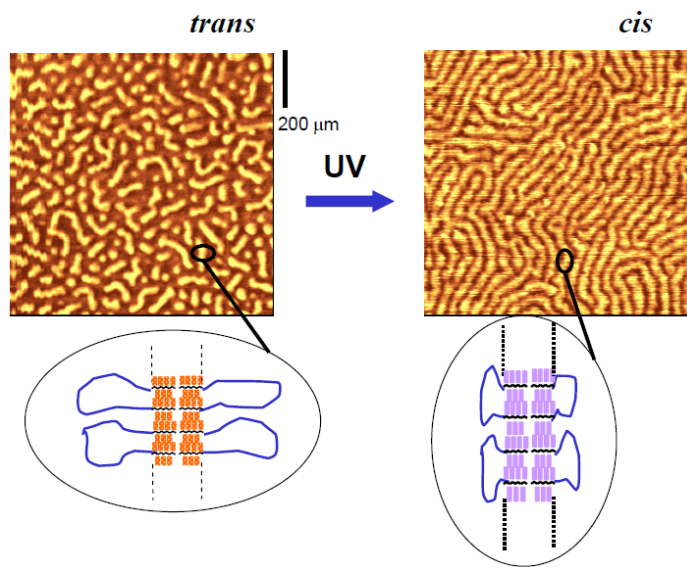


図3-46 光により変化した2次元マイクロ相分離構造。明るく見えるドメインがアゾベンゼン側鎖の集合体に相当する。

## (2) 研究成果の今後期待される効果

本研究では、光刺激によって環動ゲルの架橋点にマイクロ相分離を誘起し、それによりゲルに可逆的に膨潤・収縮を引き起こすことを目的としており、これについては十分に達成することができた。また、本研究の過程で、光によるブロック共重合体のマイクロ相分離構造の制御と配向の規制を試み、様々な新しい刺激応答システムを構築することにも成功した。光誘起マイクロ相分離構造の特性サイズは、分子レベルと物質移動で典型的に観測される数  $\mu\text{m}$  レベルの中間の階層に位置する。この階層レベルの有効な光制御法はここ1~2年で見出されてきたものである。現時点ではその制御はほぼ二次元系に限られており、また高分子物質も現時点では特殊な設計に基づいたものに限定されている。しかし、数 10 nm

レベルの階層構造を光で効果的に制御しうる可能性を示すことのできたことは、高分子ナノテクノロジーの観点から大きな意義をもつものと認識している。今後は、本研究の成果をさらに発展させ、フォトクロミズムと材料化学の接点に広がっている未知の領域に研究を展開していきながら、新しい研究分野を確立していく予定である。

#### 4 研究参加者

##### ① 東京大学柏キャンパスグループ (環動ゲルの構造解析および動的制御の実現研究)

氏名	所属	役職	担当する研究項目	参加時期	備考
伊藤 耕三	東京大学大学院 新領域創成科学研究科	教授	環動ゲルの構造解析および動的制御の実現	H14, 11～H20, 3	
木戸脇 匡俊	同上	助教	同上	H17, 5～H20, 3	
柴山 充弘	東京大学物性研究所	教授	同上	H14, 11～H20, 3	
遠藤 仁	同上	助教	同上	H19, 4～H20, 3	
雨宮 慶幸	東京大学大学院 新領域創成科学研究科	教授	同上	H14, 11～H20, 3	
篠原 裕也	同上	助教	同上	H19, 4～H20, 3	
荒木 潤	同上	CREST 研究員	同上	H17, 4～H19, 10	
加藤 和明	同上	CREST 研究員	同上	H19, 2～H20, 3	
瀧川 美和	同上	チーム事務員	同上	H17, 4～H20, 3	
上工地 義徳	同上	助手	同上	H14, 11～H19, 3	
長尾 道弘	東京大学物性研究所	助手	同上	H14, 11～H18. 4	

郭 彦麗	東京大学大学院 新領域創成科学研究科	CREST 研究員	同上	H18, 11～H19. 6	
奥村 泰志	同上	CREST 研究員	同上	H15, 4～H18. 9	
狩野 武志	東京大学 物性研究所	CREST 研究員	同上	H15, 4～H18. 10	
趙 長明	東京大学大学院 新領域創成科学研究科	CREST 研究員	同上	H15, 4～H17. 3	
花田 幸子	同上	チーム事務員	同上	H16, 11～H17, 3	

② 名古屋大学グループ (光刺激応答環動ゲルの合成研究)

氏名	所属	役職	担当する研究項目	参加時期	備考
関 隆広	名古屋大学大学院 工学研究科	教授	光刺激応答環動ゲルの合成	H14, 11～H20, 3	
竹岡 敬和	名古屋大学大学院 工学研究科	准教授	同上	H17, 4～H20, 3	
永野 修作	名古屋大学大学院 工学研究科	助教	同上	H14, 11～H20, 3	
門田 総平	名古屋大学大学院 工学研究科	博士後期課程学生	同上	H16, 4～H19. 3	

## 5 招聘した研究者等

氏名(所属、役職)	招聘の目的	滞在先	滞在期間
Jean-Louis Dejardin (Groupe de Physique Statistique et Moléculaire, MEPS, Université de Perpignan ・ Professor)	代表者が運営委員 およびプログラム 委員長を努めた Electro-Opto 2006 にて招待講演およ びゲルについての 議論	京都	平成 18 年5月21日～26日
Yuri Kalmykov (Lab. Mathématiques et Physique des Systèmes, Université de Perpignan ・ Professor)	Electro-Opto 2006 にて招待講演およ びゲルについての 議論	京都	平成 18 年5月21日～26日

## 6 成果発表等

### (1) 原著論文発表 (国内誌 4 件、国際誌 131 件)

平成 14 年度

① 発表総数(国内 1 件、国際 0 件)

② 論文詳細情報

(国内)

1) 奥村泰志、伊藤耕三; “線状高分子と 8 の字架橋点からなる第三のゲル「トポロジカルゲル」”、日本ゴム協会誌、**76**(1), 31-36(2003).

(国際)

なし

平成 15 年度

① 発表総数(国内 1 件、国際 13 件)

② 論文詳細情報

(国内)

1) 小林 徹、関 隆広; “尿素頭部を有したアゾベンゼン誘導体単分子膜の充填状態の湿度応答性”, 高分子論文集, **60**, 569-574 (2003).

(国際)

1) Takeshi Shimomura, Tatsuya Funaki and Kohzo Ito; “Circular dichroism study of the inclusion-dissociation behavior of complexes between a molecular nanotube and azobenzene substituted linear polymers”, Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, **44**, 275-278(2003).

2) Kohzo Ito, Takeshi Shimomura and Yasushi Okumura; “Nanostructures formed by combination of nanotube and polymer chains”, Macromolecular Symposia, **201**, 103-110(2003)

3) Y. Nobue, R. Kurita, S. Hirano, N. Kawasaki, S. Ueno, A. Iida, T. Nishi, and Y. Amemiya; "Spatial distribution of lamella structure in PCL/PVB band spherulite investigated with microbeam small- and wide-angle X-ray scattering", Polymer, vol.44, 6397 - 6405 (2003)

4) Yasuhiro Kawashima, Masaru Nakagawa, Kunihiro Ichimura, and Takahiro Seki; “Photo-Orientation of Mesoporous Silica Materials via Transfer from



- Azobenzene-Containing Polymer Monolayer”, *Journal of Materials Chemistry*, 14, 328-335 (2004). (selected as a hot article and cover picture)
- 5) Nobuyuki Zettsu, Takashi Fukuda, Hiroo Matsuda, and Takahiro Seki; “Unconventional Polarization Character in Rapid Photoinduced Material Motion of Liquid Crystalline Azobenzene Polymer Films”, *Applied Physics Letters*, 83 (24), 4960-4962 (2003).
  - 6) Masaru Nakagawa, Nozomi Nawa, Takahiro Seki, Tomokazu Iyoda; “Photoinduced Polar Transition of Substrate Surfaces by Photodegradable Cationic Adsorbate Monolayers”, *Langmuir*, 19(21), 8769-8776 (2003).
  - 7) S. Okabe, S. Sugihara, S. Aoshima, M. Shibayama; “Heat-induced Self-assembling of Thermosensitive Block Copolymer. 2. Rheology and Dynamic Light Scattering Study”, *Macromolecules*, vol. 36, 4099-4106 (2003).
  - 8) T. Norisuye, Y. Kida, N. Masui, Q. Tran-Cong Miyata, Y. Maekawa, M. Yoshida, M. Shibayama; “Studies on Two Types of Built-in Inhomogeneities for Polymer Gels: Frozen Segmental Concentration Fluctuations and Spatial Distribution of Cross-links”, *Macromolecules*, vol. 36, 6202-6212 (2003).
  - 9) Takashi Ubukata, Masahiko Hara, Kunihiro Ichimura, Takahiro Seki; “Phototactic Transport Motions of Polymer Film for Micropatterning and Alignment of Functional Materials”, *Advanced Materials*, 16 (3), 220-223 (2004).
  - 10) Takashi Ubukata, Kunihiro Ichimura, and Takahiro Seki; “Photocontrollable Phase Separation in Two-Dimensional Molecular Films”, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107, 13831-13837 (2003)
  - 11) Toru Kobayashi, Takahiro Seki; “Odd-Even Effects in Azobenzene-Urea Amphiphiles”, *Langmuir*, 19(22), 9297-9304 (2003).
  - 12) Daisuke Ishii, Masaru Nakagawa, Takahiro Seki, Tomokazu Iyoda; “Preparation of Copper Tubes with a Submicron Pore”, *Transactions of the Materials Research Society Japan*, 28(3), 577-580 (2003).
  - 13) Nozomi Nawa, Masaru Nakagawa, Tomokazu Iyoda, Takahiro Seki; “Relationship of Zeta Potential to Molecular Structure of Multivalent Cationic Adsorbates on Silica and PET Substrate” *Transactions of the Materials Research Society Japan*, 28(3), 573-576 (2003).

平成 16 年度

① 発表総数(国内 0 件、国際 20 件)

② 論文詳細情報

(国内)

なし

(国際)

- 1) Takeshi Karino, Mitsuhiro Shibayama, Yasushi Okumura and Kohzo Ito; “SANS Studies on Spatial Inhomogeneities of Slide-Ring Gels”, *Macromolecules*, **37**, 6177-6182(2004)
- 2) Nobuyuki Zettsu, Takashi Ubukata and Takahiro Seki, “Two-Dimensional Manipulation of Poly(3-dodecylthiophene) Using Light-Driven Instant Mass Migration as a Molecular Conveyer,” *Japanese Journal of Applied Physics*, **43** (9A/B), L1169-L1171 (2004).
- 3) Takahiro Seki, Dynamic Photoresponsive Functions in Organized Layer Systems Comprised of Azobenzene-Containing Polymers, *Polymer Journal*, **36(6)**, 435-454 (2004).
- 4) Sadaki Samitsu, Takeshi Shimomura, Kohzo Ito, Masahiko Hara; “Immobilization of molecular tubes on self-assembled monolayers of  $\alpha$ -cyclodextrin and dodecanethiol inclusion complexes”, *Applied Physics Letters*, **85**(17), 3875-3877(2004).
- 5) Nobuyuki Zettsu, Takashi Ubukata, and Takahiro Seki, “Highly Efficient Photogeneration of Surface Relief Structure and its Immobilization in Cross-linkable Liquid Crystalline Azobenzene Polymers,” *Macromolecules*, **37**, 8692-8698 (2004).
- 6) Nozomi Nawa, Masaru Nakagawa, Takahiro Seki, Tomokazu Iyoda, “Photopattern Shapes of a Photodegradable Polyelectrolyte Monolayer Affected by an Ionic Strength of Aqueous Developer Solutions,” *Transactions of the Materials Research Society Japan*, **29**, 881-884 (2004).

- 7) Nobuyuki Zettsu, Takashi Ubukata, Masahiko Hara, Takahiro Seki, "Two-dimensional Manipulation of  $\pi$ -conjugated Polymer by means of Instant Mass Migration," *Transactions of the Materials Research Society Japan*, **29**, 3139-3142 (2004).
- 8) Kunihiro Ichimura, Akira Igarashi, Koji Arimitsu, and Takahiro Seki, "Polymers with Base-amplifying Side Chains: Synthesis and Properties", *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **17**, 433-434 (2004).
- 9) S. Okabe, K. Andoh, K. Hanabusa, M. Shibayama; "DLS and SANS Studies on Organogels formed with a Gelator", *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys. Ed.*, vol.42, 2004.10,1841-1848.
- 10) T. Norisuye, Qui Tran-Cong-Miyata, M. Shibayama; "Dynamic Inhomogeneities in Polymer Gels Investigated by Dynamic Light Scattering", *Macromolecules*, vol. 27, 2004, 2944-2953.
- 11) Y.-H. Na, T. Kurokawa, Y. Katsuyama, H. Tsukeshiba, J. P. Gong, Y. Osada, S. Okabe, T. Karino, M. Shibayama; "Structural Characteristics of Gels with Extremely High Mechanical Strength", *Macromolecules*, vol. 37, 3004, 5370-5374.
- 12) M. Shibayama, K. Isono, S. Okabe, T. Karino, and M. Nagao; "SANS Study on Pressure Induced Phase Separation of Poly(N-isopropylacrylamide) Aqueous Solutions and Gels", *Macromolecules*, vol. 37, 2004, 2909-2918.
- 13) C. Fuse, S. Okabe, S. Sugihara, S. Aoshima, M. Shibayama; "Water-Induced Self-Assembling of Solvent-Sensitive Block Copolymer", *Macromolecules*, vol. 37, 2004, 7791-7798.
- 14) I. Nasimova, T. Karino, S. Okabe, M. Shibayama; "Small-angle Neutron Scattering Investigation of Pressure Influence on the Structure of Weakly Charged Poly(N-isopropyl acrylamide) Solutions and Gels", *Macromolecules*, vol.37, 2004.23, 8721-8729.
- 15) I. Nasimova, T. Karino, S. Okabe, M. Nagao, M. Shibayama; "Effect of Ionization on the Temperature and Pressure Induced Phase Transitions of Poly(N-isopropylacrylamide) Gels", *J. Chem. Phys.*, vol. 121, 2004.19, 9708-9715.
- 16) M. Shibayama, J. Suda, T. Karino, S. Okabe, T. Takehisa, K. Haraguchi; "Structure and Dynamics of Poly(N-isopropyl acrylamide)-Clay Nanocomposite Gels", *Macromolecules*, vol. 37, 2004.25, 9606-9612.
- 17) Takashi Ubukata, Takeshi Higuchi, Nobuyuki Zettsu, Takahiro Seki, and Masahiko Hara, "Spontaneous Motion Observed in Highly Sensitive Surface Relief Formation System," *Colloids and Surfaces A*, **257/258**, 123-126 (2005).
- 18) Takahiro Seki, Shusaku Nagano, Yasuhiro Kawashima, Nobuyuki Zettsu, Takashi Ubukata, "Light-Driven Organized Layer Materials," *Molecular Crystals, Liquid Crystals*, **430**, 107-114 (2005).
- 19) Haruhiko Fukumoto, Shusaku Nagano, Nobuhiro Kawatsuki, and Takahiro Seki, "Photo-orientation of mesoporous silica thin films on photo-crosslinkable polymer film," *Advanced Materials*, **17(8)**, 1035-1039 (2005).
- 20) Masaru Nakagawa, Daisuke Ishii, Ken'ichi Aoki, Takahiro Seki, Tomokazu Iyoda, Tubular and Twisted Ni-P Fibers Molded from Recyclable Organic Templates of Hydrogen-Bonded Supramolecular Assemblages, *Advanced Materials*, **17(2)**, 200-205 (2005).

平成 17 年度

① 発表総数(国内 0 件、国際 25 件)

② 論文詳細情報

(国内)

なし

(国際)

- 1) Jun Araki, Changmin Zhao and Kohzo Ito; "Efficient Production of Polyrotaxanes from  $\alpha$ -Cyclodextrin and Poly(ethylene glycol)", *Macromolecules*, **38(17)**, 7524 - 7527(2005).

- 2) Changming Zhao, Yusuke Domon, Yasushi Okumura<sup>1</sup>, Satoshi Okabe, Mitsuhiro Shibayama and Kohzo Ito; "Sliding mode of cyclodextrin in polyrotaxane and slide-ring gel", *Journal of Physics: Condensed Matter*, **17**, S2841–S2846(2005).
- 3) Takeshi Karino, Yasushi Okumura, Changming Zhao, Toshiyuki Kataoka, Kohzo Ito and Mitsuhiro Shibayama; "SANS studies on deformation mechanism of slide-ring gel", *Macromolecules*, **38**, 6161-6167(2005).
- 4) Takeshi Shimomura, Tomonori Akai, Masanari Fujimori, Seiji Heike, Tomihiro Hashizume and Kohzo Ito; "Conductivity Measurements of insulated molecular wire formed by molecular nanotube and polyaniline", *Synthetic Metals*, **153**, 497-500(2005).
- 5) Sadaki Samitsu, Takahiro Iida, Masanari Fujimori, Seiji Heike, Tomihiro Hashizume, Takeshi Shimomura and Kohzo Ito; "Conductivity Measurements of PEDOT nanowires on nanoelectrodes", *Synthetic Metals*, **152**, 497-500(2005)
- 6) Jun Araki, Kohzo Ito, New solvent for polyrotaxane. I. "Dimethylacetamide/lithium chloride (DMAc/LiCl) system for modification of polyrotaxane", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **44**(1), 532 – 538 (2006).
- 7) Tetsu Kitamura, Suguru Nakaso, Norihiro Mizoshita, Yusuke Tochigi, Takeshi Shimomura, Masaya Moriyama, Kohzo Ito and Takashi Kato; "Electroactive supramolecular self-assembled fibers comprised of doped tetrathiafulvalene-based gelators", *Journal of the American Chemical Society*, **127**(42), 14769-147775 (2005).
- 8) Sohei Kadota, Kenji Aoki, Shusaku Nagano, Takahiro Seki, "Photocontrolled Microphase Separation of a Block Copolymer in Two Dimensions," *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8266-8367 (2005).
- 9) Haruhiko Fukumoto, Shusaku Nagano, Nobuhiro Kawatsuki, and Takahiro Seki, "Synthesis of Photo-aligned Mesoporous Silica Thin Films on Photo-crosslinkable Polymer Film," *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **30**(2), 361-364 (2005).
- 10) Shusaku Nagano, Takahiro Seki, "Ideal Spread Monolayer of Fully Hydrophobic Polysilane, Poly(methyloctylsilane), with the Assist of Liquid Crystal Monolayer", *Transactions of the Materials Research Society Japan*, **30**(3), 663-666 (2005).
- 11) Sohei Kadota, Shusaku Nagano, and Takahiro Seki, "2D Nanophase Separation in Monolayers of Triblock Copolymer Having Azobenzene Moiety", *Transactions of the Materials Research Society Japan*, **30**(3), 659-662 (2005).
- 12) Kazuya Kuroishi, Mu-Pei Chen, Yoshotaka Kitamoto, Takahiro Seki, "Fabrication of Nanoparticle-assembly Assisted by Fatty Acid Molecules", *Electrochimica Acta*, **51**(5), 867-869 (2005).
- 13) Norihiro Mizoshita, Takahiro Seki, "Flat Orientation of Hydrophobic Cores Induced by Two-Dimensional Confinement of Flexible Bolaamphiphiles at the Air-Water Interface", *Langmuir*, **21**, 10324-10327 (2005).
- 14) Yuichi Morikawa, Shusaku Nagano, Kazuhito Watanabe, Kaori Kamata, Tomokazu Iyoda, Takahiro Seki, Optical Alignment and Patterning of Nanoscale Microdomains in a Block Copolymer Thin Film, *Advanced Materials*, **18**(7), 883-886 (2006).
- 15) Norihiro Mizoshita, Takahiro Seki, Organized Structures of Flexible Bolaamphiphiles with Trisiloxane Spacers: Three- and Two-Dimensional Molecular Assemblies with Different Molecular Conformation, *Soft Matter*, **2**, 157 – 165 (2006).
- 16) Haruhiko Fukumoto, Shusaku Nagano, Nobuhiro Kawatsuki, Takahiro Seki Photoalignment Behavior of Mesoporous Silica Thin Films Synthesized on a Photo-crosslinkable Polymer Film, *Chemistry of Materials*, **18**(5), 1226-1234 (2006).
- 17) Haruhiko Fukumoto, Shusaku Nagano, Takahiro Seki, In-situ Polymerization of Liquid Crystalline Monomers within Photo-aligned Mesoporous Silica Thin Film, *Chemistry Letters*, **35**(2), 180-181 (2006).
- 18) Kazuki Ito, Hironari Kamikubo, Naoto Yagi and Yoshiyuki Amemiya, "Correction Method and Software for Image Distortion and Nonuniform Response in Charge-Coupled Device-Based X-ray Detectors Utilizing X-ray Image intensifier", *Japanese Journal of Applied Physics*, **44** (12), 8684-8691 (2005)
- 19) Takashi Sakurai, Yoshinobu Nozue, Tatsuya Kasahara, Kohji Mizunuma, Noboru Yamaguchi, Kohji Tashiro, Yoshiyuki Amemiya, "Structural deformation behavior of

- isotactic polypropylene with different molecular characteristics during hot drawing process”, *Polymer*, **46**, 8846–8858 (2005).
- 20) Shibayama, M; Nagao, M; Okabe, S; Karino T., “A New Approach for Evaluation of Incoherent Scattering from Hydrogen-Containing Materials”, *Journal of Physical Society of Japan*, **74**, 2728 (2005).
  - 21) Okabe, S; Nagao, M; Karino, T; Watanabe, S; Shibayama M., “Upgrade of the 32 m Small-angle Neutron Scattering Instrument, SANS-U”, *Journal Applied Crystallography*, **38**, 1035 (2005).
  - 22) Shibayama, M; Karino, T; Miyazaki, S; Okabe, S; Takehisa, T; Haraguchi, K, “Small-Angle Neutron Scattering Study on Uniaxially-Stretched Poly(N-isopropyl acrylamide)-Clay Nanocomposite Gels”, *Macromolecules* **38**, 10772 (2005).
  - 23) M. Shibayama, S. Ozeki, and T. Norisuye; “Real-Time Dynamic Light Scattering on Gelation and Vitrification”, *Polymer*, vol. 46, 2005, 2381-2388.
  - 24) P. Dastidar, S. Okabe, K. Nakano, K. Iida, M. Miyata, N. Thonai and M. Shibayama; “Facile Syntheses of a New Class of Supramolecular Gelators Following Combinatorial Library Approach: Dynamic Light Scattering (DLS) and Small Angle Neutron Scattering (SANS) Studies”, *Chem. Mater.*, vol.17, 2005.4, 741-748.
  - 25) F. Ikkai, M. Shibayama; “Inhomogeneity Control in Polymer Gels”, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, Highlight, vol. 43, 2005, 617-628.

平成18年度

① 発表総数(国内 3件、国際 41件)

② 論文詳細情報

(国内)

- 1) 荒木 潤、伊藤耕三、“ポリロタキサンおよびポリロタキサン誘導体の合成と性質”、*色材協会誌*、**79**, 290-295 (2006).
- 2) Mitsuhiro Shibayama, “Small-angle Neutron Scattering on Polymer Gels”, *Kobunshi Ronbunshu*, **63**, 345 (2006).
- 3) 酒井崇匡、竹岡敬和、関 隆広、吉田 亮、“二段階鋳型重合法を用いた温度応答型ゲル微粒子単層組織化膜の作製” *高分子論文集 第64巻・第1号*、45-49(2007)

(国際)

- 1) Shusaku Nagano, Yu Matsushita, Yuki Ohnuma, Satoshi Shinma, Takahiro Seki, “Formation of Highly Ordered Dot Array of Surface Micelles of Block Copolymer via Liquid Crystal-Hybridized Self-assembly”, *Langmuir*, **22** (12), 5233-5236 (2006).
- 2) Masafumi Kumoda, Masayoshi Watanabe, Yukikazu Takeoka, “Preparations and Optical Properties of Ordered Arrays of Submicron Gel Particles: Interconnected State and Trapped State”, *Langmuir*, **22** (9), 4403-4407 (2006).
- 3) Takayuki Uekusa, Satoshi Shinma, Shusaku Nagano, Takahiro Seki, “Temperature Dependent Aggregation Behavior of Polystyrene-based Amphiphilic Block Copolymers at the Air-water Interface”, *Transactions of the Materials Research Society Japan*, **31** (2), 265-268 (2006).
- 4) Yuichi Morikawa, Shusaku Nagano, Kazuhito Watanabe, Kaori Kamata, Tomokazu Iyoda and Takahiro Seki, “Liquid Crystal-Assisted Photo-triggered Mass Migration in Liquid Crystalline Diblock Copolymer”, *Transactions of the Materials Research Society Japan*, **31** (2), 269-272 (2006).
- 5) Haruhiko Fukumoto, Shusaku Nagano, Nobuhiro Kawatsuki, and Takahiro Seki, “Role of Liquid Crystallinity of the Photo-crosslinkable Polymer Film in the Photo-alignment of Mesoporous Silica”, *Colloids and Surfaces A*, **284/285**, 309-314 (2006).
- 6) Sohei Kadota, Kenji Aoki, Shusaku Nagano, Takahiro Seki, “Morphological Conversions of Nanostructures in Monolayers of an ABA Triblock Copolymer Having Azobenzene Moiety”, *Colloids and Surfaces A*, **284/285**, 535-541 (2006).
- 7) Takayuki Uekusa, Shusaku Nagano, Takahiro Seki, “Sharp Temperature Dependency of 2D Spreading Behavior in Amphiphilic Block Copolymers at Air-water Interface”, *Colloids and Surfaces A*, **284/285**, 207-211 (2006).



- 8) Kazuyuki Maeda, Takashi Nishiyama, Tsutomu Yamazaki, Takeyuki Suzuki, and Takahiro Seki, "Reversible Photoswitching of Liquid Phase Adsorption on Azobenzene Derivative-grafted Mesoporous Silica", *Chemistry Letters*, **35** (7), 736-737 (2006).
- 9) Sadaki Samitsu, Jun Araki, Toshiyuki Kataoka, Kohzo Ito "New Solvent for Polyrotaxane. II. Dissolution Behavior of Polyrotaxane in Ionic Liquids and Preparation of Ionic Liquid-containing Slide-ring Gels", *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **44**, 1985-1994 (2006).
- 10) Yuya Shinohara, Kentaro Kayashima, Yasushi Okumura, Changming Zhao, Kohzo Ito and Yoshiyuki Amemiya; "Small-angle X-ray scattering study of the pulley effect of slide-ring gels", *Macromolecules*, **39**, 7386-7391 (2006).
- 11) N. Osaka, S. Okabe, T. Karino, Y. Hirabaru, S. Aoshima, M. Shibayama, "Micro- and Macro- Phase Separations of Hydrophobically Solvated Block Copolymer Aqueous Solutions Induced by Pressure and Temperature", *Macromolecules*, **39**, 5874 (2006).
- 12) M. Shibayama, T. Karino, S. Okabe, "Distribution Analyses of Multi-modal Dynamic Light Scattering Data", *Polymer*, **47**, 6446 (2006).
- 13) K. Hayashida, W. Kawashima, A. Takano, Y. Shinohara. Y. Amemiya, Y. Nozue, and Y. Matsushita, "Archimedean Tiling Patterns of ABC Star-Shaped Terpolymers Studied by Microbeam Small-Angle X-ray Scattering", *Macromolecules*, **39**, 4869-4872 (2006).
- 14) Y. Kajiura, S. Watanabe, T. Itou, K. Nakamura, A. Iida, K. Inoue, N. Yagi, Y. Shinohara, and Y. Amemiya, "Structural analysis of human hair single fibres by scanning microbeam SAXS", *Journal of Structural Biology*, **155**, 438-444 (2006).
- 15) Jun Araki, Kohzo Ito, "Polyrotaxane Derivatives. I. Preparations of Modified Polyrotaxane with Nonionic Functional Groups and Their Solubility in Organic Solvents", *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **44**, 6312-6323 (2006).
- 16) Jun Araki, Toshiyuki Kataoka, Naoya Katsuyama, Akira Teramoto, Kohzo, Ito, Koji Abe, "A Preliminary Study for Fiber Spinning of Mixed Solutions of Polyrotaxane and Cellulose in Dimethylacetamide/Lithium Chloride (DMAc/LiCl) Solvent System", *Polymer*, **47**, 8241-8246 (2006).
- 17) Masatoshi Kidowaki, Toshiyuki Kataoka, Changming Zhao, Kohzo Ito, "Thermoreversible sol-gel transition of an aqueous solution of polyrotaxane composed of highly methylated  $\alpha$ -cyclodextrin and polyethylene glycol", *Chemical Communications*, **39**, 4102-4103 (2006).
- 18) Toshiyuki Kataoka, Masatoshi Kidowaki, Changming Zhao, Hiroyuki Minamikawa, Toshimi Shimizu, Kohzo Ito, "Local and Network Structure of Thermoreversible Polyrotaxane Hydrogels Based on Poly(ethylene glycol) and Methylated  $\alpha$ -Cyclodextrins", *Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 24377-24383 (2006).
- 19) Takeshi Karino, Yasushi Okumura, Changming. Zhao, Masatoshi Kidowaki, Toshiyuki Kataoka, Kohzo Ito, Mitsuhiro Shibayama, "Sol-Gel Transition of Hydrophobically Modified Polyrotaxane", *Macromolecules*, **36**, 9435-9440 (2006).
- 20) Yukikazu Takeoka, Takahiro Seki, "Visualizing Conformations of Subchains by Creating Optical Wavelength-Sized Periodically Ordered Structure in Hydrogel", *Langmuir*, **22**, 10223-10232 (2006).
- 21) Satoshi Okabe, Ken-ichi Seno, Shokoku Kanaoka, Sadahito Aoshima, and Mitsuhiro Shibayama, "Small-angle Neutron Scattering Study on Block and Gradient Copolymer Aqueous Solutions", *Polymer*, **47**, 7572-7579 (2006).
- 22) Sho Miyazaki, Takeshi Karino, Hitoshi Endo, Kazutoshi Haraguchi, Mitsuhiro Shibayama, "Clay concentration dependence of microstructure in deformed poly(N-isopropylacrylamide)-clay nanocomposite gels", *Macromolecules*, **39**, 8112-8120 (2006).
- 23) T. Karino; M. Shibayama, Y. Okumura and K. Ito, "Slide-ring gel: Topological gel with freely movable cross-links", *Physica B*, **385-386**, 692-696 (2006).
- 24) N. Osaka, S. Okabe, T. Karino, Y. Hirabaru, S. Aoshima and M. Shibayama, "SANS study of hydrophobic effects on pressure-induced micro- and macrophase separations of block copolymers", *Physica B*, **385-386**, 749-751 (2006).
- 25) S. Okabe, C. Fuse, S. Sugihara, S. Aoshima and M. Shibayama, "Structural transition in block and gradient copolymer aqueous solutions", *Physica B*, **385-386**, 756-758 (2006).

- 26) M. Nagao, H. Seto, D. Ihara, M. Shibayama, T. Takeda, "Pressure effect on semi-microscopic structures in a nonionic microemulsion", *Physica B*, **385-386**, 783-786 (2006).
- 27) T. Karino, M. Shibayama, Y. Okumura and K.Ito, "SANS Study on Pulley Effect of Slide-ring Gel", *Physica B*, **385-386**, 807-809 (2006).
- 28) Mitsuhiro Shibayama, "Universality and Specificity of Polymer Gels Viewed by Scattering Methods", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79**, 1799-1819 (2006).
- 29) Toshiyuki Kataoka, Yohei Nagao, Masatoshi Kidowaki; Jun Araki, and Kohzo Ito, "Liquid-liquid equilibria of polyrotaxane and poly(vinyl alcohol)", *Colloids and Surfaces, B: Biointerfaces*, **56**, 270-276 (2007).
- 30) Kazuki Matsubara, Masayoshi Watanabe, Yukikazu Takeoka, "Thermally-Adjustable Multicolor Photochromic Hydrogel", *Angewante Chemie. International Edition*, **46(10)**, 1688-1692 (2007).
- 31) Yuichi Morikawa, Takeshi, Kondo, Shusaku Nagano, Takahiro Seki, "3D Photoalignment and Patterning of Microphase Separated Nanostructure in Polystyrene-Based Block Copolymer", *Chemistry of Materials*, **19(7)**; 1540-1542 (2007).
- 32) Atsushi Hozumi, Satoshi Kojima, Shusaku Nagano, Takahiro Seki, Naoto Shirahata, "Tetsuya Kameyama, Surface Design for Precise Control of Spatial Growth of a Mesosstructured Inorganic/Organic Film on a Large-Scale Area", *Langmuir*, **23(6)**, 3265-3272 (2007).
- 33) Y. Nozue, T. Sakurai, H. Hozumi, T. Kasahara, N. Yamaguchi, M. Shibayama, Y. Matsushita, "Investigation of Miscibility between iPP and propylene-butene random copolymer by Small-Angle Neutron Scattering", *Macromolecules*, **40**, 273-277 (2007).
- 34) S. Okabe, T. Karino, N. Nagao and M; Shibayama, "Current Status of the 32 m small-angle neutron scattering instrument, SANS-U", *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, A*, **572**, 853-858 (2007).
- 35) T. Karino, Y. Ikeda, Y: Yasuda, S. Kohjiya, M. Shibayama, M, "Nonuniformity in Natural Rubber as revealed by SANS, SAXS, and AFM", *Biomacromolecules*, **8**, 693-699 (2007).
- 36) F. Ikkai, T. Suzuki, T; Karino, M. Shibayama, "Microstructure of N-Isopropylacrylamide-Acrylic Acid Copolymer Gels Having Different Spatial Configurations of Weakly Charged Groups", *Macromolecules*, **40**, 1140-1146 (2007).
- 37) Takuya Suzuki, Fumiyoshi Ikkai, and Mitsuhiro Shibayama, "Structures and Dynamics of N-isopropylacrylamide/Acrylic Acid Copolymer Gels Prepared by Cross-linker-Free UV-Induced Polymerization", *Macromolecules*, **40**, 2509-2514 (2007).
- 38) R. Kurita, Y. Shinohara, Y. Amemiya, and H. Tanaka, "Microscopic structural evolution during the liquid-liquid transition in triphenyl phosphite", *J. Phys.: Condens. Matter*, **19**, 152101 (2007).
- 39) Y. Shinohara, H. Kishimoto, T. Maejima, H. Nishikawa, N. Yagi, and Y. Amemiya, "X-ray Photon Correlation Spectroscopy of Filler in Rubber", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, L300-L302 (2007).
- 40) Y. Nozue, Y. Shinohara, Y. Ogawa, T. Sakurai, H. Hori, T. Kasahara, N. Yamaguchi, N. Yagi, and Y. Amemiya, "Deformation Behavior of Isotactic Polypropylene Spherulite during hot drawing investigated by simultaneous microbeam SAXS-WAXS and POM measurement", *Macromolecules*, **40**, 2036-2045 (2007).
- 41) K. Ito, Y. Gaponov, N. Sakabe, and Y. Amemiya, "A 3 x 6 arrayed CCD X-ray detector for continuous rotation method in macromolecular crystallography", *J. Synchrotron Rad.*, **14**, 144-150 (2007).

平成19年度

- ① 発表総数(国内 0件、国際 31件)
- ② 論文詳細情報  
(国内)  
なし  
(国際)

- 1) Jun Araki, Toshiyuki Kataoka, Kohzo Ito, "New Solvent for Polyrotaxane. III. Dissolution in Calcium Thiocyanate Aqueous Solution or N-Methylmorpholine-N-Oxide (NMMO) Monohydrate and the Spontaneous Gelation of the Former Solution", *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**, 2265-2270 (2007).
- 2) Taiga Sakai, Harumi Murayama, Shusaku Nagano, Yukikazu Takeoka, Masatoshi Kidowaki, Kohzo Ito and Takahiro Seki, "Photoresponsive Ring-Slide Gels", *Adv. Mater.*, **19(15)**, 2023-2025 (2007).
- 3) A. Inomata, H. Ishibashi, T. Nakajima, Y. Sakai, M. Kidowaki, T. Shimomura and K. Ito, "Dielectric relaxation of liquid-crystalline polyrotaxane", *Europhysics Letters*, **79(6)**, 66004 (2007).
- 4) Toshiyuki Kataoka, Masatoshi Kidowaki, Changming Zhao, Jun Araki, Takayuki Ikehara, and Kohzo Ito, "Thermal Properties and Microstructures of Methylated Polyrotaxane Solutions", *Current Drug Discovery Technologies*, **4(4)**, 275-281 (2007).
- 5) Takamasa Sakai, Yukikazu Takeoka, Takahiro Seki, Ryo Yoshida, "Organized Monolayer of Thermosensitive Microgel Beads Prepared by Double Template Polymerization", *Langmuir*, **23(17)**, 8651-8654 (2007).
- 6) Nobuyuki Zettsu, Toshinobu Ogasawara, Ryusuke Arakawa, Shusaku Nagano, Takashi Ubukata, Takahiro Seki, "Highly Photosensitive Surface Relief Gratings Formation in a Liquid Crystalline Azobenzene Polymer: New Implications for the Migration Process", *Macromolecules*, **40(13)**, 4607-4613 (2007).
- 7) Yukikazu Takeoka, Takahiro Seki, "Biform Structural Colored Hydrogel for Observation of Subchain Conformations", *Macromolecules*, **40(15)**, 5513-5518 (2007).
- 8) Yuichi Morikawa, Takeshi Kondo, Shusaku Nagano, Takahiro Seki, "Optical Control of Microphase Separated Nanostructures in Polystyrene-Based Liquid Crystalline Diblock Copolymer Thin Films", *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **32(2)**, 363-366 (2007).
- 9) Takayuki Uekusa, Shusaku Nagano, Takahiro Seki, "Unique Molecular Orientation in a Smectic Liquid Crystalline Film Attained by Surface-Initiated Graft Polymerization", *Langmuir*, **23(8)**, 4642 – 4645 (2007).
- 10) Fumiyoshi Ikkai, Mitsuhiro Shibayama, "Gel-Size Dependence of Temperature-Induced Microphase Separation in Weakly-Charged Polymer Gels", *Polymer*, **48(8)**, 2387-2394 (2007).
- 11) Takuya Suzuki, Fumiyoshi Ikkai, Mitsuhiro Shibayama, "Structures and Dynamics of N-isopropylacrylamide/Acrylic Acid Copolymer Gels Prepared by Cross-linker-Free UV-Induced Polymerization", *Macromolecules*, **40(7)**, 2509-2514 (2007).
- 12) Takeshi Ueki, Takeshi Karino, Yosuke Kobayashi, Mitsuhiro Shibayama, Masayoshi Watanabe, "Difference in Lower Critical Solution Temperature Behavior Between Random Copolymers and a Homopolymer Having Solvatophilic and Solvophobic Structures in an Ionic Liquid", *J. Phys. Chem. B*, **111(18)**, 4750-4754 (2007).
- 13) Sho Miyazaki, Hitoshi Endo, Takeshi Karino, Kazutoshi Haraguchi, Mitsuhiro Shibayama, "Gelation Mechanism of Poly(N-isopropylacrylamide)-Clay Nanocomposite Gels", *Macromolecules*, **40(12)**, 4287-4295 (2007).
- 14) Shuichi Kimata, Takashi Sakurai, Yoshinobu Nozue, Tatsuya Kasahara, Noboru Yamaguchi, Takeshi Karino, Mitsuhiro Shibayama, Julia A. Kornfield, "Molecular Basis of the Shish-Kebab Morphology in Polymer Crystallization", *Science*, **316**, 1014-1017 (2007).
- 15) Yuya Shinohara, Hiroyuki Kishimoto, Katsuaki Inoue, Yoshio Suzuki, Akihisa Takeuchi, Kentaro Uesugi, Naoto Yagi, Kiyoshige Muraoka, Tetsuo Mizoguchi, Yoshiyuki Amemiya, "Characterization of two-dimensional ultra-small-angle X-ray scattering apparatus for application to rubber filled with spherical silica under elongation", *Journal of Applied Crystallography*, **40(S1)**, s397-s401 (2007).
- 16) Jun Araki, Kohzo Ito, "Recent Advances in the Preparation of Cyclodextrin-Based Polyrotaxanes and Their Applications to Soft Materials", *Soft Matter*, **3(12)**, 1456-1473 (2007)..
- 17) Masatoshi Kidowaki, Takao Nakajima, Jun Araki, Aoi Inomata, Hitoshi Ishibashi, Kohzo Ito, "Novel Liquid Crystalline Polyrotaxane with Movable Mesogenic Side Chains",

- Macromolecules*, **40**, 6859-6862 (2007).
- 18) Noboru Osaka, Sho Miyazaki, Satoshi Okabe, Hitoshi Endo, Aya Sasai, Ken-ichi Seno, Sadahito Aoshima, Mitsuhiro Shibayama, "Pressure-induced reentrant micellization of amphiphilic block copolymers in dilute aqueous solutions", *Journal of Chemical Physics*, **127**(9), 094905/1-094905/5 (2007).
  - 19) Takuro Matsunaga, Mitsuhiro Shibayama, "Gel Point Determination of Gelatin Hydrogels by Dynamic Light Scattering and Rheological Measurements", *Phys. Rev. E, Rapid.*, **76**, 030401/1-030401/4 (2007).
  - 20) Mitsuhiro Shibayama, H Kawada, Takushi Kume, Takuro Matsunaga, Noboru Osaka, Sho Miyazaki, Satoshi Okabe, Hitoshi Endo, "Small-angle neutron scattering on shake gels", *J. Chem. Phys.*, **127**, 144507/1-144507/7 (2007).
  - 21) Takahiro Seki, Photoresponsive Self-Assembly Motions in Polymer Thin Films, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **10**, 241-248 (2007).
  - 22) Takahiro Seki, Smart Photoresponsive Polymer Systems Organized in Two Dimensions, *Bull. Chem. Soc. Jpn. (Award Account)*, **80**, 2084-2109 (2007).
  - 23) Mitsuo Hara, Shusaku Nagano, Norihiro Mizoshita, Takahiro Seki, Chromonic/Silica Nanohybrids. Synthesis and Macroscopic Alignment, *Langmuir*, **23**, 12350-12355 (2007).
  - 24) Yoshihisa, Inui, Tatsuto Yui, Toshio Itoh, Kimitaka Higuchi, Takahiro Seki, Katsuhiko Takagi, Reversible Redox Processes of Poly(anilines) in Semiconductor Layered Niobate Films Under Light Illumination, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 12162-12169 (2007).
  - 25) Chikaomi Ohe, Hiromichi Kamijyo, Masaya Arai, Mitsuhiro Adachi, Hideo Miyazawa, Koichi Ito, T. Seki, Sum Frequency Generation Spectroscopic Study on Photoinduced Isomerization of a Poly(vinyl alcohol) Containing Azobenene Side Chain at the Air Water Interface, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 172-178 (2008).
  - 26) Nobuyuki Zettsu, Toshinobu Ogasawara, Norihiro Mizoshita, Susaku Nagano, Takashi Ubukata, Takahiro Seki, Photo-triggered Surface Relief Gratings in Supramolecular Liquid Crystalline Polymer System with Detachable Azobenzene unit, *Adv. Mater.*, DOI: 10.1002/adma.2007.01110, early view.
  - 27) Kazuki Matsubara, Masayoshi Watanabe, Yukikazu Takeoka, A Thermally Adjustable Multicolor Photochromic Hydrogel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 1688-1692 (2007).
  - 28) Kazuhide Ueno, Kazuki Matsubara, Masayoshi Watanabe, Yukikazu Takeoka, An Electro- and Thermochromic Hydrogel as a Full-Color Indicator, *Adv. Mater.*, **19**, 2807-2812 (2007).
  - 29) Koichiro Sadakane, Hideki Seto, Hitoshi Endo, Mitsuhiro Shibayama, A Periodic Structure in a Mixture of D2O/3-Methylpyridine/NaBPh4 Induced by Solvation Effect, *J. Phys. Soc., Jpn.*, **76**, 113602/1-113602/3 (2007).
  - 30) Jun Araki and Kohzo Ito, "Strongly thixotropic viscosity behavior of dimethylsulfoxide solution of polyrotaxane comprising  $\alpha$ -cyclodextrin and low molecular weight poly(ethylene glycol)", *Polymer*, **48**, 7139-7144(2007).
  - 31) Jun Araki, Toshiyuki Kataoka, and Kohzo Ito, "Preparation of a "sliding graft copolymer", an organic solvent-soluble polyrotaxane containing mobile side chains, and its application for a crosslinked elastomeric supramolecular film", *Soft Matters*, **4**, 245-249(2008).

(2) その他の著作物 (総説、書籍など)

平成14年度

- 1) 奥村泰志、伊藤耕三;"線状高分子と8の字架橋点から成る第三のゲル「トポロジカルゲル」"、*未来材料*, **2**(12), 8-15(2002).

平成15年度

- 1) Kohzo Ito, Takeshi Shimomura and Yasushi Okumura, "Structure and function of polymeric inclusion complex of molecular nanotubes and polymer chain", *Advanced Macromolecular and Supramolecular Materials and Processes*, ed. Kurt E. Geckeler, Klumer Academic/ Plenum Publishers, New York, 65-76(2004),
- 2) Hiroshi Frusawa and Kohzo Ito, "Polyelectrolyte Properties of Solutions and Gels", *Reflexive Polymers and Hydrogels*, ed. Nobuhiko Yui, Randall J. Mrsny and Kinam Park.



- CRC Press, Boca Raton, pp.115-142(2004)
- 3) Takahiro Seki, "Light-Driven Dynamic Controls in Nano-Hybrid Materials," *Nanotechnology and Nano-interface Controlled Electronic Devices*, M. Iwamoto ed., Chapter 18, Elsevier, pp. 377-395(2003).
  - 4) Takaro Seki, "Photomechanical Responses in Photochromic Molecular Films and Relating Phenomena," *Handbook of Photochemistry and Photobiology*, M. S. A. Abdel-Mottaleb and H. S. Nalwa eds., Vol. 2, Chapter 9, pp. 435-465, American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, California (2003).
  - 5) 関 隆広, 分子ハイブリッドポリマー超薄膜のシンクロ運動応答, *ポリファイル*, 2003, 11, 32-33.
  - 6) 関 隆広, 光応答単分子膜からの表面転写に基づく高分子薄膜およびメソ細孔シリカの光配向制御, *表面科学*, 25(3), 24-29 (2004).
  - 7) 関 隆広, 光応答単分子膜を用いた機能性薄膜の光配向プロセス, *有機エレクトロニクス・フotonクス材料およびデバイスプロセス・評価技術第1章* (長村利彦監修), pp120-133, シーエムシー (2003).
  - 8) 川島康裕, 関 隆広, メソポーラス材料を光でならべる, *化学と工業*, 65(10), 1141-1143 (2003).
  - 9) 関 隆広, 光に応答して伸縮や移動が起こる高分子膜, *未来材料*, 3, 2-5 (2003).

#### 平成16年度

- 1) Takeshi Shimomura, Yasuyuki Kimura, Kohzo Ito and Reinosuke Hayakawa; "Measurement method of electric birefringence spectrum in frequency domain", in "Nonlinear Dielectric Phenomena in Complex System", edited by S. J. Rzoska and V. P. Zhelezny, Kluwer Academic Publishers, 345-355(2004).
- 2) 伊藤耕三 (分担執筆); "高吸水性高分子ゲルの開発", 高分子の架橋と分解—環境保全を目指して—, シーエムシー出版, 79-87 (2004)
- 3) 伊藤耕三; "環状分子を用いた強相関ソフトマテリアル", *機能材料*, 24, 57-63 (2004)
- 4) 伊藤耕三; "滑車で動くネットワーク「トポロジカルゲル」", *高分子*, 53, 508-509 (2004)
- 5) 関 隆広, 川島康裕, 福本晴彦, 永野修作, "メソポーラス材料の光配向制御," *ゼオライト学会誌*, 3, 73-79 (2004).
- 6) 関 隆広, "高分子の界面組織化と光機能", *高分子*, 53(7), (2004).
- 7) 関 隆広, "アゾベンゼン高分子膜の光誘起移動—新たな造形とパターン化へ—" *化学*, 59(6), 74-75 (2004).
- 8) 生方 俊, 是津 信行, 関 隆広, "液晶性アゾベンゼン高分子における高感度な光誘起物質移動", *液晶* 8, 94-105 (2004).
- 9) 狩野武志, 柴山充弘, "散乱法による環動ゲルとポリロタキサン溶液の解析", *高分子加工*, 53(11), 483-487 (2004).
- 10) 是津 信行, 生方 俊, 関 隆広, "高感度光誘起表面レリーフ形成とその応用", *高分子加工*, 53(11), 488-494 (2004).
- 11) 柴山充弘, "中性子散乱", 「高分子ゲルの最新動向」, 柴山充弘, 梶原完爾編, CMC 出版, pp. 297-309 (2004).
- 12) 柴山充弘, ゲルの網目構造の制御, 「ソフトマテリアルの新展開」, 西 敏夫監修, CMC 出版, 2004, pp. 251-263.
- 13) 柴山充弘, 大強度陽子加速器プロジェクトと高分子科学, *高分子*, vol. 53. 2, 94-95 (2004).
- 14) M. Shibayama, S. Takata, C. Nakamoto, "Pressure Effects on the Inhomogeneities of Environment Sensitive Polymer Gels", *Macromol. Symp.*, 2004, 207, 31-36.

#### 平成17年度

- 1) M. Shibayama, C. Fuse, and S. Okabe, S. Sugihara, S. Aoshima, "Heat-Induced vs

- Solvent-Induced Microphase Separations of Block Copolymer Solutions”, in Structure and Dynamics in Macromolecular Systems with Specific Interactions”, K. Adachi and T. Sato Eds., pp. 101- 109 Osaka Univ. Press, Osaka, (2005).
- 2) 柴山充弘、中性子散乱、「ナノコンポジットマテリアル」、第 III 編ポリマー系ナノコンポジット、第 4 章構造物性解析、6 中性子散乱、井上明久編、フロンティア出版、2005
  - 3) 柴山充弘、高分子の体積相転移、高分子、54.7, 462-465 (2005)
  - 4) S. Kunugi, K. Kameyama, T. Tada, N. Tanaka, M. Shibayama, M. Akashi, “Differences in pressure and temperature transitions of proteins and polymer gels, Brazilian Journal of Medical and Biological Research, 38, 1233-1238 (2005).
  - 5) 柴山充弘、「研究利用の現状 中性子回折・散乱-ソフトマター」、放射線と産業、107, 34-39 (2005).
  - 6) 関 隆広監修, “新規クロミック材料の設計・機能・応用” シーエムシー (2005)
  - 7) 福本 晴彦, 関 隆広, “メソ細孔材料の光配向,” 新規クロミック材料の設計・機能・応用, シーエムシー出版, 第 19 章, pp. 256-270 (2005).
  - 8) 関 隆広, “液晶高分子における高感度光誘起物質移動とその応用,” 新規クロミック材料の設計・機能・応用, 関 隆広監修, シーエムシー出版, 第 15 章, pp. 197-210 (2005)
  - 9) 竹岡敬和, “クロミックゲル”、新規クロミック材料の最新技術、シーエムシー出版、第 8 章, 101-110 (2005).
  - 10) 関 隆広, “光応答性高分子薄膜,” 図解高分子新素材のすべて、国武豊喜監修, 工業調査会, 38-41 (2005).
  - 11) 竹岡敬和, “光で光を操るやわらかい材料”、図解高分子新素材のすべて、工業調査会、42-45, (2005)
  - 12) 福本晴彦, 永野修作, 川月喜弘, 関 隆広, 光配向製高分子液晶フィルムによるメソポーラスシリカ薄膜細孔配列の光配向---面内 XRD 測定による細孔配列方向の決定---, X 線回折研究のあゆみ (名古屋大学), **26**, 3-6 (2005).
  - 13) 竹岡敬和, “構造色ゲル “、高分子、54, 258-263 (2005).
  - 14) 竹岡敬和, “構造色を示すゲル~鋳型を用いたゲルの機能化~”、現代化学、東京化学同人、7月号 No.412、24-31 (2005).
  - 15) 発色を制御できるゲル, 化学工業日報, 2005 年 7 月 6 日
  - 16) 関 隆広, “光配向と光誘起物質移動,” 「光科学研究の最前線」 (増原宏ら) 編集委員会, 強光子場科学研究懇談会 VII 5-3, pp. 442-443 (2005).
  - 17) 関 隆広, 研究室紹介「名古屋大学大学院工学研究科 関研究室」, 液晶, **9**, 188-191 (2005)
  - 18) Y. Shinohara, H. Kishimoto, Y. Amemiya, “Real-time Observation of Filler Aggregate Structure using Two-dimensional Ultra-small-angle X-ray Scattering”, *SPRING-8 Research Frontiers 2004*, 88-89 (2005).
  - 19) Y. Shinohara, S. Ueno, Y. Amemiya, “Two-dimensional SAX-WAXS Study of Crystallization of n-Hexadecane in Emulsion Droplets”, *Photon Factory Activity Report 2004 PART A Highlights and Facility Report*, **22**, 9-10 (2005).
  - 20) 関 隆広, “1.4 界面分子膜のダイナミクス”、新訂版・表面科学の基礎と応用、日本表面科学会編 (岩澤康裕編代表)、エヌティーエス、pp. 1198-1200 (2005).
  - 21) 奥村泰志、線状高分子と 8 の字架橋点からなる第三のゲル「トポロジカルゲル」, 高分子論文集, 62(8), 380-389 (2005).

平成 18 年度

- 1) 早川禮之助、伊藤耕三、木村康之、岡野光治 ; “非平衡系のダイナミクス入門”、培風館、(2006)

- 2) 伊藤耕三; “ポリロタキサングル”、環状・筒状超分子新素材の応用技術、シーエムシー出版、90-97 (2006)
- 3) 関 隆広監修、“機能物質の集積膜と応用展開”、シーエムシー出版、全 305 頁 (2006).
- 4) 関 隆広、“LB 膜研究の最新動向 機能物質の集積膜と応用展開”、第 2 章、シーエムシー出版、pp. 10-20 (2006).
- 5) 永野修作、“低分子にてアシストされた疎水性高分子の単分子膜展開法 機能物質の集積膜と応用展開”、第 4 章、シーエムシー出版、pp. 33-43、(2006).
- 6) 関 隆広、“二次元相分離におけるマイクロ相分離パターン制御 機能物質の集積膜と応用展開”、第 7 章、pp. 72-82、シーエムシー出版 (2006)
- 7) 竹岡敬和、“コロイド結晶をテンプレートとした構造色ゲルの作成とセンサーデバイスへの応用”、「ナノ微粒子合成とフォトニクスへの展開、ポリマーフロンティア 21 シリーズ」、高分子学会編、エヌティーエス、**6**、93-132 (2006)
- 8) 関 隆広、“3.2 分子間力と分子集合体 –分子の集まりと機能–” 自然に学ぶ材料プロセッシング(共同執筆), 127-134 三共出版 (2007).
- 9) 関 隆広、“4.2.3 二次元場を介した構造形成とその階層的制御” 自然に学ぶ材料プロセッシング(共同執筆), 249-254, 三共出版 (2007) .
- 10) 竹岡敬和、“2.2.2 構造(形)–機能相関の科学” 自然に学ぶ材料プロセッシング(共同執筆), 81-90, 三共出版 (2007)
- 11) 永野修作、“3.5.3 光を用いた材料プロセッシング” 自然に学ぶ材料プロセッシング(共同執筆), 196-206, 三共出版 (2007)
- 12) 関 隆広, 液晶コマンドサーフェス, 自己組織化ナノマテリアル-フロントランナー 85 人が語るナノテクノロジーの新潮流, 監修: 国武豊喜、監修幹事: 下村正嗣・山口智彦監修, 167-172 (2007).
- 13) 関 隆広, 界面を利用したメソ組織シリカ膜の配向制御, バイオミネラリゼーションとそれに倣う新機能材料の創製、加藤隆史監修, pp 262-272 (2007)
- 14) 関 隆広, “光応答性高分子,” エコマテリアルハンドブック 3-4 章 新機能性材料”, 479-481, 丸善 (2006).
- 15) 関 隆広、永野修作、“ブロック共重合体マイクロ相分離構造の光制御”、日本ゴム協会誌、**79** (4)、237-243 (2006).
- 16) 竹岡敬和、“ゲル微粒子集積体の構築とその光学的挙動”、ケミカルエンジニアリング、**51** (4)、249-253 (2006).
- 17) 伊藤耕三、“環動ゲルーナノの滑車と高分子”、化学と教育、**54**(1)、24-25 (2006).
- 18) 伊藤耕三、“環動高分子材料の創成とその応用”、ポリファイル、**43**、32-34 (2006).
- 19) 竹岡敬和、“ゲルを用いて光を操る-構造色ゲル” 機能材料、**26**, 31-42 (2006).
- 20) 柴山充弘、“ハイパーゲルに学ぶ架橋構造”、ネットワークポリマー、**27**、159 (2006).
- 21) Masatoshi Kidowaki, Toshiyuki Kataoka, Kohzo Ito, “Slide-ring materials: new polymeric materials for DDS”, *Drug Delivery System*, **21**(6), 592-598 (2006).
- 22) 竹岡敬和, 「構造色を示すゲルによる高分子鎖の振る舞いの観察」、膜、**31**, 296-301 (2006).
- 23) Y. Shinohara, K. Kayashima, Y. Okumura, C. Zhao, K. Ito, and Y. Amemiya, “Small-Angle X-ray Scattering Study of the Pulley Effect of Slide-Ring Gels”, Photon Factory Activity Report 2005 PART A Highlights and Facility Report, 17-18, (2006).
- 24) 雨宮慶幸、篠原佑也、「X線小角散乱の基礎と今後の展開」、放射光、**19** (6)、338-348 (2006)
- 25) 野末佳伸、雨宮慶幸、「マイクロビームX線小角散乱による高分子の構造解析」、放射光、**19** (6)、356-363 (2006)
- 26) 篠原佑也、上野 聡、雨宮慶幸、「X線小角・広角散乱同時測定によるエマルション中でのアルカン結晶化過程の観察」、放射光、**19** (6)、394-401 (2006)
- 27) 梶浦嘉夫、伊藤隆司、篠原佑也、雨宮慶幸、「マイクロビームX線小角散乱によるくせ毛の微小構造解析」、放射光、**19** (6)、371-377 (2006)

- 28) 野末佳伸、篠原佑也、雨宮慶幸、「マイクロビームX線小角散乱のソフトマテリアルへの応用」、セラミックス、**41** (12)、1009-1013 (2006)
- 29) 雨宮慶幸、「X線自由電子レーザーの原理、世界における開発動向」、真空、**49** (11)、673-677 (2006)
- 30) 永山國昭、竹岡敬和、「ゲルの体積相転移」高分子、**56**(1), 26-27 (2007)
- 31) 篠原佑也、岸本浩通、雨宮慶幸、「ファイラー充填ゴムの X線小角散乱」、月刊機能材料、**27**, 83-90 (2007).

平成19年度

- 1) Kohzo Ito; "Novel cross-linking concept of polymer network: Synthesis, structure, and properties of slide-ring gels with freely movable junctions", *Polymer Journal*, **39**, 488-500 (2007).
- 2) 山田悟史・長尾道弘・川端庸平・竹田隆義・瀬戸秀紀・遠藤 仁・大坂 昇・柴山充弘・吉澤秀樹・山田悟史、「中性子スピンエコー分光器 iNSE の検出器大面積化」、波紋、**17**、132-135 (2007).
- 3) 柴山充弘、「中性子散乱・光散乱による高分子水溶液・ゲルの圧力誘起相分離と疎水性相互作用の研究」、高圧力の科学と技術、**17**、131-143 (2007).
- 4) 関 隆広、有機フォトクロミズムの新機軸—特集に当たって、機能材料、**27**(8), 5-6 (2007)
- 5) 関 隆広・永野修作、フォトクロミズムを利用した2次元ナノ構造と配向の光制御、機能材料、**27**(8), 26-33 (2007).
- 6) 竹岡 敬和、フォトクロミックゲル, 光化学, **38**(2), 126-129 (2007).
- 7) Yukikazu Takeoka, Structural Colored Gel, in *Bottom-Up Nanofabrication* (K. Ariga and H. S. Nalwa eds), American Scientific Publishers, chapter 57 (2007).



(3) 学会発表

① 招待講演(国内会議 132 件、国際会議 67 件)

平成 14 年度(国内会議 2 件、国際会議 4 件)

(国内)

- 1) 伊藤耕三、ポリマー性超分子の構造と物性、新化学発展協会先端化学技術部会講演会、日本化学会、2002年12月20日
- 2) 伊藤耕三、ナノチューブを用いた高分子材料の高機能化、2002年度 第1回ナノ構造体の自己組織化研究会、宇宙開発事業団芝厚生施設(分室)、2002年12月25日

(国際)

- 1) Kohzo Ito; “Nanostructure control of polymeric materials using molecular nanotube”, Japan-Sweden Colloquium on Nanotechnology by JSPS, Lund, Sweden (March 17-18,2003)
- 2) Kohzo Ito; “Supramolecular Systems of Nanotubes and Polymers”, Workshop on Soft Matter Physics at Ochanomizu University, Tokyo (March 10,2003)
- 3) Kohzo Ito; “Nanostructure formed by combination of nanotube and polymer chain”, IUPAC Polymer Conference on the Mission and Challenges of Polymer Science and Technology, Kyoto, Japan (December 2-5, 2002).
- 4) Kohzo Ito; “Polymeric Supramolecular Systems of Molecular Nanotube and Polymer”, International Symposium on Dynamic Control of Strongly Correlated Softmaterials, Tokyo, Japan (November 29-30, 2002).

平成 15 年度(国内会議 24 件、国際会議 13 件)

(国内)

- 1) 伊藤耕三、トポロジカルゲルの構造と物性、第41回高分子材料自由討論会、下呂温泉、2003年6月30日
- 2) 伊藤耕三、超分子を用いたナノ構造、応用物理学会表面分科会、上智大学、2003年7月10日
- 3) 伊藤耕三、トポロジカルゲルの構造と物性、第50回高分子夏季大学、松島大観荘、2003年7月17日
- 4) 伊藤耕三、トポロジカルゲルの構造と物性、高分子学会ゲル講座、2003年8月7日
- 5) 伊藤耕三、環状分子を用いた高分子のナノ構造制御、第34回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、信州大学、2003年9月9日
- 6) 伊藤耕三、高機能ゲル、繊維学会夏季セミナー、名古屋産業技術記念館、2003年9月5日
- 7) 伊藤耕三、ソフトマテリアルの新展開、物性研セミナー、物性研、2003年9月16日
- 8) 伊藤耕三、環状分子を用いて高分子のナノ構造を制御する、第2回ナノ高分子ワークショップ、山口大学、2003年9月23日
- 9) 伊藤耕三、高分子・ゲル系における電気光学効果、高分子学会講演会、岐阜大学、2003年12月4日
- 10) 伊藤耕三、環動ゲルの構造と物性：架橋点が自由に動くインテリジェントゲル材料、第13回インテリジェント材料シンポジウム、化学会館、2004年3月8日
- 11) 奥村泰志; 環動ゲル 8 の字架橋点を用いたトポロジカルゲル”, 第5回リング・チューブ超分子研究会シンポジウム、(長崎、1/23,2004)
- 12) 奥村 泰志、萱嶋 堅太郎、篠原 佑也、竹内 英司、雨宮 慶幸、伊藤 耕三; ”小角X線散乱法によるトポロジカルゲルの構造観察と滑車効果の制御”, 第3回界面ナノアーキテクトニクスワークショップ、(つくば、3/3/,2004)
- 13) 関 隆広; “光・電子機能性高分子の研究の現状と今後の動向”, 高分子同友会 (高分子

学会, 9/1, 2003).

- 14) 関 隆広; “光機能材料”, 第34回繊維学会夏季セミナー (名古屋産業技術記念会館, 9/5, 2003).
- 15) 関 隆広; “光で駆動する高分子の界面膜”, 第56回コロイドおよび界面化学討論会 (徳島大学, 9/9, 2003).
- 16) 関 隆広; “光応答高分子膜を利用した動的な物質制御”, 84回ラドテック研究会講演会 (学士会館, 9/29, 2003).
- 17) 関 隆広; “メソポーラスシリカ薄膜の光による配向制御”, 2003ゼオライトフォーラム“Advanced Functional Mesoporous Materials” (東京大学本郷キャンパス, 10/14, 2003).
- 18) 関 隆広; “光応答液晶材料”, 「化学分野の有望技術シーズ調査」セミナー (㈱三菱総合研究所, 11/1, 2003).
- 19) 関 隆広; “メソポーラス材料の光配向制御”, ナノ細孔材料研究会 (中部科学技術センター, 12/8, 2003)
- 20) 関 隆広; “光で瞬時に移動する分子組織膜の設計とコンペア作用”, 富士裾野21世紀フォーラム (帝人富士教育研修所, 1/24, 2004).
- 21) 関 隆広; “光応答機能材料”, 生産科学開発研究所 (京都) 講演会 (生産科学開発研究所, 1/26, 2004).
- 22) 関 隆広; “光による高分子の組織化制御とその応用”, 平成15年度高分子学会東海シンポジウム「高分子の構造形成・構造制御と機能発現」(名古屋国際会議, 1/30, 2004).
- 23) 関 隆広; “光で駆動するナノ薄膜の設計と物質制御”, 学術振興会分子ナノテクノロジー産学協力委員会講演会(第174委員会) (四ツ谷, 2/19, 2004).
- 24) 関 隆広; “アゾベンゼン高分子の単分子膜および液晶薄膜における動的機能”, 豊田中央研究所講演会 (豊田中央研究所, 3/19, 2004).

(国際)

- 1) Kohzo Ito; “Topological gel”, The First International International Congress on Bio-Nanointerface, Tokyo, Japan (May 19-24, 2003)
- 2) Mitsuhiro Shibayama; “Studies on the Relationship between Shrinking Dynamics and Structural Inhomogeneities of Thermosensitive Hydrogels”, The First International International Congress on Bio-Nanointerface, Tokyo, Japan (May 19-24, 2003)
- 3) Kohzo Ito, “Sliding Gel”, East Asian Symposium on Polymers for Advanced Technologies, Tokyo, Japan (September 9-11, 2003)
- 4) Kohzo Ito; "Structure and Physical Properties of Sliding Gel", Japan-France Gel Workshop (Bordaux, France, 11/6, 2003)
- 5) Mitsuhiro Shibayama; " Dynamics and Structure of Temperature and Pressure Sensitive Polymer Gels near Phase Separation Point ", Japan-France Gel Workshop (Bordaux, France, 11/6, 2003)
- 6) Kohzo Ito; “Structure and Physical Properties of Sliding Gel” Gel Symposium (Kahiwa, 11/19, 2003).
- 7) M. Shibayama, K. Isono, S. Okabe, and M. Nagao; “Effects of Cross-linking on Critical Dynamics of Polymer Gels” Gel Symposium (Kahiwa, 11/19, 2003)
- 8) Kohzo Ito; "Topological Gel: A Real Sliding Gel", 3rd Japan-America Frontiers of Engineering Symposium, (Los Angeles, 11/20, 2003)
- 9) Takahiro Seki; “Two-dimensional patterning of  $\pi$ -conjugated polymer by means of light-driven instant mass migration as molecular conveyor”, 2nd International Conference on Molecular Synchronization (Tokyo Institute of Technology, Yokohama, 6/18, 2003).
- 10) Takahiro Seki; “Photoorientation of mesoporous materials by azobenzene-containing monolayer”, XXIst International Conference on Photochemistry (ICP21) (Nara, 7/29, 2003).
- 11) Takahiro Seki; “Liquid Crystal-Assisted Engineering of Polymer Thin Films”, 48th SPIE Annual Meeting 2003 (San Diego USA, 8/6, 2003).
- 12) Takahiro Seki, Shusaku Nagano, Nobuyuki Zettsu and Takashi Ubukata; “Polymer thin film engineering through hybridization with liquid crystal molecules”, 2003 Korea-Japan International Symposium on Advanced Display Materials and Devices (ADMD'03) (Daegu,

Korea, 10/1-2, 2003).

- 13) Takahiro Seki, "Highly Efficient Photo-generated Surface Relief Formation in Liquid Crystalline Azobenzene-containing Polymer Films," RadTech Asia '03 (Pacifico Yokohama, 12/10, 2003).

平成 16 年度(国内会議 15 件、国際会議 13 件)

(国内)

- 1) 伊藤耕三、ゲルの基礎と新展開、日本化学会コロイド界面部会コロイド界面講座、化学会館、2004 年 5 月 1 2 日
- 2) 伊藤耕三、環動ゲルの構造と物性、第 5 3 回高分子学会年次大会、神戸国際会議場、2004 年 5 月 2 6 日
- 3) 伊藤耕三、環動ゲルの構造と物性、総合工学振興会セミナー、2004 年 6 月 1 8 日
- 4) 伊藤耕三、高分子ゲルの基礎と新展開、ポリマーフロンティア、東京工業大学、2004 年 9 月 3 日
- 5) 伊藤耕三、トポロジカル超分子が拓く新しいゲルの世界、日本物理学会秋季大会、青森大学、2004 年 9 月 13 日
- 6) 伊藤耕三、“トポロジカルゲルの開発とその応用”、第 1 3 回ポリマー材料フォーラム、2004 年 11 月 11 日、名古屋国際会議場、名古屋
- 7) 柴山充弘、物理学会合同シンポジウム、クーロン系の構造形成：電子から高分子まで「環境敏感型高分子電解質ゲル・溶液におけるマイクロ相分離」、九州大学、2004. 3. 28
- 8) 柴山充弘、“ゲルの構造不均一性とゲル化機構に関する研究”、日本化学会学術賞受賞講演、神奈川大学、2005. 3. 27
- 9) 関 隆広、“光応答ナノ薄膜を用いた物質制御” 04-1 高分子学会光反応・電子材料研究会「表面・界面の構造制御とナノテクノロジー、東京工業大学フェライト会議室(2004/5/18)
- 10) 関 隆広、光に応答して動く高分子第 1 1 回名古屋大学理学部化学教室セミナー名古屋大学 6 月 11 日
- 11) 関 隆広、“光反応性液晶高分子の組織膜を用いた光配向制御と高感度物質移動”、第 2 回ナノテラード材料分科会、2004 年 10 月 1 日、名古屋工業大学
- 12) 関 隆広、“光機能高分子材料”、第 12 回東海高分子基礎研修コース、2004 年 10 月 21 日、名古屋工業大学
- 13) 関 隆広、“メソ細孔材料膜の光配向制御”、メンブレンインキュベーションコンソーシアム第 4 回セミナー、2004 年 10 月 26 日、産業技術総合研究所東北センター
- 14) 関 隆広、“光応答高分子研究の現状と今後の展望” 2005 年 2 月 15 日、化学会館
- 15) 関 隆広、“高分子の界面組織化と光機能”、第 36 回プラスチックフィルム研究会講座「プラスチックフィルム高機能化技術、2005 年 3 月 7 日、東京工業大学

(国際)

- 1) Kohzo Ito, "Slide-Ring Gel: Topological Gel with Freely Movable Crosslinks", 40th International Symposium on Macromolecules, Paris, France (July 5-9, 2004)
- 2) Takahiro Seki, "Light-driven organized soft materials," 4<sup>th</sup> International Symposium on Photochromism (ISOP'4), Arcachon (France), 2004.9.12-15
- 3) Kohzo Ito, "Slide-Ring Gel: Topological Gel with Freely Movable Crosslinks", COE International Symposium: Applied Physics on Strong Correlation, 2004 年 10 月 7 日、東京大学、Tokyo, Japan
- 4) Kohzo Ito, "Slide-Ring Gel: Topological Gel with Freely Movable Crosslinks", International Workshop on Physics of Soft Matter Complexes, 2004 年 11 月 30 日、東京都立大学、Tokyo, Japan
- 5) Kohzo Ito, "Slide-Ring Gel: Supramolecular Gel with Topological Characteristics", The 12th International Symposium on Advanced Materials, 2004 年 12 月 7 日、NIMS Tsukuba

- 6) M. Shibayama, "Small-angle Neutron Scattering Study of Pressure and Temperature-sensitive Polyelectrolyte Gels", UK-JPN Polymer Workshop 2004, 2004.4.1-2, Kyoto University
- 7) M. Shibayama, "SANS and DLS Studies on Temperature and Pressure Sensitive Polymer Gels and Solutions ", Chinese University of Hong Kong, Visiting Scholar Program, 2004.4.16-19
- 8) M. Shibayama , "SANS and DLS Studies on Pressure Sensitive Polymer Gels", International Symposium on Polymer Physics, PP'2004, 2004.6.1-5, Dali, China
- 9) M. Shibayama, "SANS Study on Pressure-Sensitive Polymer Gels and Solutions" Workshop on Aqueous Polymer Solutions and Gels: From Chemistry and Physics to Applications. 2004.12.20 – 24, Katholieke Unviersiteit Leuven, Leuven, Belgium
- 10) Takahiro Seki, "Alignment Control of Nanochannels by Polarized Light", 2004 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience "Photochemistry and Nanotechnology", 2004 年 11 月 20～23 日、Daejeon, Samsung Fire & Marine InsuranceHRD Center、韓国大田
- 11) Takahiro Seki, "Material Processings Based on Photocontrolled Self-Organization in Two Dimensions", The 12th International Symposium on Advanced Materials, 2004 年 12 月 8 日、NIMS Tsukuba
- 12) Takahiro Seki, "Material Processings Based on Photocontrolled Self-Organization in Two Dimensions", 2004 年 12 月 7～10 日、Tsukuba, Japan
- 13) Takahiro Seki, Yasuhiro Kawashima, Haruhiko Fukumoto, Shusaku Nagano, Nobuhiro Kawatsuki, "Alignment and Patterning of Mesoporous Silica Films by Polarized Light", Fifth International Symposium on Biomimetic Materials Processing(BMMP-5), 2005 年 1 月 26～28 日、Nagoya University

平成 17 年度(国内会議 34 件、国際会議 19 件)

(国内)

- 1) 伊藤耕三、トポロジカルゲル：架橋点が自由に動く高分子材料、理研シンポジウム、理化学研究所、2005 年 4 月 14 日
- 2) 伊藤耕三、高分子ゲル材料の基礎と新展開、日本化学会コロイド界面部会コロイド界面講座、化学会館、2005 年 5 月 12 日
- 3) 伊藤耕三、架橋点が自由に動くゲル材料、富士レビオ、2005 年 5 月 20 日
- 4) 伊藤耕三、架橋点が自由に動く高分子材料-トポロジカルゲルの構造と機能-、高分子同友会、高分子学会、2005 年 6 月 24 日
- 5) 伊藤耕三、架橋点が自由に動く高分子ゲル材料、色材工学夏季ゼミナール、岡崎コンファレンスセンター、2005 年 7 月 7 日
- 6) 伊藤耕三、シクロデキストリンを利用した高分子架橋の新展開、第 23 回シクロデキストリンシンポジウム、武庫川女子大学、2005 年 9 月 2 日
- 7) 伊藤耕三、環動高分子材料の基礎と応用：発明からベンチャーの設立まで、第 11 東海高分子研究会講演会、知多観光ホテル大新、2005 年 9 月 2 日
- 8) 伊藤耕三、トポロジカルゲルによる新規機能発現と大学発ベンチャーの試み、日本接着学会関東支部月例会、横浜市産学共同研究センター、2005 年 9 月 13 日
- 9) 伊藤耕三、架橋点が自由に動く高分子材料（環動ゲル）の基礎と応用、第 6 回有機合成化学談話会、和光純薬工業（株）湯河原研修所、2005 年 9 月 16 日
- 10) 伊藤耕三、架橋点が自由に動く高分子材料、神奈川大学ハイテクリサーチセンター特別講演会、神奈川大学、2005 年 10 月 1 日
- 11) 伊藤耕三、架橋点が自由に動く高分子材料、COEシンポジウム マテリアルセミナー、東京大学山上会館、2005 年 10 月 4 日
- 12) 伊藤耕三、架橋点が自由に動く高分子材料の基礎と応用、第 7 回リング・チューブ超分子研究会シンポジウム 大阪大学 吹田キャンパス 銀杏会館、2005 年 10 月 31 日
- 13) 伊藤耕三、大学発ベンチャーと新領域における産学連携スキーム、東京大学 産学連



- 携本部、東京大学 安田講堂、2005年12月9日
- 14) 伊藤耕三、環動高分子材料の基礎と応用、第5回界面ナノアーキテクトニクスワークショップ、産業技術総合研究所、2006年3月9日
  - 15) 伊藤耕三、生体高分子ゲル材料の新展開、東京小野フォーラム、ホテルオークラ、2006年3月11日
  - 16) 関 隆広、“ロッド状分子組織体の表面光配向”、宇宙航空研究開発機構・講演会(名工大) 2005年4月15日
  - 17) 関 隆広、“液晶高分子膜における高感度光誘起物質移動とブロック共重合体への応用”、10th Iyoda CREST Team Meeting (横浜) 2005年6月4日
  - 18) 関 隆広、“光応答ソフトマテリアル”、化学技術戦略推進機構(JCII)、平成17年度第3回研究推進委員会、2005年10月11日(東京お茶の水)
  - 19) 関 隆広、“光機能高分子材料”、第13回東海高分子基礎研修コース、2005年10月21日(名古屋工業大学)
  - 20) 関 隆広、“高分子のナノ集積と光機能”、第2回分子集積化技術と新産業創成フォーラム、2005年12月5日(産総研 中部センター)
  - 21) 関 隆広、光による分子・高分子組織体のナノ界面構造および配向のon-demand制御、旭硝子フォーラム、2006/1/16
  - 22) 関 隆広、高分子マイクロ相分離構造の光制御、富士裾野21世紀フォーラム 2006/1/27-28
  - 23) 関 隆広、スマート光応答高分子薄膜の設計と機能—ナノ構造の光による自在な制御を目指して、高分子同友会講演会、2006/2/2
  - 24) 関 隆広、永野修作、ブロック共重合体薄膜のマイクロ相分離構造と配向の光制御、日本化学会第86春季年会、2006/3/27-30(日大 船橋キャンパス)
  - 25) 関 隆広、二次元系スマート光応答高分子システムの開発、2006/3/27-30(日大 船橋キャンパス)
  - 26) 竹岡 敬和、“シリカ微粒子集合体を鋳型として得られる発色性ソフトマテリアル”、第24回無機高分子シンポジウム無機高分子研究会、2005年6月24日
  - 27) 竹岡敬和、環境変化に応じて色を変えるソフトマテリアル、化学工学会第37回秋期大会、岡山大学津島キャンパス、2005年9月15-17日
  - 28) 竹岡敬和、構造色を示すゲル—鋳型を用いたゲルの機能化、第54回高分子討論会、山形大学小白川キャンパス、2005年9月20-22日
  - 29) 竹岡敬和、“ソフトマテリアルへの階層構造の導入と分子情報の可視化”、東工大-名大 材料系COE合同シンポジウム—自然に学ぶナノマテリアルの開拓—、2005年11月22日(品川プリンスホテル)
  - 30) 竹岡敬和、コロイド結晶をテンプレートとした構造色ゲルの作製とセンサーデバイスへの応用”微粒子合成の新たな流れと応用、05-5 ポリマーフロンティア 21、2006/1/16
  - 31) 竹岡敬和、シリカコロイド結晶を用いた構造色ゲルの開発、「関口先生退官記念」2005年度 造粒分科会技術討論会、「新しい機能を付与する造粒技術」 2006/3/2-3
  - 32) 奥村 泰志、“環動ゲルの夢：滑車効果の未来”、ゲルワークショップイン箱根、ホテル箱根アカデミー、2005年8月7日
  - 33) 奥村泰志、“トポロジカルゲル”、日本ゴム協会・配合技術研究分科会、ゴム協会東部ビル、2005年11月24日
  - 34) 奥村泰志、伊藤耕三、“トポロジカルゲル：第3のゲル”、電子情報通信学会「有機エレクトロニクスにおける分子幾何学」シンポジウム、国士舘大学世田谷キャンパス、2006年3月27日

(国際)

- 1) Kohzo Ito, "Slide-Ring Gel: Topological Gel with Freely Movable Crosslinks", East Asian Symposium on Polymers for Advanced Technologies, Samara, Russia (June 13-16, 2005)

- 2) Kohzo Ito, "Slide-Ring Gel: Topological Gel with Freely Movable Crosslinks", International Polymer Conference, Satellite Meeting(July 28, 2005)
- 3) Kohzo Ito, "Dynamic Behavior of Slide-Ring Gel", International Symposium on Forefront of Nonlinear Science and Its Application to Material Science in the 21<sup>st</sup> Century (September 28-30, 2005)
- 4) Kohzo Ito, "Slide-Ring Gel: Topological Gel with Freely Movable Crosslinks", International Rubber Conference (IRC2005), Pacifico Yokohama (October 24-28, 2005)
- 5) Kohzo Ito, "Slide-Ring Gel: Topological Gel with Freely Movable Crosslinks", International Conference on Neutron Scattering, Sydney, Austraria (November 27- December 2, 2005)
- 6) Kohzo Ito, "Slide-Ring Gel: Topological Gel with Freely Movable Crosslinks", International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Waikiki Hawaii (December 15-20, 2005)
- 7) Kohzo Ito, "New Polymeric Biomaterials Using Nano Pulley", Japan Nano 2006, Tokyo Big Site (February 20-21, 2006)
- 8) M. Shibayama "Pressure Dependent Phase Behavior of Polymer Gels", International Symposium on Research Reactor and Neutron Science, In Commemoration of the 10th Anniversary of HANARO, Daejeon, Korea, 2005. 4. 11-13
- 9) Mitsuhiro Shibayama, "Deformation Mechanism of Slide-Ring Polymer Gels", European Polymer Congress 2005.6.29 Moscow Russia
- 10) Mitsuhiro SHIBAYAMA, Takeshi KARINO, Yasushi OKUMURA, Kohzo ITO, "Structure Investigation of High-Performance Gels by Small-angle Neutron Scattering", The 6<sup>th</sup> International Conference on Intelligent Materials and Systems (ICIM'05) (July 3-5, 2005)
- 11) M. Shibayama, "Pressure Effects on the Phase Behavior and Dynamic of Environment-sensitive Polymer Gels", 44th Microsymposium on Macromolecules of P.M.M. "Polymer Gels and Networks, Prague, Czech Republic, 2005.7.10-14
- 12) Shibayama, M., "Microscopic Studies of Gel Deformation", GelSympo2005, Hokkaido Univ. (October 15-18, 2005).
- 13) Takahiro Seki, "Dynamic Photo-orientation and Patterning of Materials on Photoresponsive Organized Layers", The 11st International Conference on Organized Molecular Films (LB11) 2005年6月26-30日
- 14) 関 隆広, 福本 晴彦, 森川 雄市, 永野 修作, Photocontrol of Nanostructures in Organic and Inorganic Thin Films, International Symposium on EcoTopia Science 2005 (ISETS 05), Nagoya Univ., 2005年8月8-9日
- 15) Takahiro Seki, "Photoalignment and Patterning of Nanocylinder Structures in Block Copolymers and Mesoporous Materials", The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2005), Honolulu USA (December 15-16, 2005).
- 16) Takahiro Seki, "Photoinduced Modifications of Nanostructures Formed by Azobenzene-Containing Block Copolymers", The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2005), Honolulu USA (December 15-16, 2005)
- 17) Takahiro Seki, Photocontrol of microphase separation structure in block copolymer thin films, Sixth International Symposium on Biomimetic Materials Processing (BMMP-6) 2006/1/25-27 (名古屋大学)
- 18) Takahiro Seki, 2D and 3D engineering of microphase separation structure in block copolymer thin films, Mini-Symposium on Supramolecular Photochemistry for Intelligent and functional Materials 2006/3/30 (名古屋大学)
- 19) 竹岡敬和 関 隆広, Structural Colored Gel, The 6th International Conference on Intelligent Materials and Systems (ICIM, 第6回インテリジェント材料/システム国際会議), 2005年7月4-6日

平成 18 年度(国内会議 35 件、国際会議 10 件)

(国内)

- 1) 伊藤耕三, "ゲルの基礎と新展開", 日本化学会コロイド界面部会コロイド界面講座, 化学会館, 2006/5/18
- 2) 伊藤耕三, "環動高分子材料の創製とその応用", 第 55 回高分子学会年次大会 (名古屋)

- 屋国際会議場)、2006/5/24-26 (受賞講演)
- 3) 伊藤耕三、“環動高分子材料の温度特性”、第 44 回高分子自由討論会、2006/6/25
  - 4) 伊藤耕三、“トポロジカルゲル—超分子化学から生まれた新素材—”、ナノバーチャルラボ成果報告会、2006 年 7 月 15 日
  - 5) 伊藤耕三、“環動高分子材料の物性とその応用”、第 217 回分子工学研究会、2006 年 7 月 28 日
  - 6) 伊藤耕三、“超分子による材料開発と事業展開”、ポリマーフロンティア 2 1 「超分子—高分子材料創出の新戦略—」、東京工業大学、2006 年 9 月 8 日
  - 7) 伊藤耕三、「スライドリングマテリアル」、繊維加工技術研究会 第 3 2 回講演会、アピオ大阪、2006 年 10 月 12 日
  - 8) 伊藤耕三、「環動高分子材料と大学発ベンチャー」、茨城高分子若手会交流会、サンピア日立、2006 年 10 月 26 日
  - 9) 伊藤耕三、「シクロデキストリンを用いた環動高分子材料」、第 8 回リング・チューブ超分子研究会、東京大学山上会館、2006 年 11 月 6 日
  - 10) 伊藤耕三、「環動ゲルの機能とその応用」、第 1 8 回高分子ゲル研究会講座、東京工業大学百年記念館、2006 年 11 月 28 日
  - 11) 伊藤耕三、「環動高分子材料の機能と応用」、高分子学会東北支部講演会、東北大学片平キャンパス、2006 年 12 月 14 日
  - 12) 伊藤耕三、環状分子を用いたトポロジカル制御：スライドリングマテリアル、高分子学会東海シンポジウム、名古屋市工業研究所、2007 年 1 月 25 日
  - 13) 伊藤耕三、環状分子を用いた高分子ナノ構造体の物性とその応用、第 5 回高分子ナノテクノロジー研究会講座、東京ビッグサイト、2007 年 2 月 22 日伊藤耕三、環動高分子材料の魅力、日本ゴム協会関東支部 東北ポリマー懇話会 技術講演会、ハーネル仙台、2007 年 2 月 2 日
  - 14) 伊藤耕三、高分子の架橋に関する新しい概念とその応用、物質系セミナー「応用化学の新しい潮流」、東京大学柏キャンパス、2007 年 3 月 7 日
  - 15) 伊藤耕三、「環動高分子材料の新展開」、科研費特定領域研究「非平衡ソフトマター物理学の創成：メソスコピック系の構造とダイナミクス」—第 1 回公開シンポジウム— 非平衡ソフトマター物理学の創成をめざして、東京大学弥生講堂・一条ホール 2007 年 3 月 15-16 日
  - 16) 関 隆広、“ブロック共重合体のマイクロ相分離構造の二次元光制御と展望”、第 63 回有機デバイス研究会、(名古屋大学環境総合館)、2006/4/14
  - 17) 関 隆広、“高分子のナノ組織化とその光制御”、竹本油脂講演会 竹本油脂研究所(蒲郡)、2006/4/20
  - 18) 関 隆広、“液晶の協同作用を利用した高分子ナノ組織構造の構築と光制御”、平成 18 年度高分子学会東海支部東海懇談会、(名古屋メルパルク)、2006/7/12
  - 19) 関 隆広、“液晶を利用した高分子の精密な組織化”、日本液晶学会 フォーラム合同講演会「液晶における新しい可能性」、(パシフィコ横浜)、2006/7/26
  - 20) 関 隆広、“光で動き出す高分子”、21 世紀 COE シンポジウム「自然に学ぶものづくりの新展開」、(名古屋大学野依記念学術交流館)、2006/8/16-17
  - 21) 関 隆広、永野修作、“2 次元での高分子マイクロ相分離構造の動的制御”、「次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能」A01 班会議 (京都大学桂キャンパス)、2006/9/27-28
  - 22) 関 隆広、「光機能性高分子材料」、平成 1 8 年度東海高分子基礎研修コース、名古屋市立工業研究所、2006/10/27
  - 23) 関 隆広、「ダイナミックな光応答高分子表面の設計と機能」、神奈川大学講演会、神奈川大学工学部、2006/11/01
  - 24) 関 隆広、「メソポーラス材料の光配向」、第 37 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、愛知工業大学、2006/11/12-13

- 25) 関 隆広、「光によるナノ薄膜のパターンと配向の制御」、茅 CREST 研究領域 第 8 回若手討論会、ニューオータニ神戸ハーバーランド、2006/12/13
- 26) 関 隆広、「二次元場を介したナノ構造の光制御」、第 52 回表面科学会講演会（名古屋大学 VBL）2007/01/27
- 27) 関 隆広、「ナノスケールの環境におかれた液晶高分子の光応答」、2007 年富士裾野 21 世紀フォーラム、帝人研修所、2007/2/2-3
- 28) 関 隆広、「光で操る高分子の配向と構造」、2006 年度東海高分子学生研究会、名古屋大学 VBL
- 29) 永野修作、「低分子のアシストによる疎水性高分子の広がった単分子膜形成」、第 55 回高分子学会年次大会（名古屋国際会議場）、2006/5/24-26
- 30) 永野修作、「疎水性高分子の広がった単分子膜形成」、第 66 回高分子若手研究会〔関西〕＝機能性高分子の新潮流、（京都府立ゼミナールハウス）、2006/8/4
- 31) 竹岡敬和、「コロイド結晶を用いたソフトマテリアルへの階層構造の導入と分子情報の可視化」、第 59 回コロイドおよび界面化学討論会、（札幌北海道大学）、2006/9/13-15
- 32) 竹岡敬和、「ソフトマテリアルへの階層構造の導入と分子情報の可視化」、関東高分子若手研究会 2006 ミニシンポジウムソフトマターとしての高分子～物性・機能・解析へ迫る～、2006/9/22-23、富山県魚津金太郎温泉
- 33) 竹岡敬和、「ソフトマテリアルへの階層構造の導入と分子情報の可視化」、第 15 回ポリマー材料フォーラム、千里ライフサイエンスセンター、2006/11/16-17
- 34) 荒木 潤、「シクロデキストリンを用いた超分子構造体材料の基礎および応用研究」、茅 CREST 研究領域 第 8 回若手討論会、ニューオータニ神戸ハーバーランド、2006/12/13
- 35) 雨宮慶幸、「X 線小角散乱法のソフトマテリアルへの応用－現状と今後の展望－」、第 20 回日本放射光学会年会、広島国際会議場、2007 年 1 月 12-14 日

(国際)

- 1) Kohzo Ito, “Slide-Ring Gel: Topological Gel with Freely Movable Cross-Links”, 11<sup>th</sup> International Symposium on Colloidal and Molecular Electro-Optics (ELOPT-2006), (Kyoto Univ.), 2006/5/22-25.
- 2) Kohzo Ito, Takeshi Shimomura, “Conductivity measurement of a single supramolecular wire by using nanofabricated electrodes”, Discussion meeting on supramolecular nanotechnology for organic electronics, (The Royal Society, London), 2006/6/5-6
- 3) Kohzo Ito and Takeshi Shimomura, “Conductivity measurement of a single supramolecular wire by using nanofabricated electrodes”, Discussion meeting on supramolecular nanotechnology for organic electronics, The Royal Society, London, June 5-6, 2006.
- 4) Kohzo Ito, “Slide-Ring Soft Maters”, COE and Seiken International Workshop, The University of Tokyo, Institute for Industrial Sciences, Komaba, August 21-23, 2006.
- 5) M. Shibayama, “Complementary Use of SANS and DLS Studies for Structure Analysis and Dynamics of Polymer Gels”, XIII International Conference on Small-angle Scattering (SAS2006), Kyoto, July 9-13, 2006.
- 6) M. Shibayama, “Deformation Studies on Polymer-Clay Nanocomposite Gels”, Polymer Networks group Conference 2006, Sheffield, England, Sept. 3-7, 2006.
- 7) M. Shibayama, T. Karino, S. Okabe, T. Ito, K. Haraguchi, “Deformation mechanisms of high performance gels studied by small-angle neutron scattering”, Jülich Soft matter days 2006, Bonn, Germany, 2006/11/14-17.
- 8) Takahiro Seki, Sohei Kadota, Kenji Aoki, Yuichi Morikawa, Shusaku Nagano, “2D engineering of nanostructures formed by block copolymers”, 14th International Conference on Composites/Nano Engineering (ICCE-14), Boulder, Colorado, USA, 2006/7/2-4.
- 9) Takahiro Seki, “Photo-Modulations and Orientations of Nanostructures in 2D Materials”, Korea-Japan Joint Forum 2006 (KJF)-Organic Materials for Electronics and Photonics, TOKI MESSE, Niigata, 2006/10/2-5.

10) Yukikazu Takeoka, "Structural Colored Gel", Optics East (The international Society for Optical), Boston USA, 2006/10/1-4.

平成 19 年度(国内会議 22 件、国際会議 8 件)

(国内)

- 1) 伊藤耕三、「超分子構造の力学特性」、日本学術振興会 第 133 委員会 「材料の微細組織と機能性」 第 193 研究会、東京理科大学、2007 年 4 月 24 日
- 2) 伊藤耕三、「架橋点が自由に動く高分子材料の物性とその応用」、マテリアルサイエンス研究科セミナー、北陸先端大学院大学、2007 年 5 月 17 日
- 3) 伊藤耕三、「環動高分子材料：高分子の架橋に関する新しい概念」、第 72 回高分子学会 千葉地域活動高分子研究交流会、千葉工業大学津田沼キャンパス、2007 年 6 月 6 日
- 4) 伊藤耕三、柔らかい環動ゲルの機能とその応用、第 53 回高分子夏季大学、洞爺湖温泉、2007 年 7 月 17-19 日
- 5) 伊藤耕三、ソフトマター物理の新展開、平成 19 年度物性若手夏の学校、紀三井寺、2007 年 8 月 8 日
- 6) 伊藤耕三、架橋点が自由に動く高分子材料の力学特性、平成 19 年度飯綱・サイエンスサマー道場、飯綱高原、2007 年 8 月 16-19 日
- 7) 伊藤耕三、高分子の架橋に関する新しい概念とその応用、化学工学会 第 39 回秋季大会、北海道大学、2007 年 9 月 13 日
- 8) 永野修作、「液晶性ブロックコポリマーのスメクチック相とマイクロ相分離構造の光配向」、第 11 回液晶化学研究会、大分/ビーコンプラザ、2007/5/18
- 9) 永野修作、水面にて疎水性高分子の広がった単分子膜を作る、日本液晶学会液晶フォトニクス・光デバイスフォーラム、東京ビッグサイト、2007/7/18
- 10) 関 隆広、「ブロック共重合体薄膜中のナノ構造と配向の光制御」、情報科学用有機材料第 142 委員会 A 部会 (液晶材料) 第 105 回研究会、東京工業大学大岡山キャンパス本館、2007/6/8
- 11) 関 隆広、高分子薄膜の形態と配向の光制御、化学工学会第 37 回秋季大会、北海道大学、2007/9/13-15
- 12) 永野 修作、疎水性高分子の広がった単分子膜形成と分子組織化、関東高分子若手研究会 2007 ミニシンポジウム、岐阜観光ホテル、2007/9/21
- 13) 酒井康博・男谷唯宏・奥村泰志、伊藤耕三、「環動ゲルにおける張力均一化の 1 分子計測」、第 56 回高分子討論会、名古屋工業大学、2007/9/19-21
- 14) 片岡利介・池原飛之・趙 長明・ルスリム クリスティアン・木戸脇匡俊・伊藤耕三、「疎水性部位の導入によるポリロタキサンの構造と環動ゲルの温度応答」、第 56 回高分子討論会、名古屋工業大学、2007/9/19-21
- 15) 荒木 潤・伊藤耕三、「分子間水素結合形成の観点からみた PEG/CD ポリロタキサンの溶解メカニズムの検討」、第 56 回高分子討論会、名古屋工業大学、2007/9/19-21
- 16) 雨宮慶幸「放射光小角 X 線散乱法を用いたソフトマテリアルのナノ構造研究」、第 56 回高分子討論会、名古屋工業大学、2007/9/19-21
- 17) 児玉 誠一郎、戸田 章雄、永野 修作、関 隆広、疎水性共役高分子の単分子膜形成と分子組織膜の構築、第 121 回東海高分子研究会講演会、犬山、2007/9/7-8
- 18) 関 隆広、液晶/シリカ複合体の光配向、第 48 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会、豊橋技術科学大学、2007/11/29-30
- 19) 木戸脇匡俊「シクロデキストリンの疎水化によるポリロタキサンの温度応答」、第 9 回リング・チューブ超分子研究会シンポジウム、京都大学桂キャンパス、2007/12/10-11
- 20) 伊藤耕三、高分子の架橋に関する新しい概念とその応用、多糖の未来シンポジウム、名古屋大学 野依記念学術交流館、2007 年 11 月 2 日



- 21) 伊藤耕三、高分子の架橋に関する新しい概念とその応用、大学研究成果技術移転フォーラム、神奈川県産業技術センター、2007年10月26日
- 22) 伊藤耕三、架橋に関する新しい概念とその応用、第4回新機能発現ソフトマテリアル研究会、JST イノベーションプラザ東海、2008年2月21日

(国際)

- 1) Kohzo Ito, "Slide-Ring Materials Using Cyclodextrins", 4th Asian Cyclodextrin Conference, Doshisha University, Kyoto (May 18-20, 2007)
- 2) Kohzo Ito, "Slide-Ring Gels with Freely Movable Crosslinks", 7<sup>th</sup> Gel Symposium, Tokyo University, Tokyo (August 6-8 2007)
- 3) Kohzo Ito, "Novel Cross-Linking Concept of Polymer Network: Slide-Ring Materials", 11<sup>th</sup> International Symposium on Elastomer, Freiburg, Germany, (September, 23-27, 2007)
- 4) T. Seki, T. Uekusa, Y. Morikawa, S. Nagano, Photocontrol of Morphology and Orientation of Liquid Crystalline Nano materials, 9th European Conference on Liquid Crystals, Lisbon/Portugal, 2007/7/2-6
- 5) Takahiro Seki, Haruhiko Fukumoto, Mitsuo Hara, Shusaku Nagano and Nobuhiro Kawatsuki, Surface-Mediated Photoalignment of Organic/Inorganic Nanohybrids, 7<sup>th</sup> Pacific RIM Conference on Ceramic and Glass Technology, Shanghai China, 2007/11/11-14
- 6) Takahiro Seki, Photoinduced Tuning and Alignment of Nanostructures, 6th International Symposium on Display Materials and Characterizations, Kyung Hee University, Suwon Korea, 2007/11/23
- 7) Mitsuhiro Shibayama, International Soft Matter Conference, Aachen, Germany "Rheo-SANS and DLS Studies on Shake Gels" (Oct. 1-4 2007)
- 8) Mitsuhiro Shibayama, 46th Microsymposium of P.M., Prague "Nanosructured Polymers and Polymer Nanocomposites, Prague, Czech Republic, "Small-angle Neutron Scattering and Dynamic Light Scattering Studies on High-Performance Polymer-Nanocomposite Hydrogels", (July 7-13 2007)

② 口頭発表(国内会議 191 件、国際会議 44 件)

平成 14 年度口頭(国内会議 0 件、国際会議 0 件)

(国内)

なし

(国際)

なし

平成 15 年度口頭(国内会議 23 件、国際会議 4 件)

(国内)

- 1) 土門祐介、奥村泰志、伊藤耕三、岡部哲士、柴山充弘、「準弾性光散乱によるポリロタキサン溶液とトポロジカルゲルの揺らぎ解析」、第52回高分子学会年次大会(名古屋国際会議場, 5/28-30, 2003)
- 2) 長谷部浩司, 是津信行, 生方 俊, 原 正彦, 関 隆広; “光誘起物質移動を用いた共役系高分子のマニピュレーション”, 第52回高分子学会年次大会(名古屋国際会議場, 5/28-30, 2003) .
- 3) 生方 俊, 樋口剛志, 是津信行, 関 隆広, 原 正彦; “アゾベンゼン高分子の光誘起表面レリーフ形成における自発的物質移動”, 第52回高分子学会年次大会(名古屋国際会議場, 5/28-30, 2003)
- 4) 是津信行, 長谷部浩司, 生方 俊, 原 正彦, 関 隆広; “光誘起物質移動を利用したポリチオフェンのパターンニング”, 第7回日本化学会液晶化学研究会シンポジウム(山梨大学, 7/1, 2003).
- 5) 狩野武志, 柴山充弘, 奥村泰志, 趙 長明, 伊藤耕三; ”トポロジカルゲルの体積変化”,

第52回高分子討論会 (山口大学, 9/24-26, 2003).

- 6) 奥村泰志、笠原瑠美子、萱嶋堅太郎、伊藤耕三; "小角中性子散乱によるトポロジカルゲルの延伸メカニズムの解析", 第52回高分子討論会 (山口大学, 9/24-26, 2003).
- 7) 生方 俊、樋口 剛志、是津 信行、関 隆広、原 正彦; "フォトマスク露光によるアゾベンゼン高分子膜の表面レリーフ形成", 第52回高分子討論会 (山口大学, 9/24-26, 2003).
- 8) 永野 修作、関 隆広; "液晶分子を利用した疎水性ポリ (アルキルチオフェン) の単分子膜形成", 第52回高分子討論会 (山口大学, 9/24-26, 2003).
- 9) 荒井俊行、関 隆広、永野修作、中川 勝、谷田部哲夫; "液晶アシスト法を用いたオリゴシランの単分子膜展開とその構造特性", 第52回高分子討論会 (山口大学, 9/24-26, 2003).
- 10) 小林 徹、関 隆広; "特異的な構造を示す尿素型アゾベンゼン誘導体の超薄膜特性", 第52回高分子討論会 (山口大学, 9/24-26, 2003).
- 11) 西山貴史、前田 和之、山崎 務、関 隆広、鈴木健之; "アゾベンゼン誘導体を結合したメソポーラスシリカの合成と吸着挙動", 第19回ゼオライト研究発表会 (金沢市観光会館および金沢市公民会館, 11/21, 2003).
- 12) 狩野武志、柴山充弘、奥村泰志、伊藤耕三; トポロジカルゲルの小角中性子散乱", 日本中性子科学会第3回年会、(12/11, 2003)
- 13) 狩野武志、柴山充弘、奥村泰志、伊藤耕三; "小角散乱法によるトポロジカルゲルの構造解析", 第15回 高分子ゲル研究討論会、(東大山上会館、1/14,2004)
- 14) 木戸脇匡俊、片岡利介、伊藤友和、趙長明、伊藤耕三; "トポロジカルゲルの温度特性", 第15回 高分子ゲル研究討論会、(東大山上会館、1/14,2004)
- 15) 小林 徹、関 隆広; "尿素をもつ光応答性単分子膜の特異な構造形成とその制御", 富士裾野21世紀フォーラム (帝人富士教育研修所, 1/23, 2004).
- 16) 坂井大雅、小林 徹、永野修作、関 隆広; "エチレンオキシド鎖を有する尿素型アゾベンゼンの合成とその光異性化挙動", 日本化学会第84回春季年会 (関西学院大学(西宮), 3/26-29, 2004).
- 17) 小林 徹、関 隆広; "尿素型アゾベンゼン誘導体の分子集合状態制御とその光応答挙動", 日本化学会第84回春季年会 (関西学院大学(西宮), 3/26-29, 2004).
- 18) 小笠原利信、是津信行、永野 修作、関 隆広; "干渉光学的アプローチによる高感度光誘起表面レリーフ形成機構の解明", 日本化学会第84回春季年会 (関西学院大学(西宮), 3/26-29, 2004).
- 19) 是津信行、荒川隆介、永野修作、関 隆広; "光で誘起する高分子薄膜のde-wetting", 日本化学会第84回春季年会 (関西学院大学(西宮), 3/26-29, 2004).
- 20) 大沼友希、永野修作、関 隆広; "アゾベンゼン誘導体とブロック共重合体の混合水面展開膜", 日本化学会第84回春季年会 (関西学院大学(西宮), 3/26-29, 2004).
- 21) 門田総平、永野修作、関 隆広; "アゾベンゼンを有するトリブロックコポリマーの合成とその単分子膜形成", 日本化学会第84回春季年会 (関西学院大学(西宮), 3/26-29, 2004).
- 22) 福本晴彦、永野修作、関 隆広; "光架橋性ポリマーによるメソポーラスシリカ薄膜の光配向制御", 日本化学会第84回春季年会 (関西学院大学(西宮), 3/26-29, 2004).
- 23) 永野修作、長谷川晃一、関 隆広; "液晶混合展開法による $\pi$ 共役系高分子の単分子膜形成", 日本化学会第84回春季年会 (関西学院大学(西宮), 3/26-29, 2004).

(国際)

- 1) Yasushi Okumura, Toshiyuki Kataoka and Kohzo Ito; "Viscoelastic properties of topological gels", Gel Symposium (Kahiwa, 11/19, 2003).
- 2) Takeshi Karino, Satoshi Okabe, Mitsuhiro Shibayama, Yusuke Domon, Yashushi Okumura and Kohzo Ito; "Small-Angle Neutron Scattering from Sliding Gel", Gel Symposium (Kahiwa, 11/19, 2003).
- 3) Nobuyuki Zettsu, Koji Hasebe, Takashi Ubukata, Masahiko Hara, and Takahiro Seki,

“Two-dimensional manipulation of p-conjugated polymer by means of instant mass migration” The 8th IUMRS International Conference on Advanced Materials (Pacífico Yokohama, 10/10-13, 2003).

- 4) Toru Kobayashi, Takahiro Seki; “Molecular Arrangements of Asymmetrically Substituted Azobenzene-Urea Derivatives in Mono- and Multilayers”, The 8th IUMRS International Conference on Advanced Materials (Pacífico Yokohama, 10/10-13, 2003).

平成 16 年度口頭(国内会議 37 件、国際会議 1 件)

(国内)

- 1) 福本晴彦, 永野修作, 川月喜弘, 関 隆広, “光架橋性液晶ポリマーによるメソポーラスシリカ薄膜の光配向制御” 第 8 回液晶化学研究会シンポジウム, 東京大学山上会館 (2004/6/9)
- 2) 門田総平, 永野修作, 関隆広 “アゾベンゼンを有する新規トリブロックコポリマーの合成と単分子膜のナノ形態観測” 第 8 回液晶化学研究会シンポジウム, 東京大学山上会館 (2004/6/9)
- 3) 生方 俊, 原 正彦, 是津信行, 関 隆広, “液晶性アゾベンゼン高分子による光誘起物質輸送” 第 8 回液晶化学研究会シンポジウム, 東京大学山上会館 (2004/6/9)
- 4) 是津信行, 関 隆広, “アゾベンゼン含有超分子液晶薄膜を用いた光誘起表面レリーフ形成”、第 35 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 名古屋大学 IB 電子情報館 (2004/7/17~18)
- 5) 門田総平, 永野修作, 関 隆広, アゾベンゼンを有する新規トリブロックコポリマーの合成と単分子膜のナノ形態観測第 35 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 名古屋大学 IB 電子情報館 (2004/7/17~18)
- 6) 福本晴彦, 永野修作, 川月喜弘, 関 隆広, 光架橋性高分子液晶によるメソポーラスシリカ薄膜の光配向制御とその応用第 35 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 名古屋大学 IB 電子情報館 (2004/7/17~18)
- 7) 岡村康之, 永野修作, 関 隆広, 一次構造が制御された新規両親媒性アゾベンゼン高分子の合成第 35 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 名古屋大学 IB 電子情報館 (2004/7/17~18)
- 8) 小笠原利信, 是津信行, 永野修作, 関 隆広, 干渉光学的アプローチによる高感度光誘起サーフェスレリーフ形成機構第 35 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 名古屋大学 IB 電子情報館 (2004/7/17~18)
- 9) 大沼友希, 永野修作, 関 隆広, 低分子化合物/ブロック共重合体混合単分子膜とナノ相分離第 35 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 名古屋大学 IB 電子情報館 (2004/7/17~18)
- 10) 坂井大雅, 永野修作, 関 隆広, エチレンオキシド鎖を有する尿素型アゾベンゼン単分子膜の光異性化挙動第 35 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 名古屋大学 IB 電子情報館 (2004/7/17~18)
- 11) 奥村泰志, 酒井康博, 男谷唯宏, 伊藤 耕三, “AFM を用いた環動ゲルの力学・構造測定”、第 5 3 回高分子討論会、北海道大学、(2004/9/14-16, 2004)
- 12) 木戸脇匡俊, 趙 長明, 片岡利介, 中畠隆夫, 伊藤耕三, “環動ゲルの温度応答”、第 5 3 回高分子討論会、北海道大学、(2004/9/14-16, 2004)
- 13) 笠原瑠美子, 萱嶋聖太郎, 奥村泰志, 伊藤耕三, “微小環動ゲルの膨潤・収縮特性とダイナミクス”、第 5 3 回高分子討論会、北海道大学、(2004/9/14-16, 2004)
- 14) 狩野武志, 柴山充弘, 奥村泰志, 伊藤耕三, “小角中性子散乱による環動ゲルの滑車効果と不均一性の解析”、第 5 3 回高分子討論会、北海道大学、(2004/9/14-16, 2004)
- 15) 福本晴彦, 永野修作, 川月喜弘, 関 隆広, “架橋性液晶フィルムを用いたメソポーラスシリカ薄膜の偏光による光配向” 第 5 3 回高分子討論会, 北海道大学 (2004/9/15~17)
- 16) 門田総平, 永野修作, 関 隆広, 「アゾベンゼンを有するトリブロックコポリマーの二

- 次元ナノ相分離構造」、第 5 3 回高分子討論会、北海道大学 (2004/9/15~17)
- 17) 門田総平, 永野修作, 関 隆広, “アゾベンゼンを有するトリブロック共重合体の二次元ナノ相分離構造” 名古屋大学 IB 電子情報館, 2004 年日本液晶学会討論会 (2004/9/26~28)
  - 18) 福本晴彦, 永野修作, 川月喜弘, 関 隆広, 光架橋性高分子液晶による高配向性メソポーラスシリカ薄膜の作成と応用名古屋大学 IB 電子情報館, 2004 年日本液晶学会討論会 (2004/9/26~28)
  - 19) 小島智之, 穂積 篤, 永野修作, 関 隆広, 真空紫外光照射によるメソポーラスシリカ薄膜のフォトパターニング名古屋大学 IB 電子情報館, 2004 年日本液晶学会討論会 (2004/9/26~28)
  - 20) 生方俊・中嶋健・是津信行・関隆広・原正彦, 光による流動性アゾベンゼン高分子膜の移動、2004 年光化学討論会 2004 年 11 月 1~3 日、つくば国際会議場
  - 21) 穂積篤・小島智之・関隆広, 自己組織化単分子膜を用いた表面・界面制御によるメソポーラスシリカ/銅マイクロピエゾ構造の作製、粉体粉末冶金協会 2004 年 11 月 11 日、広島県情報プラザ
  - 22) 狩野武志, 柴山充弘, 奥村泰志, 超長明, 木戸脇匡俊, 伊藤耕三, “修飾ポリロタキサン温度特性”、日本中性子科学会第 4 回年会、2004 年 12 月 16 日
  - 23) 竹岡敬和・関隆広, Structural Colored Gel from Morpho Butterfly Wing、第 15 回日本 MRS 学会 2004 年 12 月 23 日、日本大学駿河台校舎
  - 24) 永野修作・関隆広, 「疎水性共役高分子の単分子膜形成」、第 15 回日本 MRS 学会 2004 年 12 月 23 日、日本大学駿河台校舎
  - 25) 福本晴彦・永野修作・川月喜弘・関隆広, 「光架橋性ポリマーフィルムによる光配向メソポーラスシリカ薄膜の作製」、第 15 回日本 MRS 学会 2004 年 12 月 23 日、日本大学駿河台校舎
  - 26) 門田総平・永野修作・関隆広, アゾベンゼンを有する ABA トリブロックコポリマーの二次元ナノ相分離構造、第 15 回日本 MRS 学会 2004 年 12 月 23 日、日本大学駿河台校舎
  - 27) 伊藤耕三, CREST 茅領域公開シンポジウム、国連大学、2005 年 2 月 1 日
  - 28) 原 光生, 福本晴彦, 溝下倫大, 永野修作, 関 隆広, “リオトロピック液晶性色素とシリカからなるハイブリッド膜のナノ構造”、日本化学会第 85 春季年会、2005 年 3 月 26~27 日、神奈川大学
  - 29) 小笠原利信, 是津信行, 永野修作, 関 隆広, “水素結合性超分子液晶ポリマー薄膜を用いた光誘起表面レリーフ形成”、日本化学会第 85 春季年会、2005 年 3 月 26~27 日、神奈川大学
  - 30) 青木健二, 門田総平, 永野修作, 関 隆広, “アゾベンゼンを有する両親媒性トリブロック共重合体単分子膜のナノ相分離構造”、日本化学会第 85 春季年会、2005 年 3 月 26~27 日、神奈川大学
  - 31) 岩田孝文, 永野修作, 関 隆広, “ポリジメチルシロキサンを持つ光機能性ブロック共重合体単分子膜の光誘起形態変化”、日本化学会第 85 春季年会、2005 年 3 月 26~27 日、神奈川大学
  - 32) 藤 守, 永野修作, 関 隆広, “ハイドロゲル表面へのアゾベンゼン導入とその光応答機能”、日本化学会第 85 春季年会、2005 年 3 月 26~27 日、神奈川大学
  - 33) 大沼友希, 永野修作, 関 隆広, “低分子化合物混合によるブロック共重合体単分子膜の表面形態制御”、日本化学会第 85 春季年会、2005 年 3 月 26~27 日、神奈川大学
  - 34) 松下 祐, 永野修作, 関 隆広, “ブロックコポリマー/液晶ハイブリッド単分子膜のモルフォロジー”、日本化学会第 85 春季年会、2005 年 3 月 26~27 日、神奈川大学
  - 35) 篠原修一, 竹岡敬和, 吉田 亮, 永野修作, 関 隆広, “光感応性を示す BZ 反応を用いたゲルの時空間的な振動現象の光制御”、日本化学会第 85 春季年会、2005 年 3 月 26~27 日、神奈川大学

- 36) 森川雄市、永野修作、渡辺一史、彌田智一、関 隆広、“両親媒性ジブロックコポリマー薄膜の光誘起物質移動”、日本化学会第 85 春季年会、2005 年 3 月 26～27 日、神奈川県大学
- 37) 溝下倫大、関 隆広、日本化学会第 85 春季年会、“疎水性コアのフラット配向を誘起する水面単分子の形成”、日本化学会第 85 春季年会、2005 年 3 月 26～27 日、神奈川県大学

(国際)

- 1) Kazuya Kuroishi, Mu-Pei Chen, Yoshitaka Kitamoto, and Takahiro Seki, “Fabrication of Nanoparticle-assembly Assisted by Fatty Acid Molecules”, 5th International Symposium on Electrochemical micro & Nano System Technologies, 2004 年 10 月 1 日、早稲田大学

平成 17 年度口頭(国内会議 66 件、国際会議 31 件)

(国内)

- 1) 酒井康博、奥村泰志、伊藤耕三、“AFM による環動ゲルの伸長誘起構造の観察”、第 54 回高分子学会年次大会 (横浜)、2005 年 5 月 25-27 日
- 2) 片岡利介、木戸脇匡俊、長尾洋平、趙 長明、中畠隆夫、伊藤耕三、“温度応答性ポリロタキサンのゲル化機構の解明”、第 54 回高分子学会年次大会 (横浜)、2005 年 5 月 25-27 日
- 3) 狩野武志、柴山充弘、奥村泰志、片岡利介、伊藤耕三、“小角中性子散乱測定による環動ゲルの滑車効果の検討”、第 54 回高分子学会年次大会 (横浜)、2005 年 5 月 25-27 日
- 4) 小笠原利信、是津信行、永野修作、関 隆広、“アゾベンゼンをもつ超分子液晶ポリマー薄膜を用いた光誘起表面レリーフ形成”、第 54 回高分子学会年次大会 (横浜)、2005 年 5 月 25-27 日
- 5) 森川雄市、永野修作、渡辺一史、彌田智一、関 隆広、“液晶性ジブロックコポリマー薄膜での光誘起物質移動によるナノシリンダー構造の配向制御”、第 54 回高分子学会年次大会 (横浜)、2005 年 5 月 25-27 日
- 6) 佐藤 守、永野修作、関 隆広、“アゾベンゼンを表面に修飾したハイドロゲルの光応答”、第 54 回高分子学会年次大会 (横浜)、2005 年 5 月 25-27 日、
- 7) 溝下倫大、関 隆広、“オリゴシロキサン含有双頭型両親媒性分子の水面展開挙動とポリイオンコンプレックスの形成”、第 54 回高分子学会年次大会 (横浜)、2005 年 5 月 25-27 日
- 8) 大沼友希、永野修作、関 隆広、“低分子化合物との混合によるブロック共重合体単分子膜の特異な相分離構造発現”、第 54 回高分子学会年次大会 (横浜)、2005 年 5 月 25-27 日
- 9) 松原一喜、渡邊正義、竹岡敬和、“光応答性ポラス NIPA ゲルの創製とその光学特性の評価”、第 54 回高分子学会年次大会 (横浜)、2005 年 5 月 25-27 日
- 10) 大沼友希、永野修作、関 隆広、“低分子化合物とブロック共重合体との混合単分子膜の特異な相分離構造発現”、第 9 回液晶化学研究会シンポジウム (産総研・関西センター) 2005 年 6 月 14 日
- 11) 松下 祐、永野修作、関 隆広、“ブロックコポリマー/液晶混合単分子膜の高度ナノパターン”、第 9 回液晶化学研究会シンポジウム (産総研・関西センター) 2005 年 6 月 14 日
- 12) 森川雄市、永野修作、渡辺一史、彌田智一、関 隆広、“液晶性アゾベンゼンジブロックコポリマーでの光誘起物質移動によるナノシリンダー構造のマイクロパターンニング”、第 9 回液晶化学研究会シンポジウム (産総研・関西センター) 2005 年 6 月 14 日
- 13) 溝下倫大、関 隆広、“オリゴシランを含むリオトロピック液晶性ビフェニル誘導体



- の単分子膜挙動”, 第9回液晶化学研究会シンポジウム (産総研・関西センター) 2005年6月14日
- 14) 原 光生、福本晴彦、溝下倫大、永野修作、関 隆広, “リオトロピック液晶性色素とシリカからなる新規ハイブリッド膜の作成”, 第9回液晶化学研究会シンポジウム (産総研・関西センター) 2005年6月14日
  - 15) 福本晴彦 永野修作 川月喜弘 関隆広, “光架橋性高分子配向フィルムを用いたメソポーラスシリカ薄膜細孔配列の光配向制御及びその応用”, 第9回液晶化学研究会シンポジウム (産総研・関西センター) 2005年6月14日
  - 16) 永野修作 関隆広, “液晶分子によりアシストされた疎水性共役高分子の単分子膜形成とコンフォメーション”, 第9回液晶化学研究会シンポジウム (産総研・関西センター) 2005年6月14日
  - 17) 森川雄市, 永野修作, 渡辺一史, 彌田智一, 関 隆広, 液晶性アゾベンゼンジブロッコポリマーでの光誘起物質移動によるナノシリンドラー構造の配向制御, 2005年日本液晶学会サマースクール, 熱海, 2005年7月14-16日
  - 18) 原 光生, 福本晴彦, 溝下倫大, 永野修作, 関 隆広, リオトロピック液晶性色素とシリカとの混合による新規ナノ構造の発現, 2005年日本液晶学会サマースクール, 熱海, 2005年7月14-16日
  - 19) 早田祐貴, 岡村康之, 永野修作, 関 隆広, 非環状ジエンメタセシス重合により光応答性新規アゾベンゼン高分子の合成, 2005年日本液晶学会サマースクール, 熱海, 2005年7月14-16日
  - 20) 篠原修一・竹岡敬和・関 隆広, BZ反応に伴うゲルの物理振動現象の光照射に対する刺激応答性, 高分子学会 ゲルワークショップ, 箱根 ホテル箱根アカデミア, 2005年8月7-9
  - 21) 植田章之, 竹岡敬和, 関 隆広, ゲル表面上に特定のイオン基を導入する手法の構築, 高分子学会 ゲルワークショップ, 箱根 ホテル箱根アカデミア, 2005年8月7-9
  - 22) 松下 祐, 永野修作, 関隆広, ブロック共重合体/液晶ハイブリッド単分子膜のナノパターン形成, 第113回東海高分子研究会講演会, 南知多 (愛知) 2005年9月2-3日
  - 23) 大沼友希, 永野修作, 関 隆広, ブロック共重合体/低分子化合物複合単分子膜の特異なモルフォロジー発現, 第113回東海高分子研究会講演会, 南知多 (愛知) 2005年9月2-3日
  - 24) 岡村康之, 永野修作, 関 隆広, 非環状メタセシス重合による新規アゾベンゼン高分子の合成と光反応, 第113回東海高分子研究会講演会, 南知多 (愛知) 2005年9月2-3日
  - 25) 小笠原利信, 是津信行, 永野修作, 関 隆広, 超分子液晶ポリマーを用いた光誘起表面レリーフ形成, 第113回東海高分子研究会講演会, 南知多 (愛知) 2005年9月2-3日
  - 26) 青木健二, 門田総平, 永野修作, 関 隆広, アゾベンゼンを有する両親媒性トリブロック共重合体単分子膜のマイクロ相分離構造, 第113回東海高分子研究会講演会, 南知多 (愛知) 2005年9月2-3日
  - 27) 門田総平, 青木健二, 永野修作, 関 隆広, アゾベンゼンを側鎖に有するトリブロックコポリマーの二次元コンフォメーション, 第113回東海高分子研究会講演会, 南知多 (愛知) 2005年9月2-3日
  - 28) 諫山 純, 小笠原利信, 永野修作, 関 隆広, アルキル鎖を持つモノマーと共重合した液晶性アゾベンゼン高分子における光誘起物質移動, 第113回東海高分子研究会講演会, 南知多 (愛知) 2005年9月2-3日
  - 29) 植草貴行, 永野修作, 関 隆広, 気水界面における両親媒性ブロック共重合体の展開溶媒と温度による水面挙動の変化, 第113回東海高分子研究会講演会, 南知多 (愛知) 2005年9月2-3日
  - 30) 溝下倫大, 関 隆広, シロキサン含有両親媒性分子の組織構造—水面展開により有機

される疎水性コアのフラット配向、2005年日本液晶学会討論会、草津、2005年9月6-8日

- 31) 原 光生、福本晴彦、溝下倫大、永野修作、関 隆広、リオトロピック液晶性色素とシリカからなるナノ構造ハイブリッド膜、2005年日本液晶学会討論会、草津、2005年9月6-8日
- 32) 森川雄市、永野修作、渡辺一史、彌田智一、関 隆広、メソゲンからマイクロ相分離構造への階層的配向制御、光化学討論会、福岡、2005年9月12-14日
- 33) 狩野武志、柴山充弘、木戸脇匡俊、趙 長明、奥村泰志、伊藤耕三、「小角中性子散乱による温度応答性ポリロタキサンのゾルゲル転移の解明」、第53回高分子討論会、山形大学、2005年9月20-22日
- 34) 男谷唯宏、酒井康博、奥村泰志、伊藤耕三、「環動ゲルにおける表面伸張測定」、第54回高分子討論会(山形)、2005年9月20-22日
- 35) 奥村泰志、萱嶋堅太郎、篠原佑也、雨宮慶幸、伊藤耕三、「X線小角散乱による環動ゲルの構造解析と滑車効果の制御」、第54回高分子討論会(山形)、2005年9月20-22日
- 36) 荒木潤、伊藤耕三、「機能性環動ゲルの調製を目的とした種々のポリロタキサン誘導体の調製とキャラクタリゼーション」、第54回高分子討論会(山形)、2005年9月20-22日
- 37) 柴山充弘、狩野武志、「小角中性子散乱による新規高分子ゲルの変形挙動の解析」、第53回高分子討論会、山形大学、2005年9月20-22日
- 38) 永野修作、児玉誠一郎、関 隆広、疎水性共役高分子の単分子膜形成と界面近傍のコンフォメーション、第54回高分子討論会、山形大学小白川キャンパス、2005年9月20-22日
- 39) 小笠原利信、是津信行、永野修作、関 隆広、超分子液晶ポリマーを用いた光誘起表面レリーフ形成—光機能団の除去—、第54回高分子討論会、山形大学小白川キャンパス、2005年9月20-22日
- 40) 森川雄市、永野修作、渡辺一史、彌田智一、関 隆広、液晶性ブロック共重合体薄膜におけるマイクロ相分離配向の光マイクロパターンニング、第54回高分子討論会、山形大学小白川キャンパス、2005年9月20-22日
- 41) 門田総平、青木健二、永野修作、関 隆広、アゾベンゼンを有するトリブロックコポリマーの二次元膜中におけるコンフォメーション、第54回高分子討論会、山形大学小白川キャンパス、2005年9月20-22日
- 42) 酒井崇匡、竹岡敬和、関 隆広、吉田 亮、自励振動ナノゲル微粒子を用いた機能性表面の構築、第54回高分子討論会、山形大学小白川キャンパス、2005年9月20-22日
- 43) 上野和英、松原一喜、渡邊正義、竹岡敬和、構造色を変化させるエレクトロクロミックゲルの創製と機能、第54回高分子討論会、山形大学小白川キャンパス、2005年9月20-22日
- 44) 植草貴行、永野修作、関 隆広、「ポリスチレンを有する両親媒性ブロック共重合体の気水界面上における凝集挙動変化と温度依存性」、第16回日本MRS学術シンポジウム、2005年12月10-11日(日本大学、東京)
- 45) 植草貴行、永野修作、関隆広、「LB法を用いた光応答性ポリマーブラシ構造の構築」、第16回日本MRS学術シンポジウム、2005年12月10-11日(日本大学、東京)
- 46) 森川雄市、永野修作、渡辺一史、鎌田香織、彌田智一、関 隆広、「液晶性ジブロックコポリマー薄膜での光誘起物質移動とナノシリンドラー配向制御」、第16回日本MRS学術シンポジウム、2005年12月10-11日(日本大学、東京)
- 47) 永野修作、疎水性 $\pi$ 共役高分子の理想的な単分子膜形成、次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能、第2回公開シンポジウム(阪大)2006/1/12-13
- 48) 狩野武志、柴山充弘、片岡利介、奥村泰志、伊藤耕三、散乱法により観測した環動ゲルの滑車効果、第17回高分子ゲル研究討論会(東京大学山上会館、2006/1/18-19)

- 49) 篠原修一・永野修作・竹岡敬和・関 隆広・吉田 亮, 自律振動ゲルが示す脈動の光による制御, 第 17 回高分子ゲル研究討論会, 2006/1/18-19
- 50) 植田章之・竹岡敬和・関 隆広, 分子インプリント法を用いたゲル表面の修飾, 第 17 回高分子ゲル研究討論会, 2006/1/18-19
- 51) 植草貴行・関 隆広, 界面を利用した光応答性高分子ブラシ構造の構築, 富士裾野 21 世紀フォーラム, 2006/1/27-28
- 52) 森川雄市・関 隆広, 分子配向からマイクロ相分離構造へと及ぶ光配向制御とマイクロパターンニング, 富士裾野 21 世紀フォーラム, 2006/1/27-28
- 53) 溝下倫大・関 隆広, 気水界面における分子コンホメーション変化を利用した疎水性コアの 2 次元集積, 日本化学会第 86 春季年会, 2006/3/27-30 (日大 船橋キャンパス)
- 54) 永野修作・佐藤 守・関 隆広, ハイドロゲル表面へのアゾベンゼン基の導入とその光, 日本化学会第 86 春季年会, 2006/3/27-30 (日大 船橋キャンパス)
- 55) 大沼友希・永野修作・関 隆広, ブロック共重合体/両親媒性アゾベンゼン化合物混合, 日本化学会第 86 春季年会, 2006/3/27-30 (日大 船橋キャンパス)
- 56) 松下 祐・永野修作・関 隆広, ブロックコポリマー/液晶ハイブリッド単分子膜における高秩序ナノパターンニング, 日本化学会第 86 春季年会, 2006/3/27-30 (日大 船橋キャンパス)
- 57) 青木健二・門田総平・岩田孝文・永野修作・関 隆広, ポリシロキサンおよび光応答性ブロックからなるブロック共重合体単分子膜の相分離構造, 日本化学会第 86 春季年会, 2006/3/27-30 (日大 船橋キャンパス)
- 58) 小笠原利信・諫山 純・是津信行・永野修作・関 隆広, 水素結合性超分子液晶ポリマーを用いた光誘起表面レリーフ形成, 日本化学会第 86 春季年会, 2006/3/27-30 (日大 船橋キャンパス)
- 59) 諫山 純・小笠原利信・永野修作・関 隆広, アルキル鎖モノマーと共重合したアゾベンゼン液晶高分子における光誘起物質移動, 日本化学会第 86 春季年会, 2006/3/27-30 (日大 船橋キャンパス)
- 60) 福本晴彦・永野修作・川月喜弘・関 隆広, 光架橋性高分子フィルムを用いた配向メソポーラスシリカ薄膜の作成と応用, 日本化学会第 86 春季年会, 2006/3/27-30 (日大 船橋キャンパス)
- 61) 原 光生・福本晴彦・溝下倫大・永野修作・関 隆広, リオトロピック液晶性色素/シリカハイブリッド薄膜の構造・配向制御—色素会合体の固定化を目指して, 日本化学会第 86 春季年会, 2006/3/27-30 (日大 船橋キャンパス)
- 62) 森川雄市・永野修作・彌田智一・関 隆広, むれ性の異なる基板におけるマイクロ相分離配向, 日本化学会第 86 春季年会, 2006/3/27-30 (日大 船橋キャンパス)
- 63) 植草貴行・永野修作・関 隆広, ATRP 法によるハイドロゲル表面への光応答性高分子ブラシの導入, 日本化学会第 86 春季年会, 2006/3/27-30 (日大 船橋キャンパス)
- 64) 本多正樹・竹岡敬和・関 隆広, インバースオパール構造を鋳型としたグルコース感応ゲルによるセンサーの作製, 日本化学会第 86 春季年会, 2006/3/27-30 (日大 船橋キャンパス)
- 65) 坂井大雅・村山治美・永野修作・木戸脇俊俊・伊藤耕三・関 隆広, アゾベンゼンを滑車部分に導入した光応答性還動ゲルの作製と評価, 日本化学会第 86 春季年会, 2006/3/27-30 (日大 船橋キャンパス)
- 66) 門田総平, 青木健二, 永野修作, 関 隆広, アゾベンゼンを有するトリブロックコポリマー単分子膜の相分離挙動とコンホメーション, 日本化学会第 86 春季年会, 2006/3/27-30 (日大 船橋キャンパス)

(国際)

- 1) Kohzo Ito, "Slide-Ring Gel: Topological Gel with Freely Movable Crosslinks", International Conference on Intelligent Materials (July 3-5, 2005)

- 2) Kohzo Ito, "Slide-Ring Gel: Topological Gel with Freely Movable Crosslinks", International Polymer Conference (July 27-29, 2005)
- 3) Takeshi Karino, Mitsuhiro Shibayama, Yasushi Okumura, Changming Zhao, Masatoshi Kidowaki, and Kohzo Ito, "Small Angle Neutron Scattering study on Temperature-sensitivity of Methylated Polyrotaxane", The 6th International Conference on Intelligent Materials and Systems (ICIM'05), Tokyo, Japan, (July 4-6, 2005).
- 4) Toshiyuki Kataoka, Masatoshi Kidowaki, Takao Nakajima, Changming ZHAO, and Kohzo ITO, "Thermoreversible Gelation Behaviors of Polyrotaxane Solutions", The 6th International Conference on Intelligent Materials and Systems (ICIM'05), Tokyo, Japan, (July 4-6, 2005).
- 5) Yasushi Okumura, Changming Zhao, Toshiyuki Kataoka, and Kohzo Ito "Viscoelastic Properties of Topological Gels", The 6th International Conference on Intelligent Materials and Systems (ICIM'05), Tokyo, Japan, (July 4-6, 2005).
- 6) Yasuhiro Sakai, Yasushi Okumura, and Kohzo Ito "AFM-based Force Mapping Study on Elongation-induced Structures of Slide-ring Gel", The 6th International Conference on Intelligent Materials and Systems (ICIM'05), Tokyo, Japan, (July 4-6, 2005).
- 7) Notihito Mizoshita, Takahiro Seki, "Langmuir Monolayers of Bolaamphiphiles with Flexible Trisiloxane Spacers: Induction of Flat Orientation of Hydrophobic Cores", The 11st International Conference on Organiced Molecular Films (LB11, Sapporo) 2005年6月26-30日
- 8) Sohei Kadota, Shusaku Nagano, Takahiro Seki, "Nanophase separation structure of photoresponsive triblock copolymer bearing azobenzene", The 11st International Conference on Organiced Molecular Films (LB11, Sapporo) 2005年6月26-30日
- 9) Yuichi Morikawa, Shusaku Nagano, Kazuhito Watanabe, Tomokazu Iyoda, Takahiro Seki, "Photogenerated Alignment Patterns of Cylindrical Nanostructure in Liquid Crystalline Diblock Copolymer Thin Film", The 11st International Conference on Organiced Molecular Films (LB11, Sapporo) 2005年6月26-30日
- 10) Shusaku Nagano, Takahiro Seki, "Highly Ordered Dot Array of Surface Micelles in Block Copolymer Monolayer Cospread with Liquid Crystal Molecule", The 11st International Conference on Organiced Molecular Films (LB11, Sapporo) 2005年6月26-30日
- 11) Shusaku Nagano, Takahiro Seki, "Monolayer Fabrication of Hydrophobic Conjugated Polymers and Conformations at Interfaces", The 11st International Conference on Organiced Molecular Films (LB11, Sapporo) 2005年6月26-30日
- 12) Haruhiko Fukumoto, Shusaku Nagano, Nobuhiro Kawatsuki, Takahiro Seki, "Photo-alignment of Mesoporous Silica Thin Films used Photo-crosslinkable Polymer Film", The 11st International Conference on Organiced Molecular Films (LB11, Sapporo) 2005年6月26-30日
- 13) Takayuki Uekusa, Shusaku Nagano, Takahiro Seki, "Sharp Temperature Dependency of 2D Spreading Behavior in Amphiphilic Block Copolymers at Air-water Interface", The 11st International Conference on Organiced Molecular Films (LB11, Sapporo) 2005年6月26-30日
- 14) Shusaku Nagano, Yu Matsushita, Yuki Ohnuma, Takahiro Seki, "Highly Ordered Dot Array via Spread Monolayer of Amphiphilic Block Copolymer Assisted with Liquid Crystal Molecule", The 8th SPSJ international Polymer Conference (IPC2005), Fukuoka, 2005年7月26-29日
- 15) Yuichi Morikawa, Shusaku Nagano, Kazuhito Watanabe, Tomokazu Iyoda, Takahiro Seki, "Micro-patterning and Nanocylinder Alignment in Liquid Crystalline Diblock Copolymer Film Corrugated via Photoinduced Mass Transfer", The 8th SPSJ international Polymer Conference (IPC2005), Fukuoka, 2005年7月26-29日
- 16) Y. Okumura, CM. Zhao, T. Kataoka and K. Ito, "Theory and experiments on elasticity of topological gels", Yukawa Institute for Theoretical Physics (YITP) Workshop "Soft Matter as Structured Materials", Kyoto, Japan, (August 1-3, 2005).
- 17) Kazuyuki Maeda, Takashi Nishiyama, Tsutomu Yamazaki, Takeyuki Suzuki, Takahiro Seki, "Photoresponsive adsorption control by using azobenzene derivatives-tethered mesoporous

- silicas”, 3<sup>rd</sup> FEZA2005 Conference, Praha, 2005 年 8 月 23-26 日
- 18) Karino, T.; Shibayama, M.; Okumura, Y.; Kidowaki, M.; Zhao, C.; Ito, K., “Small Angle Neutron Scattering Study on the Sol-Gel Transition of Methylated Polyrotaxane”, GelSympo2005, Hokkaido Univ. (October 15-18, 2005).
  - 19) Yasushi Okumura, Changming Zhao, Kohzo Ito, “Slide-Ring Gel: Topological Gel with Freely Movable Cross-Links”, GelSympo2005, Hokkaido Univ. (October 15-18, 2005).
  - 20) Masatoshi Kidowaki, Changming Zhao, Toshiyuki Kataoka, Christian Ruslim, Kohzo Ito, “Temperature Responsive Slide-Ring Gels”, GelSympo2005, Hokkaido Univ. (October 15-18, 2005).
  - 21) Jun Araki, Kohzo Ito, “Preparation and Characterization of Polyrotaxane Derivatives”, GelSympo2005, Hokkaido Univ. (October 15-18, 2005).
  - 22) Akiyuki Ueda, Yukikazu Takeoka, Takahiro Seki, “Surface modification of gel by molecularly imprinting method”, GelSympo2005, Polymer Gels: Fundamentals and Bio-science, Sapporo Japan (October 15-18, 2005).
  - 23) Shuichi Shinohara, Yukikazu Takeoka, Takahiro Seki, Ryo Yoshida, “Photo-control of Spatio-temporal Oscillation in a Gel System with Light-sensitive Belousov-zhabotinsky Reaction”, GelSympo2005, Polymer Gels: Fundamentals and Bio-science, Sapporo Japan (October 15-18, 2005).
  - 24) Yuya Shinohara, Hiroyuki Kishimoto, Yasuo Ogawa, Yoshio Suzuki, Kentaro, “Study of Aggregation Structure of Filled Rubber by Two-Dimensional Ultra-Small-Angle X-ray Scattering”, IRC 2005 YOKOHAMA, Yokohama (October 25-28, 2005).
  - 25) Yukikazu Takeoka, Takahiro Seki, “Structural Colored Gel”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2005), Honolulu USA (December 15-16, 2005).
  - 26) Shusaku Nagnao, Yu Matsushita, Yuki Ohnuma, Takahiro Seki, “Highly ordered dot array via spread monolayer of amphiphilic block copolymer cospread with liquid crystal molecule”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2005), Honolulu USA (December 15-16, 2005).
  - 27) Sohei Kadota, Shusaku Nagano, Takahiro Seki, “Nanophase separation structure of monolayer of triblock copolymer having azobenzene moiety in two dimensions”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2005), Honolulu USA (December 15-16, 2005).
  - 28) Haruhiko Fukumoto, Shusaku Nagano, Nobuhiro Kawatsuki, Takahiro Seki, “Synthesis and applications of photo-aligned mesoporous silica thin films on photo-crosslinkable polymer films”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2005), Honolulu USA (December 15-16, 2005).
  - 29) Yukikazu Takeoka, Structural Colored Gel, Sixth International Symposium on Biomimetic Materials Processing (BMMP-6), 名古屋大学, 2006/1/25-27
  - 30) Yukikazu Takeoka, Simple and Precise Preparation of a Porous Gel for a Colorimetric Glucose Sensor by a Templating Technique, Sixth International Symposium on Biomimetic Materials Processing (BMMP-6), 名古屋大学, 2006/1/25-27
  - 31) Takeshi Karino, Pulley effect of Slide-ring Gel, 6th Korea-Japan Meeting on Neutron Scattering (東海村テクノ交流館リコッティ, 2006/2/2-3)

平成 18 年度口頭(国内会議 38 件、国際会議 8 件)

(国内)

- 1) 奥村泰志、宮崎 翔、趙 長明、木戸脇匡俊、狩野武志、柴山充弘、伊藤耕三、“動的散乱法によるポリロタキサンおよびスライドリングゲルのスライディングモードの研究”、第 55 回高分子学会討論会、(富山大学)、2006/9/20-22
- 2) 荒木 潤、片岡利介、伊藤耕三、“スライディンググラフトコポリマーフィルム材料特性評価”、第 55 回高分子学会討論会、(富山大学)、2006/9/20-22
- 3) 酒井康博、中嶋 健、伊藤耕三、西 敏夫、“AFM による高分子ダイナミクス of 1 分子計測”、第 55 回高分子学会討論会、(富山大学)、2006/9/20-22



- 4) 木戸脇匡俊、中瀧隆夫、荒木 潤、片岡利介、ルスリム クリスティアン、趙 長明、伊藤耕三、“液晶性環動ゲルの調製と性質”、第 55 回高分子学会討論会、(富山大学)、2006/9/20-22
- 5) 片岡利介、木戸脇匡俊、趙 長明、伊藤耕三、“メチル化ポリロタキサン水溶液の分子内相分離とゲル化現象”、第 55 回高分子学会討論会、(富山大学)、2006/9/20-22
- 6) 乾 能久、由井樹人、高木克彦、関 隆広、“ポリアニリン/ニオブ酸ナノハイブリッドの配向膜作製と光応答性” 2006 年光化学討論 (東北大学川内北キャンパス 仙台) 2006/9/10-12
- 7) 永野修作、松下 祐、大沼友希、関 隆広、“低分子化合物のアシストによるブロックコポリマー単分子膜のモルフォロジー制御”、第 55 回高分子学会討論会、(富山大学)、2006/9/20-22
- 8) 植草貴行、永野修作、関 隆広、“応答性を有する液晶高分子グラフト基板の作製と配向挙動”、第 55 回高分子学会討論会、(富山大学)、2006/9/20-22
- 9) 諫山 純、小笠原利信、永野修作、関 隆広、“液晶性アゾベンゼン高分子における光誘発物質移動とその移動機構”、第 55 回高分子学会討論会、(富山大学)、2006/9/20-22
- 10) 青木健二、岩田孝文、永野修作、関 隆広、“アゾベンゼンを有するブロック共重合体単分子膜が形成するマイクロ相分離構造の光配向制御”、第 55 回高分子学会討論会、(富山大学)、2006/9/20-22
- 11) 原 光生、溝下倫大、永野修作、関 隆広、“リオトロピック液晶の自己集合構造の固定化とその配向制御”、第 55 回高分子学会討論会、(富山大学)、2006/9/20-22
- 12) 植田章之、竹岡敬和、関 隆広、“表面インプリント法による PNIPA ゲル表面の修飾”、第 55 回高分子学会討論会、(富山大学)、2006/9/20-22
- 13) 乾 能久、由井樹人、高木克彦、関 隆広、“ポリアニリン/ニオブ酸ナノハイブリッドの配向膜における光電荷移動”、第 55 回高分子学会討論会、(富山大学)、2006/9/20-22
- 14) 児玉誠一郎、永野修作、関 隆広、“疎水性  $\pi$  共役系高分子単分子膜およびその累積膜の構造評価”、第 55 回高分子学会討論会、(富山大学)、2006/9/20-22
- 15) 本多正樹、竹岡敬和、関 隆広、片岡一則、“インバースオパール構造内に取り込まれたグルコース感応ゲルによる光学的応答性評価”、第 55 回高分子学会討論会、(富山大学)、2006/9/20-22
- 16) 坂井崇匡、木下真玲央、竹岡敬和、関 隆広、吉田 亮、“自励振動ゲルの集積化/架橋構造制御による新規アクチュエーターの創成”、第 55 回高分子学会討論会、(富山大学)、2006/9/20-22
- 17) 永野修作・松下 祐・大沼友希・関 隆広、「低分子化合物との共展開によるブロック共重合体単分子膜のモルフォロジー制御」、第 37 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、愛知工業大学、2006/11/12-13
- 18) 早田祐貴・永野修作・竹岡敬和・関 隆広、「低分子液晶を含浸させたアゾベンゼン液晶高分子ゲルの光体積変化」、第 37 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、愛知工業大学、2006/11/12-13
- 19) 近藤剛司・永野修作・関 隆広、「各種の機能化へ向けた二次元な構造の構築」、第 37 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、愛知工業大学、2006/11/12-13
- 20) 早田祐貴・永野修作・竹岡敬和・関 隆広、「ポーラス構造を導入したアゾベンゼン液晶ゲルのフォトメカニカル効果」、第 17 回日本 MRS 学術シンポジウム、日本大学駿河台キャンパス、2006/12/9-10
- 21) H. Kamijo, M. Arai, M. Adachi, H. Miyazawa, C. Ohe, K. Ito, T. Seki, “Sum Frequency Generation Spectroscopic Study on Photo-induced Transition of a Poly(vinyl alcohol) Containing Azobenzene Side Chains at the Air-water Interface”、分子研研究会「和周波分光で拓く分子科学の新展開」(第 3 回 SFG 研究会)、岡崎コンファレンスセンター、

2006/12/05-06

- 22) 岡部哲士、柴山充弘、「動的散乱による分布解析」、散乱研究会、日本薬学会館 長井記念ホール、2006/11/15
- 23) 岡部哲士、青島貞人、柴山充弘、「ブロック共重合体水溶液系の構造転移とダイナミクス」、日本中性子科学会第6回年会、茨城県立県民文化センター(水戸)、2006/12/5-6
- 24) 植田章之・竹岡敬和・関隆広インプリント法による温度応答性ゲルの表面制御とその特性、高分子ゲル研究討論会、東京大学山上会館 2007/1/17-18
- 25) 植草貴行・永野修作・関隆広、アゾベンゼンを有する液晶性高分子ブラシの特異な液晶配向状態と光配向、第87日本化学会春季年会、関西大学、2007/3/25-28
- 26) 原光生・溝下倫大・永野修作・関隆広、ゾルゲル法にて固定化したリオトロピック液晶構造の光配向制御、第87日本化学会春季年会、関西大学、2007/3/25-28
- 27) 三井俊・永野修作・竹岡敬和・関隆広、水素結合型超分子アゾベンゼンポリマーの合成と光誘起表面レリーフ形成、第87日本化学会春季年会、関西大学、2007/3/25-28
- 28) 青島ほずみ・永野修作・関隆広、真空紫外光酸化を利用した高分子ゲル表面の光機能化、第87日本化学会春季年会、関西大学、2007/3/25-28
- 29) 衣松徹哉・永野修作・関隆広、ブロックコポリマー/低分子両親媒性化合物ハイブリッド単分子膜からの逆表面ミセル形成、第87日本化学会春季年会、関西大学、2007/3/25-28
- 30) 谷口大介・永野修作・関隆広、ブロックコポリマー/液晶分子混合単分子膜の高秩序ナノパターンの形成とその機能化、第87日本化学会春季年会、関西大学、2007/3/25-28
- 31) 小飯塚祐介・青木健二・諫山純・永野修作・関隆広、ジメチルシロキサンアゾベンゼンジブロックコポリマー薄膜のマイクロ相分離構造の光配向制御、第87日本化学会春季年会、関西大学、2007/3/25-28
- 32) 上条浩道・新井将也・安達充紘・宮沢秀男・大江親臣・伊藤紘一・関隆広、SFC振動分光法によるアゾベンゼン側鎖を有するポリビニルアルコール水表面単分子膜の構造解析、第87日本化学会春季年会、関西大学、2007/3/25-28
- 33) 妹尾政宣、松田匠太、辻正樹、こうじ谷信三、狩野武志、柴山充弘、「ポリエチレンオキシド存在下シンジオタクチックポリスチレンの熱可逆的ゲル化」、第18回高分子ゲル研究討論会、東京大学山上会館、2007年1月13-14日
- 34) 遠藤仁、宮崎翔、原口和敏、柴山充弘、「コントラスト変調中性子小角散乱法を用いたナノコンポジット型ヒドロゲルの構造解析」、第18回高分子ゲル研究討論会、東京大学山上会館、2007年1月13-14日
- 35) 宮崎翔、遠藤仁、狩野武志、柴山充弘、原口和敏、「ナノコンポジット型ヒドロゲルのゲル化過程の解明」、第18回高分子ゲル研究討論会、東京大学山上会館、2007年1月13-14日
- 36) 池田裕子、安田和敬、狩野武志、柴山充弘、こうじ谷信三、「天然ゴムの伸張結晶化に及ぼす架橋剤の影響」、第18回高分子ゲル研究討論会、東京大学山上会館、2007年1月13-14日
- 37) 鈴木拓也、一階文良、柴山充弘、「空間配置の異なる荷電基を持つ弱荷電性高分子ゲルの微細構造解析」、第18回高分子ゲル研究討論会、東京大学山上会館、2007年1月13-14日
- 38) 篠原佑也、岸本浩通、前島健人、西川尚志、雨宮慶幸、「X線光子相関法によるゴム中ファイバーのダイナミクスの観察」、第20回日本放射光学会年会、広島国際会議場、2007年1月12-14日

(国際)

- 1) Takayuki Uekusa, Shusaku Nagano, Takahiro Seki, Surface modified hydrogels with

- photo-functional polymer brushes, 14th International Conference on Composites/Nano Engineering (ICCE-14), Boulder, Colorado, USA, 2006/7/2-4.
- 2) Yuichi Morikawa, Shusaku Nagano, Tomokazu, Iyoda, Takahiro Seki, Micro-patterning of Alignment of Microphase separation in Liquid Crystalline Diblock Copolymer Film Corrugated via Photoinduced Mass Transfer, 14th International Conference on Composites/Nano Engineering (ICCE-14), Boulder, Colorado, USA, 2006/7/2-4.
  - 3) H. Kishimoto, Y. Shinohara, Y. Suzuki, A. Takeuchi, K. Uesugi, N. Yagi, T. Mizoguchi, and Y. Amemiya, "Analysis of Filler Dispersion State in Rubber with 2D-USAXS", SAS2006, Kyoto International Conference Hall, Japan, 9-13 July, 2006.
  - 4) H. Kishimoto, Y. Shinohara, K. Muraoka, T. Mizoguchi, and Y. Amemiya, "Study of Rubber Composite using Synchrotron Radiation", Synchrotron Radiation in Polymer Science III, SPring-8, Japan, 5-8 July, 2006.
  - 5) Y. Shinohara, H. Kishimoto, and Y. Amemiya, "Study of Rubber filled with Silica by 2D-USAXS and XPCS", AsCA'06/CrSJ, Epochal Tsukuba, Japan, 2006/11/11-23.
  - 6) S. Ueno, Y. Shinohara, Y. Amemiya, and K. Sato, "SAXS-WAXS study of heterogeneous nucleation of n-alkane crystals in O/W emulsion system", AsCA'06/CrSJ, Epochal Tsukuba, Japan, 2006/11/11-23.
  - 7) H. Endo, S. Miyazaki, M. Shibayama, and K. Haraguchi, "Structural Analysis of Nanocomposite Gel by means of Contrast Variation Small Angle Neutron Scattering", Taiwan-Japan Workshop on Neutron Scattering, Tokai Japan, 2006/12/7-9.
  - 8) Satoshi Okabe, Takeshi Karino, Michihiro Nagao, Satoshi Watanabe, and Mitsuhiro Shibayama, "Upgrade and Current Status of the 32m Small-angle Neutron Scattering Instrument, SANS-U", 7th Japan-Korea Meeting on Neutron Science, Seoul, Korea, 21-23 Feb., 2007.

平成 19 年度口頭(国内会議 27 件、国際会議 0 件)

(国内)

- 1) 児玉誠一郎・永野修作・関 隆広、「疎水性ポリチオフェンの広がった単分子膜および多層累積膜の調製と構造評価」、第 56 回高分子学会年次大会、国立京都国際会館、2007/5/29-31
- 2) 永野修作・森川雄市・近藤剛司・関 隆広、「液晶性ジブロックコポリマー薄膜でのポリスチレンナノシリンダー構造の光配向制御と再配列」、第 56 回高分子学会年次大会、国立京都国際会館、2007/5/29-31
- 3) 三井 俊・諫山 純・永野修作・関 隆広、「アゾベンゼンをもつ水素結合型超分子ポリマーの合成と光誘起表面レリーフ形成」、国立京都国際会館、2007/5/29-31
- 4) 坂井崇匡・竹岡敬和・関 隆広・吉田 亮、「自励振動高分子の基板上への階層的組織化による新規物質輸送表面の設計」、第 56 回高分子学会年次大会、国立京都国際会館、2007/5/29-31
- 5) 柴山充弘・宮崎 翔・遠藤 仁・狩野武志・原口和敏、「散乱法を用いたナノコンポジット型ヒドロゲルのゲル化過程の研究」、第 56 回高分子学会年次大会、国立京都国際会館、2007/5/29-31
- 6) 遠藤 仁・宮崎 翔・柴山充弘・原口和敏、「コントラスト変調中性子小角散乱法を用いたナノコンポジット型ヒドロゲルの構造解析」、第 56 回高分子学会年次大会、国立京都国際会館、2007/5/29-31
- 7) 松永拓郎・岡部哲士・遠藤 仁・柴山充弘、「動的散乱およびレオロジーによるゼラチンのゲル化機構の研究」、第 56 回高分子学会年次大会、国立京都国際会館、2007/5/29-31
- 8) 阿久沢典男・浦山健治・瀧川敏算・木戸脇匡俊・伊藤耕三、「二軸伸長特性からみた環動ゲルの特異な力学挙動」、第 56 回高分子討論会、名古屋工業大学、2007/9/19-21
- 9) 前島健人・篠原佑也・神原一暁・岸本浩通・八木直人・雨宮慶幸、「X 線光子相関法を用いたゴム中におけるシリカ粒子のダイナミクスの観察」、第 56 回高分子討論会、名古屋工業大学、2007/9/19-21
- 10) 鈴木拓也・大坂 昇・遠藤 仁・柴山充弘、「光およびコントラスト変調小角中性子散

- 乱法を用いた NIPAm/silica 複合型ゲルの時空間解析」、第 56 回高分子討論会、名古屋工業大学、2007/9/19-21
- 11) 遠藤 仁・柴山充弘・原口和敏、「コントラスト変調中性子散乱法を用いた多成分ソフトマターの動的静的構造解析」、第 56 回高分子討論会、名古屋工業大学、2007/9/19-21
  - 12) 伊野本憲浩・遠藤 仁・柴山充弘・小澤弥生・長谷川 麗・秋吉一成、「分子シャペロン機能を持つナノゲルの構造とダイナミクス」、第 56 回高分子討論会、名古屋工業大学、2007/9/19-21
  - 13) 柴山充弘・松永拓郎・大坂 昇・遠藤 仁・久米卓志・川田裕三・佐野友彦、「中性子小角散乱とレオロジーの同時測定による流動誘起ゲルの研究」、第 56 回高分子討論会、名古屋工業大学、2007/9/19-21
  - 14) 松永拓郎・遠藤 仁・柴山充弘、「新奇な N-イソプロピルアクリルアミド-ゼラチン複合ゲルの物性と構造の研究」、第 56 回高分子討論会、名古屋工業大学、2007/9/19-21
  - 15) 植草 貴行, 永野 修作, 関 隆広, 液晶性アゾベンゼン高分子ブラシのスメクチック相の配向と光応答, 2007 年日本液晶学会討論会, 東京工業大学大岡山, 2007/9/12-14
  - 16) 原 光生, 永野 修作, 川月 喜弘, 関 隆広, ゾルゲル法にて固定したクロモニック液晶相の光配向制御, 2007 年日本液晶学会討論会, 東京工業大学大岡山, 2007/9/12-14
  - 17) 森川 雄市, 近藤 剛司, 永野 修作, 関 隆広, 液晶性アゾベンゼンブロック子ポリマーにおけるポリスチレンシリンダー構造の光配向制御, 2007 年日本液晶学会討論会, 東京工業大学大岡山, 2007/9/12-14
  - 18) 関 隆広, フォトクロミズムと新機能, 第 56 回高分子討論会, 名古屋工業大学, 2007/9/19-21
  - 19) 原 光生, 川月 喜弘, 永野 修作, 関 隆広, ゾルゲル法にて固定したクロモニック液晶相の光配向制御, 第 56 回高分子討論会, 名古屋工業大学, 2007/9/19-21
  - 20) 近藤 剛司, 永野 修作, 関 隆広, アゾベンゼン部位を有するブロック共重合体単分子膜の光誘起形態変化, 第 56 回高分子討論会, 名古屋工業大学, 2007/9/19-21
  - 21) 永野 修作, 関 隆広, 植草 貴行, 光応答性液晶高分子ブラシのスメクチック相の配向と光応答, 第 56 回高分子討論会, 名古屋工業大学, 2007/9/19-21
  - 22) 永野 修作, 関 隆広, 谷口 大介, ブロックコポリマー単分子膜のナノパターン形成と高分子表面加工への応用, 第 56 回高分子討論会, 名古屋工業大学, 2007/9/19-21
  - 23) 児玉 誠一郎, 永野 修作, 関 隆広, 戸田 章雄, 疎水性共役高分子の単分子膜を用いた分子組織膜の構築, 第 56 回高分子討論会, 名古屋工業大学, 2007/9/19-21
  - 24) 永野 修作, 関 隆広, 谷口 直樹, アゾベンゼン分子層を持つハイドロゲル表面の構築と光機能, 第 56 回高分子討論会, 名古屋工業大学, 2007/9/19-21
  - 25) 衣松 徹哉, 永野 修作, 関 隆広, 低分子化合物の共展開によるブロックコポリマー表面逆ミセルの発現, 第 56 回高分子討論会, 名古屋工業大学, 2007/9/19-21
  - 26) 片岡利介、「温度応答性ポリロタキサンのゾルゲル転移」、第 7 回関東ソフトマター研究会、東京大学柏キャンパス、2007/11/10
  - 27) 眞弓皓一・酒井康博・伊藤耕三・大坂昇・遠藤仁・柴山充弘、「コントラスト変調中性子小角散乱による環動ゲルの精密構造解析」、第 19 回高分子ゲル研究討論会、東京大学山上会館、2008/1/16-17

(国際)

なし

- ③ ポスター発表(国内会議 201 件、国際会議 40 件)  
平成 14 年度ポスター(国内会議 0 件、国際会議 0 件)

(国内)

なし

(国際)

なし

平成 15 年度ポスター(国内会議 10 件、国際会議 0 件)

(国内)

- 1) 荒木 潤、伊藤耕三、「TEMPO酸化による高含水性トポロジカルゲルの調製」、第52回高分子学会年次大会(名古屋国際会議場, 5/28-30, 2003)
- 2) 萱嶋堅太郎、片岡利介、奥村泰志、伊藤耕三、「トポロジカルゲルの体積相転移」、第52回高分子学会年次大会(名古屋国際会議場, 5/28-30, 2003)
- 3) 片岡利介、趙 長明、奥村泰志、伊藤耕三、「トポロジカルゲルの粘弾性特性」、第52回高分子学会年次大会(名古屋国際会議場, 5/28-30, 2003)
- 4) 奥村泰志、伊藤耕三、「トポロジカルゲルの非線形弾性理論」、第52回高分子学会年次大会(名古屋国際会議場, 5/28-30, 2003)
- 5) 新聞 聡, 中川 勝, 石曾根 隆, 関 隆広; “アゾベンゼンを側鎖に有するブロック共重合体を用いた水面展開膜の相分離構造解析”, 第52回高分子学会年次大会(名古屋国際会議場, 5/28-30, 2003)
- 6) 小林 徹, 関 隆広; “ジアセチレン部位を有した非対称尿素型アゾベンゼン誘導体” 第52回高分子学会年次大会(名古屋国際会議場, 5/28-30, 2003)
- 7) 片岡利介、奥村泰志、伊藤耕三; 「トポロジカルゲルの粘弾性と動的制御」、第52回高分子討論会(山口大学, 9/24-26, 2003).
- 8) 趙 長明、増井直樹、土門祐介、奥村泰志、伊藤耕三、岡部哲士、柴山充弘; 「ポリロタキサンの準弾性光散乱」、第52回高分子討論会(山口大学, 9/24-26, 2003).
- 9) 荒木 潤、趙 長明、伊藤耕三; 「水溶性ポリロタキサンと種々の水系架橋剤を用いたトポロジカルゲル調製の試み」、第52回高分子討論会(山口大学, 9/24-26, 2003).
- 10) 笠原瑠美子、奥村泰志、萱嶋堅太郎、伊藤耕三; 「トポロジカルゲルの膨潤・収縮特性」、第52回高分子討論会(山口大学, 9/24-26, 2003).

(国際)

なし

平成 16 年度ポスター(国内会議 30 件、国際会議 0 件)

(国内)

- 1) 趙長明、木戸脇匡俊、片岡利介、伊藤耕三、“環動ゲルの熱力学特性”、第53回高分子学会年次大会、神戸国際会議場(2004/5/25~27)
- 2) 奥村泰志、酒井康博、伊藤耕三、“環動ゲルの AFM 単分子操作と滑車効果”、第53回高分子学会年次大会、神戸国際会議場(2004/5/25~27)
- 3) 笠原瑠美子、萱嶋堅太郎、雨宮慶幸、奥村泰志、伊藤耕三、“環動ゲルの膨潤・収縮特性”、第53回高分子学会年次大会、神戸国際会議場(2004/5/25~27)
- 4) 萱嶋 堅太郎、篠原 佑也、竹内 英司、雨宮 慶幸、奥村 泰志、伊藤 耕三、“X線小角散乱による環動ゲルの構造解析と滑車効果の制御”、第53回高分子学会年次大会、神戸国際会議場(2004/5/25~27)
- 5) 荒木 潤、伊藤耕三、“イオン性環動ゲルの調製”、第53回高分子学会年次大会、神戸国際会議場(2004/5/25~27)
- 6) 増井直樹、趙 長明、奥村泰志、伊藤耕三、“環動ゲル中での粒子拡散”、第53回高分子学会年次大会、神戸国際会議場(2004/5/25~27)
- 7) 片岡利介、奥村泰志、伊藤耕三、“環動ゲルの力学特性”、第53回高分子学会年次大会、神戸国際会議場(2004/5/25~27)
- 8) 浅井 大、是津信行、永野修作、関 隆広、“光誘起物質移動を用いた異方性金属微粒子のマニピレーション” 第53回高分子学会年次大会、神戸国際会議場、



- (2004/5/25~27)
- 9) 小島智之, 穂積 篤, 永野修作, 関 隆広, “クラックフリーなメソポーラスシリカ薄膜の作製” 第 53 回高分子学会年次大会, 神戸国際会議場 (2004/5/25~27)
  - 10) 福本晴彦, 永野修作, 川月喜弘, 関 隆広 “光架橋性ポリマーによるメソポーラスシリカ薄膜の光配向制御及び光パターンニング” 第 53 回高分子学会年次大会, 神戸国際会議場(2004/5/25~27)
  - 11) 永野修作, 関 隆広, “液晶分子を利用した疎水性  $\pi$  共役系高分子の単分子膜形成” 第 53 回高分子学会年次大会, 神戸国際会議場 (2004/5/25~27)
  - 12) 小笠原利信, 是津信行, 永野修作, 関 隆広, “干渉光学的アプローチによる高感度光誘起表面レリーフ形成機構の解明” 第 53 回高分子学会年次大会, 神戸国際会議場 (2004/5/25~27)
  - 13) 門田総平, 永野修作, 関 隆広 “アゾベンゼンを有する ABA トリブロックコポリマーの合成とその単分子膜形成と形態観察” 第 53 回高分子学会年次大会, 神戸国際会議場 (2004/5/25~27)
  - 14) 大沼友希, 永野修作, 関 隆広 “アゾベンゼンを有するカルボン酸とブロック共重合体の混合水面展開膜” 第 53 回高分子学会年次大会, 神戸国際会議場 (2004/5/25~27)
  - 15) 坂井大雅, 小林 徹, 永野修作, 関 隆広 “エチレンオキシド鎖を尿素基に有するアゾベンゼン誘導体の合成と異性化” 第 53 回高分子学会年次大会, 神戸国際会議場 (2004/5/25~27)
  - 16) 岩田孝文, 永野修作, 関 隆広, “ポリジメチルシロキサンをもつ光機能性ブロック共重合体の合成とその単分子膜” 第 53 回高分子学会年次大会, 神戸国際会議場 (2004/5/25~27)
  - 17) 渡辺一史, 永野修作, 関 隆広, 彌田智一, “LB 法による含アゾベンゼン両親媒性ブロック共重合体の 2 次元相分離構造” 第 53 回高分子学会年次大会, 神戸国際会議場 (2004/5/25~27)
  - 18) 萱嶋堅太郎, 篠原佑也, 雨宮慶幸, 奥村泰志, 伊藤耕三, “X線小角散乱による環動ゲルの構造解析と滑車効果のダイナミクス”, 第 5 3 回高分子討論会、北海道大学、(2004/9/14-16, 2004)
  - 19) 増井直樹, 趙 長明, 奥村泰志, 伊藤耕三, 柴山充弘, “環動ゲルのメッシュサイズに関する研究”、第 5 3 回高分子討論会、北海道大学、(2004/9/14-16, 2004)
  - 20) 酒井康博, 男谷唯宏, 奥村泰志, 伊藤耕三, “伸長した環動ゲルの AFM による構造不均一性解析”、第 5 3 回高分子討論会、北海道大学、(2004/9/14-16, 2004)
  - 21) 男谷唯宏, 酒井康博, 奥村泰志, 伊藤耕三, “AFM による環動ゲルの単分子伸長測定”、第 5 3 回高分子討論会、北海道大学、(2004/9/14-16, 2004)
  - 22) 片岡利介, 中寫隆夫, 木戸脇匡俊, 趙 長明, 萱嶋堅太郎, 伊藤耕三, “修飾ポリロタキサンの構造と温度特性”、第 5 3 回高分子討論会、北海道大学、(2004/9/14-16, 2004)
  - 23) 荒木 潤, 伊藤耕三, “イオン性環動ゲルの電気応答”、第 5 3 回高分子討論会、北海道大学、(2004/9/14-16, 2004)
  - 24) 趙 長明, 木戸脇匡俊, 片岡利介, 中寫隆夫, 伊藤耕三, “温度応答環動ゲルの力学特性”、第 5 3 回高分子討論会、北海道大学、(2004/9/14-16, 2004)
  - 25) 笠原瑠美子・萱嶋堅太郎、雨宮慶幸、奥村泰志、伊藤耕三, “微小環動ゲルの膨潤・収縮特性とダイナミクス”、第 5 3 回高分子討論会、北海道大学、(2004/9/14-16, 2004)
  - 26) 永野修作, 関 隆広, 液晶分子を利用した疎水性共役高分子の単分子膜形成とコンフォメーション第 5 3 回高分子討論会, 北海道大学 (2004/9/15~17)
  - 27) 岩田孝文、永野修作、関 隆広ポリシロキサンを有する光機能性ブロック共重合体の単分子膜第 5 3 回高分子討論会, 北海道大学 (2004/9/15~17)
  - 28) 小島智之、穂積 篤、永野修作、関 隆広、「真空紫外光によるメソポーラスシリカ薄膜のフォトパターンニング」、第 5 3 回高分子討論会, 北海道大学 (2004/9/15~17)

- 29) 浅井 大、是津信行、永野修作、関 隆広、「光誘起・物質移動を利用した金属ナノロッドのマニピュレーション」、第 53 回高分子討論会、北海道大学 (2004/9/15~17)
- 30) 佐藤 守、永野修作、関 隆広、「ハイドロゲル表面へのアゾベンゼンの導入とその光応答機能」、第 53 回高分子討論会、北海道大学 (2004/9/15~17)

(国際)

なし

平成 17 年度ポスター(国内会議 31 件、国際会議 0 件)

(国内)

- 1) 中嶋隆夫、木戸脇匡俊、趙 長明、荒木 潤、下村武史、伊藤耕三、“環動ゲルの液晶への展開”、第 54 回高分子学会年次大会 (横浜)、2005 年 5 月 25-27 日
- 2) 木戸脇匡俊、趙 長明、片岡利介、中嶋隆夫、長尾洋平、伊藤耕三、“温度応答型環動ゲルの調製と特性”、第 54 回高分子学会年次大会 (横浜)、2005 年 5 月 25-27 日
- 3) 笠原瑠美子、萱嶋堅太郎、雨宮慶幸、奥村泰志、伊藤耕三、“環動ゲルの膨潤・収縮特性とキネティクス”、第 54 回高分子学会年次大会 (横浜)、2005 年 5 月 25-27 日
- 4) 男谷唯宏、酒井康博、奥村泰志、伊藤耕三、“AFM を用いた環動ゲル伸長測定”、第 54 回高分子学会年次大会 (横浜)、2005 年 5 月 25-27 日
- 5) 岡村康之、永野修作、関 隆広、“非環状ジエンメタセシス重合による新規アゾベンゼン高分子液晶の合成および光応答”、第 54 回高分子学会年次大会 (横浜)、2005 年 5 月 25-27 日
- 6) 坂井大雅、永野修作、木戸脇匡俊、伊藤耕三、関 隆広、“アゾベンゼンを滑車部位に導入した環動ゲルの構築と光応答”、第 54 回高分子学会年次大会 (横浜)、2005 年 5 月 25-27 日
- 7) 諫山 純、小笠原利信、永野修作、関 隆広、“アルキル鎖を持つモノマーと共重合したアゾベンゼン液晶高分子における光誘起物質移動”、第 54 回高分子学会年次大会 (横浜)、2005 年 5 月 25-27 日
- 8) 植草貴行、永野修作、関 隆広、“気水界面における両親媒性ブロック共重合体の温度に伴う凝集挙動変化”、第 54 回高分子学会年次大会 (横浜)、2005 年 5 月 25-27 日
- 9) 門田総平、青木健二、永野修作、関 隆広、“アゾベンゼンを有する ABA トリブロックコポリマー単分子膜のナノ相分離構造”、第 54 回高分子学会年次大会 (横浜)、2005 年 5 月 25-27 日
- 10) 福本晴彦、永野修作、関 隆広、“メソポーラスシリカ薄膜細孔内へのモノマー導入とその光重合”、第 54 回高分子学会年次大会 (横浜)、2005 年 5 月 25-27 日
- 11) 植田章之、竹岡敬和、関 隆広、“ゲル表面上に特定のイオン基を導入する手法の構築”、第 54 回高分子学会年次大会 (横浜)、2005 年 5 月 25-27 日
- 12) 篠原修一、竹岡敬和、吉田 亮・永野修作・関 隆広、“BZ 反応に伴うゲルの物理振動現象の光照射に対する刺激応答性”、第 54 回高分子学会年次大会 (横浜)、2005 年 5 月 25-27 日
- 13) 上野和英、松原一喜、竹岡敬和、渡邊正義、“電場応答性構造色ゲルの光学特性”、第 54 回高分子学会年次大会 (横浜)、2005 年 5 月 25-27 日
- 14) 狩野武志、“散乱法で探る環動ゲルの滑車効果”、第 6 回関東ソフトマター研究会 (東京)、2005 年 8 月 23 日
- 15) 荒木 潤、“ポリロタキサン誘導体および機能性環動ゲルの調整”、第 6 回関東ソフトマター研究会 (東京)、2005 年 8 月 23 日
- 16) 片岡利介、“温度応答性ポリロタキサンの局所構造形成について”、第 6 回関東ソフトマター研究会 (東京)、2005 年 8 月 23 日
- 17) 男谷唯宏、“AFM を用いた環動ゲルの表面力学特性に関する研究”、第 6 回関東ソフトマター研究会 (東京)、2005 年 8 月 23 日

- 18) 岡本侑也、“可動側鎖を持つポリロタキサンの合成と物性測定”、第6回関東ソフトマター研究会(東京)、2005年8月23日
- 19) 酒井康博、“AFMによる環動ゲルの伸長誘起構造の観察”、第6回関東ソフトマター研究会(東京)、2005年8月23日
- 20) 中島隆夫、“液晶性環動ゲル”、第6回関東ソフトマター研究会(東京)、2005年8月23日
- 21) 岡本侑也、片岡利介、酒井康博、木戸脇匡俊、伊藤耕三、“固定化されたポリロタキサンによる表面物性測定”、第54回高分子討論会(山形)、2005年9月20-22日
- 22) 片岡利介、木戸脇匡俊、趙長明、中島隆夫、岡本侑也、伊藤耕三、“疎水性ポリロタキサン溶液の熱的特性”、第54回高分子討論会(山形)、2005年9月20-22日
- 23) 中島隆夫、荒木潤、木戸脇匡俊、片岡利介、伊藤耕三、“環動ゲルの液晶への応用”、第54回高分子討論会(山形)、2005年9月20-22日
- 24) 木戸脇匡俊、趙長明、片岡利介、伊藤耕三、“環動ゲルの温度応答挙動”、第54回高分子討論会(山形)、2005年9月20-22日
- 25) 坂井大雅、永野修作、木戸脇匡俊、伊藤耕三、関隆広、アゾベンゼンをリング部位に導入した環動ゲルの構築と光応答挙動、第54回高分子討論会、山形大学小白川キャンパス、2005年9月20-22日
- 26) 青木健二、門田総平、岩田孝文、永野修作、関隆広、ポリシロキサンを有する光応答性ブロック共重合体単分子膜の光誘起形態変化、第54回高分子討論会、山形大学小白川キャンパス、2005年9月20-22日
- 27) 佐藤守、谷口直樹、坂井大雅、永野修作、関隆広、アゾベンゼンを表面修飾したハイドロゲルの光応答性と膨潤挙動、第54回高分子討論会、山形大学小白川キャンパス、2005年9月20-22日
- 28) 植草貴行、永野修作、関隆広、気水界面上での両親媒性ブロック共重合体の凝集挙動制御、第54回高分子討論会、山形大学小白川キャンパス、2005年9月20-22日
- 29) 松下祐、永野修作、関隆広、ブロックコポリマー/液晶ハイブリッド単分子膜の高秩序なナノパターン形成、第54回高分子討論会、山形大学小白川キャンパス、2005年9月20-22日
- 30) 岡村康之、永野修作、関隆広、非環状ジエンメタセシス重合による新規アゾベンゼン高分子液晶の合成と光応答、第54回高分子討論会、山形大学小白川キャンパス、2005年9月20-22日
- 31) 大沼友希、永野修作、関隆広、ブロック共重合体/低分子複合単分子膜の特異な表面モルフォロジー、第54回高分子討論会、山形大学小白川キャンパス、2005年9月20-22日

(国際)  
なし

平成18年度ポスター(国内会議78件、国際会議36件)

(国内)

- 1) 市原秀紀・下村武史・藤森正成・平家誠嗣・橋詰富博・伊藤耕三、“Template Wetting法による有機導電性分子のチューブ化と導電率測定”、第55回高分子学会年次大会、(名古屋国際会議場)2006/5/24-26
- 2) 猪野又葵・下村武史・平家誠嗣・藤森正成・橋詰富博・伊藤耕三、“DNA二重らせんの構造多様性と分子内電気伝導の関係”、第55回高分子学会年次大会、(名古屋国際会議場)2006/5/24-26
- 3) 男谷唯宏・酒井康博・奥村泰志・伊藤耕三、“環動ゲル表面における張力の均一化現象の測定”、第55回高分子学会年次大会、(名古屋国際会議場)2006/5/24-26
- 4) 荒木潤・片岡利介・勝山直也・寺本彰・伊藤耕三・阿部康次、“繊維を初めて

- する高分子成型品へのポリロタキサンの応用”、第 55 回高分子学会年次大会、(名古屋国際会議場) 2006/5/24-26
- 5) 片岡利介・木戸脇匡俊・趙 長明・伊藤耕三、“温度応答性ポリロタキサンのゾルゲル転移”、第 55 回高分子学会年次大会、(名古屋国際会議場) 2006/5/24-26
  - 6) 狩野武志・片岡利介・奥村泰志・柴山充弘・伊藤耕三、“一軸延伸下における環動ゲルの不均一性変化”、第 55 回高分子学会年次大会、(名古屋国際会議場) 2006/5/24-26
  - 7) 飯田恭宏・酒井康博・伊藤耕三・中村 徹・下村武史、“金属基板上におけるポリアルキルチオフェンの開環反応”、第 55 回高分子学会年次大会、(名古屋国際会議場) 2006/5/24-26
  - 8) 岡本侑也・片岡利之・木戸脇匡俊・伊藤耕三、“ジブロックコポリマーグラフトポリロタキサンの合成とその物性測定”、第 55 回高分子学会年次大会、(名古屋国際会議場) 2006/5/24-26
  - 9) 渡口 要・片岡利介・岡本侑也・酒井康博・伊藤耕三、“可動櫛型高分子における側鎖挙動の平均場理論”、第 55 回高分子学会年次大会、(名古屋国際会議場) 2006/5/24-26
  - 10) 木戸脇匡俊・ルスリム クリスティアン・趙 長明・片岡利介・伊藤耕三、“環動ゲルの光架橋による調製”、第 55 回高分子学会年次大会、(名古屋国際会議場) 2006/5/24-26
  - 11) 木戸脇匡俊・中嶋隆夫・荒木 潤・片岡利介・ルスリム クリスティアン・趙 長明・伊藤耕三、“環動性側鎖を有する液晶ゲルの調製”、第 55 回高分子学会年次大会、(名古屋国際会議場) 2006/5/24-26
  - 12) 山越静人・酒井康博・伊藤耕三・原 佑也・雨宮慶幸・金山直樹・宝田 徹・前田瑞夫、“DNA 担持金コロイドの凝集構造”、第 55 回高分子学会年次大会、(名古屋国際会議場) 2006/5/24-26
  - 13) 青木健二・門田総平・岩田孝文・永野修作・関隆広、“アゾベンゼンを有する光応答性 ABA トリブロック共重合体単分子膜の光誘起形態変化”、第 55 回高分子学会年次大会、(名古屋国際会議場) 2006/5/24-26
  - 14) 原 光生・福本晴彦・溝下倫大・永野修作・関 隆広、“リオトロピック液晶とシリカからなる有機/無機ハイブリッド薄膜の機能化発現”、第 55 回高分子学会年次大会、(名古屋国際会議場) 2006/5/24-26
  - 15) 近藤剛司・永野修作・関 隆広、“ポリジメチルシロキサンとポリ(4-ビニルピリジン)からなるブロック共重合体の合成と単分子膜挙動”、第 55 回高分子学会年次大会、(名古屋国際会議場) 2006/5/24-26
  - 16) 村山治美・永野修作・伊藤耕三・竹岡敬和・関 隆広、“構造色を示すポリロタキサンゲルの膨潤挙動, 第 55 回高分子学会年次大会”、第 55 回高分子学会年次大会、(名古屋国際会議場) 2006/5/24-26
  - 17) 植田章之・竹岡敬和・関 隆広、“表面インプリント法による NIPA ゲル表面のパターンニング, 第 55 回高分子学会年次大会”、第 55 回高分子学会年次大会、(名古屋国際会議場) 2006/5/24-26
  - 18) 児玉誠一郎・永野修作・関 隆広、“疎水性ポリチオフェン単分子膜と基板界面近傍の構造評価”、第 55 回高分子学会年次大会、(名古屋国際会議場) 2006/5/24-26
  - 19) 谷口直樹・佐藤 守・永野修作・関 隆広、“ハイドロゲル表面へのアゾベンゼン分子層の修飾と光パターンニング”、第 55 回高分子学会年次大会、(名古屋国際会議場) 2006/5/24-26
  - 20) 早田祐貴・永野修作・竹岡敬和・関 隆広、“アゾベンゼン液晶高分子ゲルと透過吸収スペクトル評価”、第 55 回高分子学会年次大会、(名古屋国際会議場) 2006/5/24-26
  - 21) 森川雄市・永野修作・彌田智一・関 隆広、“基板のぬれ性の違いを利用したブロック共重合体マイクロ相分離配向制御”、第 55 回高分子学会年次大会、(名古屋国際会議

- 場) 2006/5/24-26
- 22) 諫山 純・小笠原利信・永野修作・関 隆広、“アゾベンゼン液晶高分子における光誘起物質移動とその移動機構の検討”、第 55 回高分子学会年次大会、(名古屋国際会議場) 2006/5/24-26
  - 23) 本多正樹・竹岡敬和・関 隆広・片岡一則、“インバースオパール構造を鋳型としたグルコース感応ゲルによる分子認識”、第 55 回高分子学会年次大会、(名古屋国際会議場) 2006/5/24-26
  - 24) 植草貴行・永野修作・関 隆広、“アゾベンゼンを有する高分子ブラシのゲル表面への導入”、第 55 回高分子学会年次大会、(名古屋国際会議場) 2006/5/24-26
  - 25) 小笠原利信・諫山 純・是津信行・永野修作・関 隆広、“水素結合性超分子アゾベンゼンポリマーの液晶性と光誘起物質移動”、第 55 回高分子学会年次大会、(名古屋国際会議場) 2006/5/24-26
  - 26) 松下 祐・永野修作・関 隆広、“ブロックコポリマー/液晶分子ハイブリッド単分子膜による高秩序なナノパターンとその形成過程”、第 55 回高分子学会年次大会、(名古屋国際会議場) 2006/5/24-26
  - 27) 酒井崇匡・竹岡敬和・関 隆広・吉田 亮、“自励振動ゲル微粒子の基盤上への配列による機能性表面の構築”、第 55 回高分子学会年次大会、(名古屋国際会議場) 2006/5/24-26
  - 28) 市原秀紀、下村武史、藤森正成、平家誠嗣、橋詰富博、伊藤耕三、“Template Wetting 法による有機導電性分子のチューブ化と導電率測定”、第 55 回高分子学会討論会(富山大学) 2006/9/20-22
  - 29) 猪野又 葵、下村武史、橋詰富博、伊藤耕三、“DNA の基板表面上における構造と電気特性”、第 55 回高分子学会討論会(富山大学) 2006/9/20-22
  - 30) 飯田恭宏、酒井康博、伊藤耕三、中村 徹、下村武史、“DNA の基板表面上における構造と電気特性”、第 55 回高分子学会討論会(富山大学) 2006/9/20-22
  - 31) 市原秀紀、下村武史、平家誠嗣、藤森正成、橋詰富博、伊藤耕三、“陽極酸化アルミナ中で形成した有機分子ナノチューブの電気物性測定”、第 55 回高分子学会討論会(富山大学) 2006/9/20-22
  - 32) 森下英郎、布施清人、下村武史、藤越千明、竹内正之、新海征治、伊藤耕三、“配列制御されたカーボンナノチューブの導電率測定”、第 55 回高分子学会討論会(富山大学) 2006/9/20-22
  - 33) 柴山知大、神谷昌子、酒井康博、篠原佑也、雨宮慶幸、伊藤耕三、清水敏美、“糖脂質ナノチューブの形成過程の解明”、第 55 回高分子学会討論会(富山大学) 2006/9/20-22
  - 34) 岡本侑也、片岡利介、木戸脇匡俊、伊藤耕三、“スライディンググラフトコポリマーの合成とその物性測定”、第 55 回高分子学会討論会(富山大学) 2006/9/20-22
  - 35) 久米哲也、奥村泰志、酒井康博、伊藤耕三、“磁性粒子を導入した環動ゲルの物性”、第 55 回高分子学会討論会(富山大学) 2006/9/20-22
  - 36) 山越静人、酒井康博、篠原裕也、雨宮慶幸、金山直樹、宝田 徹、前田瑞夫、伊藤耕三、“DNA 修飾金コロイドの凝集挙動”、第 55 回高分子学会討論会(富山大学) 2006/9/20-22
  - 37) 郭 彦麗、須田淳子、趙 長明、酒井康博、伊藤耕三、“環動ゲル中の物質拡散に関する研究”、第 55 回高分子学会討論会(富山大学) 2006/9/20-22
  - 38) 柴山充弘、“動的な光散乱から見たゲルの普遍性と個別性”、第 55 回高分子討論会、(富山大学) 2006/9/20-22.
  - 39) 児玉誠一郎、永野修作、関 隆広、“液晶分子にアシストされたポリアルキルチオフェン単分子膜の構造評価”、日本液晶学会サマースクール SS06 (熱海大月ホテル) 2006/7/13-15
  - 40) 諫山 純、小笠原利信、永野修作、関 隆広、“アゾベンゼン高分子における液晶相

- 転移を利用した光誘発物質移動”、日本液晶学会サマースクール SS06 (熱海大月ホテル) 2006/7/13-15
- 41) 三井 俊、小笠原利信、永野修作、関 隆広、“水素結合性超分子アゾベンゼン高分子の液晶性と光誘起物質移動”、日本液晶学会サマースクール SS06 (熱海大月ホテル) 2006/7/13-15
  - 42) 植草貴行、永野修作、関 隆広、“ゲル表面からの光応答性液晶高分子のグラフト重合”、第 10 回液晶化学研究会シンポジウム (東京大学本郷キャンパス 山上会館) 2006/7/16
  - 43) 原 光生、溝下倫大、永野修作、関 隆広、“クロモニック液晶の自己集合構造の固定化とその配向制御”、第 10 回液晶化学研究会シンポジウム (東京大学本郷キャンパス 山上会館) 2006/7/16
  - 44) 谷口直樹、永野修作、関 隆広、“ハイドロゲル表面へのアゾベンゼン分子層の修飾と光パターンニング”、第 10 回液晶化学研究会シンポジウム (東京大学本郷キャンパス 山上会館) 2006/7/16
  - 45) 近藤剛司、永野修作、関 隆広、“ポリジメチルシロキサンとポリ(4-ビニルピリジン)からなるブロック共重合体の合成と単分子膜挙動”、第 10 回液晶化学研究会シンポジウム (東京大学本郷キャンパス 山上会館) 2006/7/16
  - 46) 諫山 純、小笠原利信、永野修作、関 隆広、“アルキル鎖モノマーと共重合した液晶性アゾベンゼン高分子における光誘発物質移動”、オルガテクノ 2006 (パシフィコ横浜) 2006/7/25-26
  - 47) 原 光生、溝下倫大、永野修作、関 隆広、“液晶性色素/シリカハイブリッド薄膜における色素会合体の配向制御”、オルガテクノ 2006 (パシフィコ横浜) 2006/7/25-26
  - 48) 早田祐貴、永野修作、竹岡敬和、関 隆広、“アゾベンゼン液晶ゲルの液晶溶媒中におけるフォトメカニカル効果” (虹彩賞受賞)、2006 年日本液晶学会討論会 (秋田大学) 2006/9/13-15
  - 49) 原 光生、溝下倫大、永野修作、関 隆広、“ゾルゲル法を用いたリオトロピック液晶/シリカハイブリッド薄膜の作製と液晶構造の配向制御”、2006 年日本液晶学会討論会 (秋田大学) 2006/9/13-15
  - 50) 諫山 純、小笠原利信、永野修作、関 隆広、“液晶性アゾベンゼンポリマーにおける光誘発物質移動とその移動機構”、2006 年日本液晶学会討論会 (秋田大学) 2006/9/13-15
  - 51) 早田祐貴、永野修作、竹岡敬和、関 隆広、“低分子溶媒中における光応答性液晶ゲルのフォトメカニカル効果”、第 55 回高分子学会討論会 (富山大学) 2006/9/20-22
  - 52) 篠原佑也、雨宮慶幸、岸本浩通、村岡清繁、溝口哲朗、井上勝晶、鈴木芳生、竹内晃久、上杉健太郎、八木直人、“二次元極小角X線散乱法を用いた延伸ゴム中でのカーボンブラック凝集構造解析”、第 55 回高分子学会討論会 (富山大学) 2006/9/20-22
  - 53) 高見沢忠、篠原佑也、上野聡、中嶋光敏、小林功、雨宮慶幸、“X線散乱法によるエマルション中における n-ヘキサデカンの結晶化の解析”、第 55 回高分子学会討論会 (富山大学) 2006/9/20-22
  - 54) 荒木 潤、伊藤耕三、「ポリロタキサン新規溶媒系の探索と応用」、第 8 回リング・チューブ超分子研究会シンポジウム、東京大学山上会館、2006 年 11 月 6~7 日
  - 55) 森川雄市・近藤剛司・永野修作・関 隆広、「液晶性ジブロックコポリマー薄膜での階層構造がメソゲンの配向へもたらす光メモリー効果」、第 17 回日本 MRS 学術シンポジウム、日本大学駿河台キャンパス 2006/12/9-10
  - 56) 遠藤 仁、宮崎 翔、柴山充弘、原口和敏、「コントラスト変調中性子小角散乱法によるナノコンポジットゲルの構造解」、日本中性子科学会第 6 回年会、茨城県立県民文化センター (水戸)、2006/12/5-6
  - 57) 大坂 昇、岡部哲士、狩野武志、柴山充弘、笹井 彩、青島貞人、「小角中性子散乱を用いた両親媒性ブロックコポリマー水溶液の圧力誘起相分離の研究」、日本中性子科



- 学会第 6 回年会、茨城県立県民文化センター（水戸）、2006/12/5-6
- 58) 鈴木拓也、一階文良、柴山充弘、「紫外線重合法を用いた荷電基配置の異なる弱荷電性高分子ゲルに関する微視的構造の pH 依存性」、日本中性子科学会第 6 回年会、茨城県立県民文化センター（水戸）、2006/12/5-6
  - 59) 宮崎 翔、遠藤 仁、狩野武志、原口和敏、柴山充弘、「コントラスト変調法を用いたナノコンポジット型ヒドロゲルのゲル化過程の解析」、日本中性子科学会第 6 回年会、茨城県立県民文化センター（水戸）、2006/12/5-6
  - 60) 松永拓郎、宮崎 翔、久米卓志、川田裕三、佐野友彦、大坂 昇、岡部哲士、遠藤 仁、柴山充弘、「SANS-U による Rheo-SANS: 小角中性子散乱とレオロジーの同時測定」、日本中性子科学会第 6 回年会、茨城県立県民文化センター（水戸）、2006/12/5-6
  - 61) 柴山充弘、狩野武志、池田裕子、安田和敬、こうじや信三、「中性子小角散乱による天然ゴムの不均質性評価」、日本中性子科学会第 6 回年会、茨城県立県民文化センター（水戸）、2006/12/5-6
  - 62) 山田悟史、長尾道弘、川端庸平、武田隆義、瀬戸秀紀、遠藤 仁、大坂 昇、柴山充弘、吉沢英樹、「中性子スピンエコー分光器 iNSE の検出器大面積化」、日本中性子科学会第 6 回年会、茨城県立県民文化センター（水戸）、2006/12/5-6
  - 63) 山田悟史、鳥飼直也、岡部哲士、大坂 昇、柴山充弘、「長鎖リン脂質/短鎖リン脂質混合系における単層膜ベシクルの形成メカニズム」、日本中性子科学会第 6 回年会、茨城県立県民文化センター（水戸）、2006/12/5-6
  - 64) 木下真玲央・（東大院工）酒井崇匡、竹岡敬和・関 隆広・吉田 亮、自励振動ゲルの集積化/架橋構造制御による新規アクチュエータの創成、高分子ゲル研究討論会、東京大学山上会館 2007/1/17-18
  - 65) 本多正樹・竹岡敬和・関 隆広・片岡一則、インバースオパール構造内に取り込まれたグルコース感応ゲルによる光学的応答性評価、高分子ゲル研究討論会、東京大学山上会館 2007/1/17-18
  - 66) 谷口直樹・永野修作・関 隆広、ハイドロゲル表面へのアゾベンゼン分子層の導入と光機能、高分子ゲル研究討論会、東京大学山上会館 2007/1/17-18
  - 67) 原 光生・溝下倫大・永野修作・関 隆広、ゾルゲル法にて固定化したリオトロピック液晶性色素構造体の光配向制御、2007 年富士裾野 21 世紀フォーラム、帝人研修所、2007/2/2-3
  - 68) 児玉誠一郎・永野修作・関 隆広、疎水性ポリチオフェン単分子膜およびその累積膜の構造評価、2007 年富士裾野 21 世紀フォーラム、帝人研修所、2007/2/2-3
  - 69) 大坂 昇、柴山充弘、「感熱応答性 NC ミクロゲルの試みとその物性」、第 18 回高分子ゲル研究討論会、第 18 回高分子ゲル研究討論会、東京大学山上会館、2007 年 1 月 13-14 日
  - 70) 伊野本憲浩、遠藤 仁、長谷川麗、秋吉一成、柴山充弘、「分子シャペロン機能を持つナノゲルの構造とダイナミクス」、第 18 回高分子ゲル研究討論会、第 18 回高分子ゲル研究討論会、東京大学山上会館、2007 年 1 月 13-14 日
  - 71) 松永拓郎、岡部哲士、柴山充弘、「光学活性ゲルのゲル化機構」、第 18 回高分子ゲル研究討論会、第 18 回高分子ゲル研究討論会、東京大学山上会館、2007 年 1 月 13-14 日
  - 72) 篠原佑也、岸本浩通、井上勝晶、鈴木芳生、竹内晃久、上杉健太郎、八木直人、雨宮慶幸、「時分割二次元極小角・小角散乱法による大延伸下でのゴム中ファイラー凝集構造変形過程の研究」、第 20 回日本放射光学会年会、広島国際会議場、2007 年 1 月 12-14 日
  - 73) 西川尚志、篠原佑也、岸本浩通、前島健人、雨宮慶幸、「カーボンブラック充填ゴムに対する X 線光子相関法」、第 20 回日本放射光学会年会、広島国際会議場、2007 年 1 月 12-14 日
  - 74) 前島健人、篠原佑也、西川尚志、岸本浩通、雨宮慶幸、「X 線光子相関法によるシリカ充填ゴムのダイナミクス」、第 20 回日本放射光学会年会、広島国際会議場、2007 年 1 月

12-14 日

- 75) 小島秀徳、篠原佑也、岸本浩通、雨宮慶幸、「反射率測定によるカーボン表面上でのポリマー分子の構造解析」、第 20 回日本放射光学会年会、広島国際会議場、2007 年 1 月 12-14 日
- 76) 神原一暁、瀬野修一郎、桜井孝至、笠原達也、山口 登、小島秀徳、篠原佑也、雨宮慶幸、「GI-SAXS とマイクロビーム SAXS/WAXS による高分子界面の観察」、第 20 回日本放射光学会年会、広島国際会議場、2007 年 1 月 12-14 日
- 77) 栗山 徹、上エ地義徳、秋津貴城、雨宮慶幸、「ユニバーサル X 線エリプソメーターを用いた光誘起錯体  $\text{Nd}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_3(\text{u-CN})\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の構造と機能の研究」、第 20 回日本放射光学会年会、広島国際会議場、2007 年 1 月 12-14 日
- 78) 上エ地義徳、栗山 徹、沖津康平、雨宮慶幸、「ストークスパラメータによる X 線デポラライザーの評価および X 線移相子におけるビームシフトの評価」、第 20 回日本放射光学会年会、広島国際会議場、2007 年 1 月 12-14 日

(国際)

- 1) Masatoshi Kidowaki, Christian Ruslim, Changming Zhao, Toshiyuki Kataoka, Kohzo Ito, "Preparation of Photo-Crosslinked Slide Ring Gels", XXIst IUPAC SYMPOSIUM ON PHOTOCHEMISTRY, (Kyoto) 2006/4/2-7.
- 2) Takahiro Iida, Tohru Nakamura, Yasuhiro Sakai, Kohzo Ito, "Organic Acid- and Light-Induced Chemical Reaction of Poly-3-Alkylthiophene on Metals", XXIst IUPAC SYMPOSIUM ON PHOTOCHEMISTRY, (Kyoto) 2006/4/2-7.
- 3) Jun Araki, Kohzo Ito, "Dissolution of PEG/CD Polyrotaxane in Various Solvent Systems", 11<sup>th</sup> International Symposium on Colloidal and Molecular Electro-Optics (ELOPT-2006), (Kyoto Univ.), 2006/5/22-25.
- 4) Yanli Guo, Hiroharu Yui, Hiroyuki Minamikawa, Shoko Kamiya, Mitsutoshi Masuda, Kohzo Ito, Toshimi Shimizu, "Effects of Pore Sizes of Extrusion Filters on Dimensions of Glycolipid Nanotubes", 11<sup>th</sup> International Symposium on Colloidal and Molecular Electro-Optics (ELOPT-2006), (Kyoto Univ.), 2006/5/22-25.
- 5) Toshiyuki Kataoka, Masatoshi Kidowaki, Changming Zhao, Kohzo Ito, "Morphology of Polyrotaxane in Water", 11<sup>th</sup> International Symposium on Colloidal and Molecular Electro-Optics (ELOPT-2006), (Kyoto Univ.), 2006/5/22-25.
- 6) Masatoshi Kidowaki, Takao Nakajima, Toshiyuki Kataoka, Christian Ruslim, Changming Zhao, Kohzo Ito, "Slide Ring Gel with Lyotropic Liquid Crystals", 11<sup>th</sup> International Symposium on Colloidal and Molecular Electro-Optics (ELOPT-2006), (Kyoto Univ.), 2006/5/22-25.
- 7) Yasushi Okumura, Yuya Shinohara, Kentaro Kayashima, Yoshiyuki Amemiya, Kohzo Ito, "Structural Analysis of the Slide-Ring Gel by SAXS", 11<sup>th</sup> International Symposium on Colloidal and Molecular Electro-Optics (ELOPT-2006), (Kyoto Univ.), 2006/5/22-25.
- 8) Yasuhiro Sakai, Yasushi Okumura, Kohzo Ito, "AFM Study on Surface Structures of Slide-Ring Gels", 11<sup>th</sup> International Symposium on Colloidal and Molecular Electro-Optics (ELOPT-2006), (Kyoto Univ.), 2006/5/22-25.
- 9) Y. Morikawa, S. Nagano, K. Watanabe, K. Kamata, T. Iyoda, T. Seki, "Micro-patterning of Alignment of Microphase Separation in Liquid Crystalline Diblock Copolymer Film Corrugated via Photoinduced Mass Transfer", International Microsymposium on "Hierarchical Order Created by Competing Interactions in Polymers: Structures and Dynamics", (Nagoya Univ.) 2006/5/27.
- 10) K. Aoki, T. Iwata, S. Kadota, S. Nagano, T. Seki, "Photocontrol of Microphase Separation in Monolayers of Block copolymer bearing Azobenzene Side Chain", International Microsymposium on "Hierarchical Order Created by Competing Interactions in Polymers: Structures and Dynamics", (Nagoya Univ.) 2006/5/27.
- 11) J. Isayama, T. Ogasawara, S. Nagano, T. Seki, "Phototriggered Surface Relief Formation in Liquid Crystalline Azobenzene Copolymers with Alkyl Chain", International Microsymposium on "Hierarchical Order Created by Competing Interactions in Polymers:

- Structures and Dynamics", (Nagoya Univ.) 2006/5/27.
- 12) Takahiro Seki, Yuichi Morikawa, Sohei Kadota and Shusaku Nagano, "Photocontrol of microphase separation structure in block copolymer thin films", 7th International Symposium on Functional pi-Electron Systems (Grand Cube Osaka) 2006/5/15-20.
  - 13) T. Karino, M. Shibayama, Y. Okumura, and K. Ito, "Small Angle Neutron Scattering Study on Pulley Effect of Slide-ring Gel", XIII International Conference on Small-angle Scattering (SAS2006), Kyoto, July 9-13, 2006.
  - 14) Y. Shinohara, H. Kishimoto, Y. Suzuki, A. Takeuchi, K. Uesugi, N. Yagi, T. Mizoguchi, and Y. Amemiya, "Study of Filler Aggregate Structure in Stretched Rubber by 2D-USAXS-SAXS-WAXS", SAS2006, Kyoto International Conference Hall, Japan, 9-13 July, 2006.
  - 15) Y. Shinohara, S. Ueno, T. Takamizawa, I. Kobayashi, M. Nakajima, and Y. Amemiya, "Crystallization of n-Hexadecane in emulsion droplets", SAS2006, Kyoto International Conference Hall, Japan, 9-13 July, 2006.
  - 16) Y. Shinohara, K. Kayashima, Y. Okumura, K. Ito, and Y. Amemiya, "Structural change of slide-ring gel under elongation revealed by SAXS", SAS2006, Kyoto International Conference Hall, Japan, 9-13 July, 2006.
  - 17) T. Itou, Y. Kajiura, S. Watanabe, K. Nakamura, Y. Shinohara, and Y. Amemiya, "Structural analysis of wool and human hair single fibers by scanning microbeam SAXS", SAS2006, Kyoto International Conference Hall, Japan, 9-13 July, 2006.
  - 18) Y. Shinohara, H. Kishimoto, Y. Suzuki, A. Takeuchi, K. Uesugi, N. Yagi, T. Mizoguchi, and Y. Amemiya, "Structural Study of Filler Aggregation in Rubber by X-ray Scattering -2D USAXS-SAXS-WAXS and XPCS", Synchrotron Radiation in Polymer Science III, SPring-8, Japan, 5-8 July, 2006.
  - 19) Y. Shinohara, T. Takamizawa, S. Ueno, I. Kobayashi, M. Nakajima, and Y. Amemiya, "Crystallization of n-Hexadecane inside emulsion droplets studied by X-ray Scattering", AsCA'06/CrSJ, Epochal Tsukuba, Japan, 2006/11/21-23.
  - 20) Mitsuo Hara, Norihiro Mizoshita, Shusaku Nagano, Takahiro Seki, "Immobilization and in-plane alignment of columnar assemblies of lyotropic liquid crystals in liquid crystals/silica hybrid films", 2006 MRS Fall Meeting Boston, USA, 2006/11/27-12/1.
  - 21) Yukikazu Takeoka, Takahiro Seki, "Visualizing Molecular Information by Creating Optical Wavelength-Sized Periodically Ordered Structure in Hydrogel", 2006 MRS Fall Meeting Boston, USA, 2006/11/27-12/1.
  - 22) Akiyuki Ueda, Yukikazu Takeoka and Takahiro Seki, "Selective Surface Modification of Poly-(N-isopropylacrylamide) Gel by a Surface Imprinting Method", 2006 MRS Fall Meeting Boston, USA, 2006/11/27-12/1.
  - 23) Masaki Honda, Yukikazu Takeoka, Takahiro Seki, Kazunori Kataoka, "Preparation and Optical Properties of Ordered Arrays of Glucose-Responsive Submicrogel Particles Trapped in Inverse Opal", 2006 MRS Fall Meeting Boston, USA, 2006/11/27-12/1.
  - 24) S. Okabe, K. Seno, S. Kanaoka, S. Aoshima, and M. Shibayama, "Small-angle Neutron Scattering Study on Block and Gradient Copolymer Aqueous Solutions", Taiwan-Japan Workshop on Neutron Scattering, Tokai Japan, 2006/12/7-9.
  - 25) N. Osaka, S. Okabe, T. Karino, M. Shibayama, A. Sasai, and S. Aoshima, "Small-angle Neutron Scattering Study on Pressure-induced Phase Separations of Amphiphilic Block-Copolymer Aqueous Solutions", Taiwan-Japan Workshop on Neutron Scattering, Tokai Japan, 2006/12/7-9.
  - 26) T. Suzuki, F. Ikkai, and M. Shibayama, "pH dependence of Microstructure Analysis of N-isopropylacrylamide/Acrylic Acid Copolymer Gels Having Different Spatial Configurations of Weakly-Charged Groups", Taiwan-Japan Workshop on Neutron Scattering, Tokai Japan, 2006/12/7-9.
  - 27) S. Miyazaki, H. Endo, T. Karino, K. Haraguchi, and M. Shibayama, "Gelation Mechanism of Poly(N-isopropyl acrylamide)-Clay Nanocomposite Gels; SANS Investigation by Applying Contrast Variation", Taiwan-Japan Workshop on Neutron Scattering, Tokai Japan, 2006/12/7-9.
  - 28) T. Matsunaga, S. Miyazaki, T. Kume, H. Kawada, T. Sano, N. Osaka, S. Okabe, H. Endo,

- and M. Shibayama, "Rheo-SANS at SANS-U: Simultaneous Measurements of Small-angle Neutron Scattering and Rheology", Taiwan-Japan Workshop on Neutron Scattering, Tokai Japan, 2006/12/7-9.
- 29) M. Shibayama, T. Karino, Y. Yasuda, Y. Ikeda, and S. Kohjiya, "Small-angle Neutron Scattering Study on Natural Rubber", Taiwan-Japan Workshop on Neutron Scattering, Tokai Japan, 2006/12/7-9.
  - 30) N. L. Yamada, N. Torikai, S. Okabe, N. Osaka, and M. Shibayama, "Structural Formation of Small Uni-lamellar Vesicles in long- and short-chain lipid-mixture system", Taiwan-Japan Workshop on Neutron Scattering, Tokai Japan, 2006/12/7-9.
  - 31) H. Endo, S. Miyazaki, M. Shibayama and K. Haraguchi, "Structural Analysis of Nanocomposite Hydrogel by Means of Contrast Variation Small Angle Neutron Scattering", 7th Japan-Korea Meeting on Neutron Science, Seoul, Korea, 21-23 Feb., 2007
  - 32) Noboru Osaka, Sho Miyazaki, Satoshi Okabe, Hitoshi Endo, Aya Sasai, Sadahito Aoshima, and Mitsuhiro Shibayama, "Pressure-Induced Reentrant Micellization of Amphiphilic Block-Copolymers in Dilute Aqueous Solution", 7th Japan-Korea Meeting on Neutron Science, Seoul, Korea, 21-23 Feb., 2007
  - 33) T. Suzuki, F. Ikkai, and M. Shibayama, "pH dependence of Microstructure Analysis of N-isopropylacrylamide/Acrylic Acid Copolymer Gels Having Different Spatial Configurations of Weakly-Charged Groups", 7th Japan-Korea Meeting on Neutron Science, Seoul, Korea, 21-23 Feb., 2007
  - 34) Sho Miyazaki, Hitoshi Endo, Takeshi Karino, Kazutoshi Haraguchi, Mitsuhiro Shibayama, "Gelation Mechanism of Poly(N-isopropylacrylamide)-Clay Nanocomposite Gel", 7th Japan-Korea Meeting on Neutron Science, Seoul, Korea, 21-23 Feb., 2007
  - 35) T. Matsunaga, S. Miyazaki, T. Kume, H. Kawada, T. Sano, N. Osaka, S. Okabe, H. Endo, and M. Shibayama, "Rheo-SANS at SANS-U: Simultaneous Measurements of Small-Angle Neutron Scattering and Rheology", 7th Japan-Korea Meeting on Neutron Science, Seoul, Korea, 21-23 Feb., 2007
  - 36) M. Shibayama, "Small-angle Neutron Scattering Studies on High Performance Gels", 7th Japan-Korea Meeting on Neutron Science, Seoul, Korea, 21-23 Feb., 2007

平成 19 年度ポスター(国内会議 52 件、国際会議 4 件)

(国内)

- 1) 荒木 潤・伊藤耕三、「種々のイオン性ポリロタキサンおよびイオン性環動ゲルの調製と膨潤・収縮特性」、第 56 回高分子学会年次大会, 国立京都国際会館、2007/5/29-31
- 2) 久米哲也・荒木 潤・片岡利介・伊藤耕三、「静的光散乱によるポリロタキサン溶液の物性測定」、第 56 回高分子学会年次大会、国立京都国際会館, 2007/5/29-31
- 3) 岡本侑也・片岡利介・木戸脇匡俊・酒井康博・伊藤耕三、「スライディンググラフトコポリマーの合成とその温度応答挙動」、第 56 回高分子学会年次大会, 国立京都国際会館、2007/5/29-31
- 4) 市原秀紀・下村武史・平家誠嗣・藤森正成・橋詰富博・伊藤耕三、「陽極酸化アルミナ中で形成した TTF-TCNQ ナノチューブの電気物性」、第 56 回高分子学会年次大会, 国立京都国際会館、2007/5/29-31
- 5) 猪野又 葵・石橋 整・酒井康博・木戸脇匡俊・伊藤耕三、「液晶性ポリロタキサンの誘電緩和測定」、第 56 回高分子学会年次大会, 国立京都国際会館、2007/5/29-31
- 6) 森下英郎・青田浩幸・中村裕介・網内雄太・松本 昭・橋詰富博・伊藤耕三、「水溶性狭バンドギャップポリマーの導電率測定」、第 56 回高分子学会年次大会, 国立京都国際会館、2007/5/29-31
- 7) 飯田恭宏・酒井康博・中村 徹・下村武史・伊藤耕三、「金属基板上におけるポリアルキルチオフェンの開環反応」、第 56 回高分子学会年次大会, 国立京都国際会館、2007/5/29-31
- 8) 山越静人・酒井康博・篠原裕也・雨宮慶幸・金山直樹・宝田 徹・前田瑞夫・伊藤耕三、

- 「DNA 修飾金コロイドの凝集の塩の価数による影響」、第 56 回高分子学会年次大会、国立京都国際会館、2007/5/29-31
- 9) 三井 俊・諫山 純・永野修作・関 隆広、「水素結合型超分子アゾベンゼンポリマーによる光誘起表面レリーフ形成」、第 11 回液晶化学研究会、大分/ビーコンプラザ、2007/5/18
  - 10) 小飯塚祐介・青木健二・永野修作・関 隆広、「柔軟鎖を含む液晶性ジブロックコポリマー薄膜のマイクロ相分離構造と光配向制御」、第 11 回液晶化学研究会、大分/ビーコンプラザ、2007/5/18
  - 11) 植草貴行・永野修作・関 隆広、「液晶性高分子グラフト基板における特異なメソゲン配向挙動」、第 56 回高分子学会年次大会、国立京都国際会館、2007/5/29-31
  - 12) 谷口大介・永野修作・関 隆広、「ブロックコポリマー/液晶分子混合単分子膜の高秩序ナノパターンの形成とその機能化」、第 56 回高分子学会年次大会、国立京都国際会館、2007/5/29-31
  - 13) 近藤剛司・永野修作・関 隆広、「アゾベンゼンを有するブロック共重合体単分子膜の光誘起形態変化」第 56 回高分子学会年次大会、国立京都国際会館、2007/5/29-31
  - 14) 小飯塚祐介・青木健二・諫山 純・永野修作・関 隆広、「ジメチルシロキサン-アゾベンゼンジブロック共重合体薄膜のマイクロ相分離構造の光配向制御」第 56 回高分子学会年次大会、国立京都国際会館、2007/5/29-31
  - 15) 衣松徹哉・永野修作・関 隆広、「低分子化合物単分子膜のアシストによる両親媒性ブロックコポリマーの表面逆ミセル形成」、第 56 回高分子学会年次大会、国立京都国際会館、2007/5/29-31
  - 16) 鈴木宏昌・植草貴行・永野修作・竹岡敬和・関 隆広、「温度応答性 poly(N-isopropylacrylamide) ブラシの密度・鎖長制御とその評価」、第 56 回高分子学会年次大会、国立京都国際会館、2007/5/29-31
  - 17) 本多正樹・竹岡敬和・関 隆広、片岡一則、「インバースオパール構造内に取り込まれたグルコース感応ゲルによる光学的応答性評価」、第 56 回高分子学会年次大会、国立京都国際会館、2007/5/29-31
  - 18) 青島ほずみ・永野修作・関 隆広、「真空紫外光酸化を利用した高分子ゲル表面へのアゾベンゼン基の導入」、第 56 回高分子学会年次大会、国立京都国際会館、2007/5/29-31
  - 19) Abu Bin Imran・Yukikazu Takeoka・Takahiro Seki・Toshiyuki Kataoka・Masatoshi Kidowaki・Kohzo Ito、「MECHANICALLY IMPROVED SLIDING GEL BY USING VINYL MODIFIED POLYROTAXANE UNIT AS A CROSSLINKER」、第 56 回高分子学会年次大会、国立京都国際会館、2007/5/29-31
  - 20) 谷口直樹・永野修作・関 隆広、「ハイドロゲル表面へのアゾベンゼン分子層の修飾と光機能化」第 56 回高分子学会年次大会、国立京都国際会館、2007/5/29-31
  - 21) 大坂 昇・柴山充弘、「感熱応答性ナノコンポジットマイクロゲルの合成」、第 56 回高分子学会年次大会、国立京都国際会館、2007/5/29-31
  - 22) 鈴木拓也・狩野武志・柴山充弘・一階文良、「紫外線重合型 N-イソプロピルアクリルアミドゲルの微視的構造解析」、第 56 回高分子学会年次大会、国立京都国際会館、2007/5/29-31
  - 23) 鈴木拓也・大坂 昇・遠藤 仁・柴山充弘、「コントラスト変調小角中性子散乱法を用いた NIPAm/silica 複合ゲルの局所構造解析」、非平衡ソフトマター物理第 2 回領域研究会、米沢市伝国の杜、2007/6/21-23.
  - 24) 松永拓郎・遠藤 仁・柴山充弘、「レオロジーと時分割動的散乱によるゼラチンゲルのゲル化点決定」、非平衡ソフトマター物理第 2 回領域研究会、米沢市伝国の杜、2007/6/21-23.
  - 25) 荒木 潤・伊藤耕三、「シクロデキストリンと直鎖高分子からなるポリロタキサンの可溶化および誘導体化に関する最近の研究」、第 25 回シクロデキストリンシンポジウム、鳥取県民文化会館、2007/9/11-12

- 26) 飯田恭宏・藤森正成・橋詰富博・平家誠嗣・伊藤耕三・中村 徹、「金属基板上におけるポリアルキルチオフェンの開環反応」、第 56 回高分子討論会、名古屋工業大学、2007/9/19-21
- 27) 猪野又 葵・斎藤 豪・酒井康博・木戸脇匡俊・伊藤耕三、「液晶性ポリロタキサンの構造形成と分子運動」、第 56 回高分子討論会、名古屋工業大学、2007/9/19-21
- 28) 眞弓皓一・酒井康博・伊藤耕三・柴山充弘、「ポリロタキサンおよび環動ゲルの動的挙動」、第 56 回高分子討論会、名古屋工業大学、2007/9/19-21
- 29) 山本啓介・木戸脇匡俊・酒井康博・伊藤耕三、「ポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールからなるランダムコポリマーを主鎖とするポリロタキサンの合成と性質」、第 56 回高分子討論会、名古屋工業大学、2007/9/19-21
- 30) 斎藤 豪・猪野又 葵・酒井康博・木戸脇匡俊・伊藤耕三、「側鎖にシアノビフェニル基を有するポリロタキサン及び環動ゲルの合成と物性」、第 56 回高分子討論会、名古屋工業大学、2007/9/19-21
- 31) 久米哲也・荒木 潤・伊藤耕三、「光散乱によるポリロタキサン溶液の物性測定」、第 56 回高分子討論会、名古屋工業大学、2007/9/19-21
- 32) 市原秀紀・下村武史・平家誠嗣・藤森正成・橋詰富博・伊藤耕三、「陽極酸化ポーラスアルミナ中で作製した低次元有機導電性材料の電気物性評価」、第 56 回高分子討論会、名古屋工業大学、2007/9/19-21
- 33) 森下英郎・青田浩幸・中村裕介・網内雄太・松本 昭・橋詰富博・伊藤耕三、「水溶性狭バンドギャップポリマーの導電率測定」、第 56 回高分子討論会、名古屋工業大学、2007/9/19-21
- 34) 大坂 昇・鈴木拓也・遠藤 仁・柴山 充弘・高田慎一、「光及び中性子散乱法を用いたラクトグロブリンの高圧溶液物性」、第 56 回高分子討論会、名古屋工業大学、2007/9/19-21
- 35) 西田理彦・松永拓郎・遠藤 仁・柴山充弘、「光散乱とレオロジーによるゼラチンゲルのネットワーク形成の研究」、第 56 回高分子討論会、名古屋工業大学、2007/9/19-21
- 36) 三井 俊, 諫山 純, 永野 修作, 関 隆広, 水素結合型超分子アゾベンゼンポリマーによる光誘起表面レリーフ形成, 2007 年日本液晶学会討論会, 東京工業大学大岡山, 2007/9/12-14
- 37) 小飯塚 祐介, 近藤 剛司, 森川 雄市, 永野 修作, 関 隆広, 柔軟鎖を含む液晶性ブロックコポリマー薄膜のミクロ相分離構造と光配向, 2007 年日本液晶学会討論会, 東京工業大学大岡山, 2007/9/12-14
- 38) 諫山 純, 三井 俊, 永野 修作, 関 隆広, 超分子型アゾベンゼンポリマーによる新たな光誘起表面レリーフ形成システムの構築, 第 56 高分子討論会, 名古屋工業大学, 2007/9/19-21
- 39) 小飯塚 祐介, 近藤 剛司, 森川 雄市, 永野 修作, 関 隆広, 液晶性ブロックコポリマー薄膜のミクロ相分離構造と光配向, 第 56 高分子討論会, 名古屋工業大学, 2007/9/19-21
- 40) 青島 ほずみ, 永野 修作, 関 隆広, 真空紫外光酸化を用いた高分子ゲル表面へのアゾベンゼン基の導入, 第 56 回高分子討論会, 名古屋工業大学, 2007/9/19-21
- 41) 鈴木 宏昌, 関 隆広, 竹岡 敬和, ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)ブラシの作成とその温度応答性評価, ゲルワークショップイン名古屋, KKR ホテル名古屋. 2007/9/21-22
- 42) 谷口 直樹, 永野 修作, 関 隆広, アゾベンゼン分子層を持つゲル表面の構築と光機能, ゲルワークショップイン名古屋, KKR ホテル名古屋, 2007/9/21-22
- 43) 青島 ほずみ, 永野 修作, 関 隆広, 表面酸化を用いたゲル表面への光機能基の導入, ゲルワークショップイン名古屋, KKR ホテル名古屋, 2007/9/21-22
- 44) 本多 正樹, 関 隆広, 竹岡 敬和, 逆オパール構造に取り込まれたゲルによる光学的応答性評価, ゲルワークショップイン名古屋, KKR ホテル名古屋. 2007/9/21-22
- 45) 荒木 潤, 「シクロデキストリンと直鎖高分子からなるポリロタキサンの可溶化および誘導体化に関する最近の研究」、第 7 回関東ソフトマター研究会、東京大学柏キャン



- パス、2007/11/10
- 46) 酒井康博、「環動ゲルのナノ力学物性」、第 7 回関東ソフトマター研究会、東京大学柏キャンパス、2007/11/10
  - 47) 眞弓皓一、「ポリロタキサンおよび環動ゲルの構造とダイナミクス」、第 7 回関東ソフトマター研究会、東京大学柏キャンパス、2007/11/10
  - 48) 猪野又 葵、「液晶性ポリロタキサンの誘電緩和応答」、第 7 回関東ソフトマター研究会、東京大学柏キャンパス、2007/11/10
  - 49) 柴山知大、「Structure, Alignment and Functionalization of Lipid Nanotube for Application of Molecular Electronics」、第 7 回関東ソフトマター研究会、東京大学柏キャンパス、2007/11/10
  - 50) 久米哲也、「光散乱によるポリロタキサン溶液の物性測定」、第 7 回関東ソフトマター研究会、東京大学柏キャンパス、2007/11/10
  - 51) 山越静人、「DNA 担持金コロイドの凝集構造」、第 7 回関東ソフトマター研究会、東京大学柏キャンパス、2007/11/10
  - 52) 斎藤 豪、「メソゲン化ポリロタキサン及び環動ゲルの合成と物性」、第 7 回関東ソフトマター研究会、東京大学柏キャンパス、2007/11/10

(国際)

- 1) S. Nagano, S. Kodama, T. Seki, Ideal Spread Monolayer Formation and Layer-by-Layer Deposition of Hydrophobic Conjugated Polymers with the Assist of Liquid Crystal Monolayer, 9th European Conference on Liquid Crystals, Lisbon/Portugal, 2007/7/2-6
- 2) Abu Bin Imran, Y. Takeoka, T. Seki, T. Kataoka, M. Kidowaki, K. Ito, Fabrication and characterization of newly developed NIPA gel using vinyl modified polyrotaxane, Gel Sympo, Univ. Tokyo, 2007/8/6-8
- 3) M. Honda, Y. Takeoka, T. Seki, K. Kataoka, Preparation and optical properties of ordered arrays glucose-responsive submicrogel particles confined in inverse opal, Gel Sympo, Univ. Tokyo, 2007/8/6-8
- 4) S. Nagano, Y. Matsushita, D. Taniguchi, T. Seki, Formation of a Highly Ordered Dot Array of Surface Micelles of a Block Copolymer via Liquid Crystal-Hybridized Self-Assembly, International Symposium on Macromolecular Complexes(MMC-12) , Fukuoka , 2007/8/27-31

(4) 特許出願

① 国内出願(52 件)

- 1) 「ポリロタキサン及びその製造方法」、発明者：荒木 潤、趙 長明、伊藤耕三；出願人：東京大学、平成 15 年 11 月 28 日出願、特願 2003-398774
- 2) 「架橋ポリロタキサンを有する化合物及びその製造方法」、発明者：木戸脇匡俊、伊藤耕三；出願人：東京大学、平成 16 年 1 月 8 日出願、特願 2004-003478
- 3) 「架橋ポリロタキサン及びその製造方法」、発明者：木戸脇匡俊、伊藤耕三；出願人：東京大学、平成 16 年 1 月 8 日出願、特願 2004-003479
- 4) 「メソ組織体、メソポーラス体、及びメソ組織体の製造方法」、発明者：関 隆広、福本 晴彦、永野 修作、川月喜弘、出願人：名古屋産業科学研究所、平成 16 年 3 月 25 日出願、特願 2004-085142
- 5) 「架橋ポリロタキサンを有する材料、並びにそれらの製造方法」、発明者：木戸脇匡俊、伊藤耕三；出願人：東京大学、平成 16 年 3 月 31 日出願、特願 2004-102702
- 6) 「架橋ポリロタキサンを有する材料、並びにそれらの製造方法」、発明者：荒木潤、伊藤耕三；出願人：東京大学、平成 16 年 5 月 7 日出願、特願 2004-138039
- 7) 「架橋ポリロタキサンを有する材料、並びにそれらの製造方法」、発明者：奥村泰志、伊藤耕三；出願人：東京大学、平成 16 年 5 月 7 日出願、特願 2004-138038

- 8) 「透明無機多孔体皮膜およびその製造方法」、発明者：穂積 篤、永野修作、関 隆広、出願人：産業技術総合研究所と名古屋大学、平成16年11月19日出願、特願2004-325651
- 9) 「ナノ構造体およびその製造方法」、発明者：秋田靖弘、新聞 聡、関 隆広、永野 修作、出願人：三菱重工業株式会社、平成16年11月30日出願、特願特願2004-347310
- 10) 「ナノ構造体およびその製造方法」、発明者：秋田靖弘、新聞 聡、関 隆広、永野 修作、出願人：三菱重工業株式会社、平成16年12月3日出願、特願2004-352086
- 11) 「ポリロタキサン及びポリマーを有する材料、及びその製造方法」、発明者：木戸脇匡俊、伊藤耕三；出願人：東京大学、平成17年2月21日出願、特願2005-043695
- 12) 「ポリロタキサン及びポリマー並びにイオン性液体を有する材料、及びその製造方法」、発明者：佐光貞樹、伊藤耕三；出願人：東京大学、平成17年2月24日出願、特願2005-048679
- 13) 「ゲル状組成物及びその製造方法」、発明者：木戸脇匡俊、趙長明、伊藤耕三；出願人：東京大学、平成17年4月25日出願、特願2005-126484
- 14) 「有機溶剤に可溶な疎水性直鎖状分子ポリロタキサン及び架橋ポリロタキサン」、発明者：伊藤耕三、荒木潤、鈴木達也、山中雅彦、渡邊健太郎；出願人：東京大学、日産自動車、平成17年8月31日出願、特願2005-250984
- 15) 「環状分子減量ポリロタキサン」、発明者：伊藤耕三、荒木潤、鈴木達也、山中雅彦、渡邊健太郎；出願人：東京大学、日産自動車、平成17年8月31日出願、特願2005-251435
- 16) 「親水性修飾ポリロタキサン及び架橋ポリロタキサン」、発明者：伊藤耕三、荒木潤、鈴木達也、山中雅彦、渡邊健太郎；出願人：東京大学、日産自動車、平成17年8月31日出願、特願2005-251441
- 17) 「ポリロタキサン溶液及びポリロタキサンの溶解方法」、発明者：伊藤耕三、荒木潤、鈴木達也、山中雅彦、渡邊健太郎；出願人：東京大学、日産自動車、平成17年8月31日出願、特願2005-251444
- 18) 「疎水性修飾ポリロタキサン及び架橋ポリロタキサン」、発明者：伊藤耕三、荒木潤、鈴木達也、山中雅彦、渡邊健太郎；出願人：東京大学、日産自動車、平成17年8月31日出願、特願2005-251508
- 19) 「ポリロタキサン含有溶液及びその使用」、発明者：伊藤耕三、荒木潤、佐光貞樹、中 篤隆夫；出願人：東京大学、平成17年9月2日出願、特願2005-255129
- 20) 「ポリロタキサンのポリマーブレンド及びその使用」、発明者：伊藤耕三、荒木潤；出願人：東京大学、平成17年9月2日出願、特願2005-255130
- 21) 「硬化型水系上塗り塗料用材料及びこれを用いた塗料」、発明者：伊藤耕三、荒木潤、鈴木達也、山中雅彦、渡邊健太郎；出願人：東京大学、日産自動車、平成17年10月6日出願、特願2005-293535
- 22) 「硬化型水系クリヤー塗料用材料及びこれを用いた塗料」発明者：伊藤耕三、荒木潤、鈴木達也、山中雅彦、渡邊健太郎；出願人：東京大学、日産自動車、平成17年10月6日出願、特願2005-293536
- 23) 「硬化型水系下塗り用材料及びこれを用いた塗料」、発明者：伊藤耕三、荒木潤、鈴木達也、山中雅彦、渡邊健太郎；出願人：東京大学、日産自動車、平成17年10月6日出願、特願2005-293537
- 24) 「硬化型水系ソフティール塗料用材料及びこれを用いた塗料」、発明者：伊藤耕三、荒木潤、鈴木達也、山中雅彦、渡邊健太郎；出願人：東京大学、日産自動車、平成17年10月6日出願、特願2005-293538
- 25) 「常温乾燥型水系上塗り塗料用材料及びこれを用いた塗料」、発明者：伊藤耕三、荒木潤、鈴木達也、山中雅彦、渡邊健太郎；出願人：東京大学、日産自動車、平成17年10月6日出願、特願2005-293539
- 26) 「常温乾燥型水系クリヤー塗料用材料及びこれを用いた塗料」、発明者：伊藤耕三、荒木潤、鈴木達也、山中雅彦、渡邊健太郎；出願人：東京大学、日産自動車、平成17年10月6日出願、特願2005-293540

- 27) 「常温乾燥型水系ソフトフィール塗料用材料及びこれを用いた塗料」、発明者：伊藤耕三、荒木潤、鈴木達也、山中雅彦、渡邊健太郎；出願人：東京大学、日産自動車、平成 17 年 10 月 6 日出願、特願 2005-293541
- 28) 「常温乾燥型溶剤系クリア塗料用材料、これを用いた塗料及び塗膜」、発明者：伊藤耕三、荒木潤、鈴木達也、山中雅彦、渡邊健太郎；出願人：東京大学、日産自動車、平成 17 年 10 月 6 日出願、特願 2005-293548
- 29) 「硬化型溶剤系上塗り塗料用材料、これを用いた塗料及び塗膜」、発明者：伊藤耕三、荒木潤、鈴木達也、山中雅彦、渡邊健太郎；出願人：東京大学、日産自動車、平成 17 年 10 月 6 日出願、特願 2005-293830
- 30) 「硬化型溶剤系クリア塗料用材料、これを用いた塗料及び塗膜」、発明者：伊藤耕三、荒木潤、鈴木達也、山中雅彦、渡邊健太郎；出願人：東京大学、日産自動車、平成 17 年 10 月 6 日出願、特願 2005-293831
- 31) 「硬化型溶剤系下塗り塗料用材料、これを用いた塗料及び塗膜」、発明者：伊藤耕三、荒木潤、鈴木達也、山中雅彦、渡邊健太郎；出願人：東京大学、日産自動車、平成 17 年 10 月 6 日出願、特願 2005-293832
- 32) 「硬化型溶剤系ソフトフィール塗料用材料、これを用いた塗料及び塗膜」、発明者：伊藤耕三、荒木潤、鈴木達也、山中雅彦、渡邊健太郎；出願人：東京大学、日産自動車、平成 17 年 10 月 6 日出願、特願 2005-293833
- 33) 「常温乾燥型溶剤系上塗り塗料用材料、これを用いた塗料及び塗膜」、発明者：伊藤耕三、荒木潤、鈴木達也、山中雅彦、渡邊健太郎；出願人：東京大学、日産自動車、平成 17 年 10 月 6 日出願、特願 2005-293834
- 34) 「常温乾燥型溶剤系クリア塗料用材料、これを用いた塗料及び塗膜」、発明者：伊藤耕三、荒木潤、鈴木達也、山中雅彦、渡邊健太郎；出願人：東京大学、日産自動車、平成 17 年 10 月 6 日出願、特願 2005-293835
- 35) 「常温乾燥型溶剤系下塗り塗料用材料、これを用いた塗料及び塗膜」、発明者：伊藤耕三、荒木潤、鈴木達也、山中雅彦、渡邊健太郎；出願人：東京大学、日産自動車、平成 17 年 10 月 6 日出願、特願 2005-293836
- 36) 「常温乾燥型溶剤系ソフトフィール塗料用材料、これを用いた塗料及び塗膜」、発明者：伊藤耕三、荒木潤、鈴木達也、山中雅彦、渡邊健太郎；出願人：東京大学、日産自動車、平成 17 年 10 月 6 日出願、特願 2005-293837
- 37) 「ポリロタキサン含有自動車着色プラスチック」、発明者：伊藤耕三、荒木潤、鈴木達也、山中雅彦、渡邊健太郎；出願人：東京大学、日産自動車、平成 17 年 10 月 13 日出願、特願 2005-298566
- 38) 「ポリロタキサン含有自動車用透明プラスチック」、発明者：伊藤耕三、荒木潤、鈴木達也、山中雅彦、渡邊健太郎；出願人：東京大学、日産自動車、平成 17 年 10 月 13 日出願、特願 2005-298567
- 39) 「硬化型水系非露出面塗料用材料、これを用いた塗料及び塗膜」、発明者：伊藤耕三、荒木潤、鈴木達也、山中雅彦、渡邊健太郎；出願人：東京大学、日産自動車、平成 17 年 10 月 13 日出願、特願 2005-298568
- 40) 「硬化型溶剤系非露出面塗料用材料、これを用いた塗料及び塗膜」、発明者：伊藤耕三、荒木潤、鈴木達也、山中雅彦、渡邊健太郎；出願人：東京大学、日産自動車、平成 17 年 10 月 13 日出願、特願 2005-298569
- 41) 「常温乾燥型水系非露出面塗料用材料、これを用いた塗料及び塗膜」、発明者：伊藤耕三、荒木潤、鈴木達也、山中雅彦、渡邊健太郎；出願人：東京大学、日産自動車、平成 17 年 10 月 13 日出願、特願 2005-298570
- 42) 「常温乾燥型溶剤系非露出面塗料用材料、これを用いた塗料及び塗膜」、発明者：伊藤耕三、荒木潤、鈴木達也、山中雅彦、渡邊健太郎；出願人：東京大学、日産自動車、平成 17 年 10 月 13 日出願、特願 2005-298571
- 43) 「ポリロタキサン含有塗膜補修用ワックス」、発明者：伊藤耕三、荒木潤、鈴木達也、

山中雅彦、渡邊健太郎；出願人：東京大学、日産自動車、平成 17 年 10 月 13 日出願、特願 2005-298572

- 44) 「補修積層塗膜及び補修積層塗膜の作成方法」、発明者：伊藤耕三、荒木潤、鈴木達也、山中雅彦、渡邊健太郎；出願人：東京大学、日産自動車、平成 17 年 10 月 13 日出願、特願 2005-298573
- 45) 「硬化型水系塗膜保護用組成物、これを用いた硬化型水系塗膜保護剤及び水系塗膜保護膜」、発明者：伊藤耕三、荒木潤、鈴木達也、山中雅彦、渡邊健太郎；出願人：東京大学、日産自動車、平成 17 年 10 月 13 日出願、特願 2005-298574
- 46) 「常温乾燥型水系塗膜保護用組成物、これを用いた常温乾燥型水系塗膜保護剤及び水系塗膜保護膜」、発明者：伊藤耕三、荒木潤、鈴木達也、山中雅彦、渡邊健太郎；出願人：東京大学、日産自動車、平成 17 年 10 月 13 日出願、特願 2005-298575
- 47) 「ウェットオンウェット型積層塗膜及びその形成方法」、発明者：伊藤耕三、荒木潤、鈴木達也、山中雅彦、渡邊健太郎；出願人：東京大学、日産自動車、平成 17 年 10 月 13 日出願、特願 2005-298576
- 48) 「メタリック塗膜の下地形成塗料用材料、これを用いた塗料及び塗膜」、発明者：伊藤耕三、荒木潤、鈴木達也、山中雅彦、渡邊健太郎；出願人：東京大学、日産自動車、平成 17 年 10 月 13 日出願、特願 2005-298577
- 49) 「液晶性ポリロタキサン」、発明者：中畷隆夫、木戸脇匡俊、荒木潤、片岡利介、伊藤耕三；出願人：国立大学法人東京大学、平成 18 年 3 月 3 日、特願 2006-58166
- 50) 「液晶性組成物」、発明者：中畷隆夫、木戸脇匡俊、荒木潤、片岡利介、伊藤耕三；出願人：国立大学法人東京大学、平成 18 年 3 月 3 日、特願 2006-58167
- 51) 「高い拡散係数をもたらすポリロタキサンを有する材料」、発明者：郭彦麗、趙長明、伊藤耕三；出願人：国立大学法人東京大学・アドバンストソフトマテリアルズ株式会社、平成 18 年 8 月 18 日、特願 2006-223054
- 52) 「主鎖骨格が-Si-O-からなるポリロタキサン及びその製法」、発明者：伊藤耕三、加藤和明、木戸脇匡俊；出願人：国立大学法人東京大学、平成 19 年 6 月 15 日、特願 2007-158494

② 海外出願(23 件)

- 1) 「ポリロタキサン及びその製造方法」、発明者：荒木潤、趙長明、伊藤耕三；出願人：東京大学、平成 16 年 11 月 24 日出願、PCT/JP2004/17402
- 2) 「ポリロタキサン及びその製造方法」、発明者：荒木潤、趙長明、伊藤耕三；出願人：東京大学、平成 18 年 5 月 26 日出願、米国出願番号 10/580, 795
- 3) 「架橋ポリロタキサンを有する化合物及びその製造方法」、発明者：木戸脇匡俊、伊藤耕三；出願人：東京大学、平成 17 年 1 月 11 日出願、PCT/JP2005/000171
- 4) 「架橋ポリロタキサンを有する化合物及びその製造方法」、発明者：木戸脇匡俊、伊藤耕三；出願人：東京大学、平成 18 年 7 月 10 日出願、米国出願番号 10/585, 593
- 5) 「架橋ポリロタキサン及びその製造方法」、発明者：木戸脇匡俊、伊藤耕三；出願人：東京大学、平成 17 年 1 月 11 日出願、PCT/JP2005/000172
- 6) 「架橋ポリロタキサン及びその製造方法」、発明者：木戸脇匡俊、伊藤耕三；出願人：東京大学、平成 18 年 7 月 10 日出願、米国出願番号 10/585, 592
- 7) 「架橋ポリロタキサンを有する材料、並びにそれらの製造方法」、発明者：木戸脇匡俊、伊藤耕三；出願人：東京大学、平成 17 年 3 月 30 日出願、PCT/JP2005/006062
- 8) 「架橋ポリロタキサンを有する材料、並びにそれらの製造方法」、発明者：木戸脇匡俊、伊藤耕三；出願人：東京大学、平成 18 年 9 月 29 日出願、米国出願番号 10/594, 970
- 9) 「架橋ポリロタキサンを有する材料、並びにそれらの製造方法」、発明者：荒木潤、伊藤耕三；出願人：東京大学、平成 17 年 5 月 6 日出願、PCT/JP2005/008346
- 10) 「架橋ポリロタキサンを有する材料、並びにそれらの製造方法」、発明者：荒木潤、伊藤耕三；出願人：東京大学、平成 18 年 11 月 7 日出願、米国出願番号 11/579, 842
- 11) 「ポリロタキサン及びポリマーを有する材料、及びその製造方法」、発明者：木戸脇

- 匡俊、伊藤耕三；出願人：東京大学、平成 18 年 2 月 21 日出願、PCT/JP2006/303053
- 12) 「ポリロタキサン及びポリマーを有する材料、及びその製造方法」、発明者：木戸脇匡俊、伊藤耕三；出願人：東京大学、平成 19 年 8 月 17 日、米国出願番号 11/816, 613
  - 13) 「ポリロタキサン及びポリマー並びにイオン性液体を有する材料、及びその製造方法」、発明者：佐光貞樹、伊藤耕三；出願人：東京大学、平成 18 年 2 月 24 日出願、PCT/JP2006/303377
  - 14) 「ゲル状組成物及びその製造方法」、発明者：木戸脇匡俊、趙長明、伊藤耕三；出願人：東京大学、平成 18 年 4 月 25 日出願、PCT/JP2006/308625
  - 15) 「ゲル状組成物及びその製造方法」、発明者：木戸脇匡俊、趙長明、伊藤耕三；出願人：東京大学、平成 19 年 10 月 25 日、米国出願番号 11/912, 569
  - 16) 「有機溶剤に可溶性疎水性直鎖状分子ポリロタキサン及び架橋ポリロタキサン」、発明者：伊藤耕三、荒木潤、鈴木達也、山中雅彦、渡邊健太郎；出願人：東京大学、日産自動車、出願、PCT/JP2006/316456
  - 17) 「親水性修飾ポリロタキサン及び架橋ポリロタキサン」、発明者：伊藤耕三、荒木潤、鈴木達也、山中雅彦、渡邊健太郎；出願人：東京大学、日産自動車、出願、PCT/JP2006/316575
  - 18) 「疎水性修飾ポリロタキサン及び架橋ポリロタキサン」、発明者：伊藤耕三、荒木潤、鈴木達也、山中雅彦、渡邊健太郎；出願人：東京大学、日産自動車、出願、PCT/JP2006/316457
  - 19) 「ポリロタキサン含有溶液及びその使用」、発明者：伊藤耕三、荒木潤、佐光貞樹、中島隆夫；出願人：東京大学、平成 18 年 9 月 1 日出願、PCT/JP2006/317346
  - 20) 「ポリロタキサンのポリマーブレンド及びその使用」、発明者：伊藤耕三、荒木潤；出願人：東京大学、平成 18 年 9 月 1 日出願、PCT/JP2006/317363
  - 21) 「液晶性ポリロタキサン」、発明者：中島隆夫、木戸脇匡俊、荒木潤、片岡利介、伊藤耕三；出願人：国立大学法人東京大学、平成 18 年 9 月 1 日、米国出願番号 11/515, 177
  - 22) 「液晶性組成物」、発明者：中島隆夫、木戸脇匡俊、荒木潤、片岡利介、伊藤耕三；出願人：国立大学法人東京大学、平成 19 年 3 月 5 日、PCT/JP2007/054166
  - 23) 「高い拡散係数をもたらすポリロタキサンを有する材料」、発明者：郭彦麗、趙長明、伊藤耕三；出願人：国立大学法人東京大学・アドバンストソフトマテリアルズ株式会社、平成 19 年 8 月 17 日、PCT/JP2007/066000

#### (5) 受賞等

##### ① 受賞

- 1) 柴山充弘、日本化学会学術賞受賞、「ゲルの構造不均一性とゲル化機構に関する研究」, 2005. 3. 27
- 2) 生方 俊, 是津 信行, 関 隆広、2005 年度日本液晶学会 論文賞、論文題目：「液晶性アゾベンゼン高分子における高感度な光誘起物質移動」、液晶, vol. 8, 94-105 (2004) (2005 年 9 月 7 日)
- 3) 原 光生, 福本 晴彦, 溝下 倫大, 永野 修作, 関 隆広、2005 年日本液晶学会討論会虹彩賞、研究題目：「リオトロピック液晶性色素とシリカからなるナノ構造ハイブリッド膜」(2005 年 9 月 7 日)
- 4) 原 光生, 福本 晴彦, 溝下 倫大, 永野 修作, 関 隆広、2005 年日本液晶学会討論会虹彩賞、「リオトロピック液晶性色素とシリカからなるナノ構造ハイブリッド膜」(2005 年 9 月 7 日)
- 5) 関 隆広、平成 17 年度 (第 23 回) 日本化学会学術賞、「二次元系スマート光応答高分子システムの開発」受賞年月日 2006 年 3 月 28 日
- 6) 坂井大雅、村山治美、永野修作、木戸脇匡俊、伊藤耕三、関 隆広、日本化学会第 86

- 春季年会 (2006, 日大船橋キャンパス) 講演奨励賞、アゾベンゼンを滑車部分に導入した光応答性環動ゲルの作製と評価、2006/5/15
- 7) 森川雄市、永野修作、彌田智一、関 隆広、日本化学会第 86 春季年会 (2006、日大船橋キャンパス)「講演奨励賞」、ぬれ性の異なる基板におけるマイクロ相分離配向、2006/5/15
  - 8) 福本晴彦、永野修作、川月喜弘、関 隆広、日本化学会第 86 春季年会 (2006、日大船橋キャンパス)「学生講演賞」、光架橋性高分子フィルムを用いた配向メソポーラシリカ薄膜の作製と応用、2006/5/15
  - 9) 伊藤耕三、第 55 回高分子学会年次大会 (名古屋国際会議場 2006/5/24-26)、「高分子学会賞」、環動高分子材料の創製とその応用
  - 10) 早田裕貴・永野修作・竹岡敬和・関 隆広、日本液晶学会討論会虹彩賞、「アゾベンゼン液晶ゲルの液晶溶媒中におけるフォトメカニカル効果」2006/9/14
  - 11) 早田祐貴、永野修作、竹岡敬和、関 隆広、第 17 回日本MR S 学術シンポジウムの奨励賞、「ポーラス構造を導入したアゾベンゼン液晶ゲルのフォトメカニカル効果」、平成 18 年 12 月 10 日
  - 12) 原 光生、溝下倫大、永野修作、川月喜弘、関 隆広、2007 帝人 21 世紀フォーラム敢闘賞、「ゾルゲル法にて固定化したリオトロピック液晶性色素構造体の光配向制御」、平成 19 年 2 月 2 日
  - 13) 永野修作、高分子学会研究奨励賞、「疎水性高分子の単分子膜形成手法の開発と分子組織化への展開」、2007/5/30
  - 14) 本田 正樹、竹岡 敬和、関 隆広、片岡 一則、高分子学会ゲルワークショップイン名古屋・ポスター賞、「逆オパール構造に取り込まれたゲルによる光学的応答性評価」、平成 19 年 9 月 21-22 日、(KKR ホテル名古屋)
  - 15) 荒木潤、第 4 回アジアシクロデキストリン会議 (ACC2007) 最優秀ポスター賞受賞 (4th Asian Cyclodextrin Conference 2007, The Nagai Poster Prize, The Grand Prize)

## ② 新聞報道

- 1) 温度応答性環動ゲル 日刊工業新聞 (3/16,2004)
- 2) 伸縮自在ゲル商品化へ、日経産業新聞、2006 年 4 月 6 日
- 3) 洗濯機も OK 新ウール、毎日新聞、2006 年 7 月 8 日
- 4) しわできにくい縮まない毛織物、読売新聞、2006 年 7 月 8 日
- 5) 毛織物に対洗濯性、化学工業日報、2006 年 7 月 10 日
- 6) 毛織物、水洗い何度でも、日経産業新聞、2006 年 7 月 11 日
- 7) 東大などが新毛織物、日刊工業新聞、2006 年 7 月 11 日
- 8) 高分子ゲル、高機能化の研究進開発進む、日経産業新聞、2006 年 7 月 13 日
- 9) 伸縮自在ゲル開発、朝日新聞、2006 年 7 月 18 日
- 10) 洗濯に強い毛織物、日経産業新聞、2006 年 8 月 18 日
- 11) 疎水性高分子材料でナノドットを簡便作成-再現性良く大面積化も可能、化学工業日報 2006/8/23
- 12) 架橋点が自由にスライド：環動ゲル、「化学工業日報」、2006 年 9 月 11 日
- 13) 第 1 回ものづくり連携対象受賞、「日刊工業新聞」、2006 年 9 月 29 日
- 14) 第 1 回ものづくり連携対象受賞、「日刊工業新聞」、2006 年 10 月 31 日
- 15) トポロジカルゲルが切開く高分子材料の新時代、日経サイエンス、2006 年 11 月 1 日
- 16) 第 1 回ものづくり連携対象受賞、「日刊工業新聞」、2006 年 11 月 12 日
- 17) 知財活用に目利き役、読売新聞、2006 年 12 月 29 日
- 18) ナノ滑車で伸縮自在な材料を実現、ニュートン、2007 年 2 月 7 日
- 19) 垂直にスメクチック構造、名大が新ポリマーブラシ膜開発、化学工業日報、2007/5/23.



### ③ その他

なし

## 7 研究期間中の主な活動(ワークショップ・シンポジウム等)

年月日	場所	参加人数	概要
平成16年 2月10日	東京大学柏キャンパス	15名	平成15年度の研究成果についてのまとめ 各研究グループ、研究員による成果発表
平成17年 4月2日	東京大学柏キャンパス	15名	平成16年度の研究成果についてのまとめ 各研究グループ、研究員による成果発表
平成18年 3月15日	東京大学柏キャンパス	15名	平成17年度の研究成果についてのまとめ 各研究グループ、研究員による成果発表
平成19年 3月5日	東京大学柏キャンパス	10名	平成18年度の研究成果についてのまとめ 各研究グループ、研究員による成果発表

## 8 研究成果の展開

### (1)他の研究事業への展開

NEDOの平成19年度「ナノテク・先端部材実用化研究開発」に「スライドリング・マテリアルを用いた先端高分子部材の開発研究」という課題で採択され、豊田合成(株)やアドバンスト・ソフトマテリアルズ(株)と共同で、環動ゲルの概念を用いた画期的な誘電アクチュエータの開発と実用化を進めている。

### (2)実用化に向けた展開

架橋点が自由に動く高分子材料が、ゲルだけではなく液体を含まない高分子材料全般にも適用可能であることが明らかになり、しかも基本特許\*が日米中で成立したことから、2005年3月にベンチャー企業(アドバンスト・ソフトマテリアルズ株式会社、ASM)を立ち上げ、本研究成果の技術移転および実用化を積極的に展開している。その結果、まもなく本技術を搭載した商品が販売される予定であるとともに、バイオ分野も含めた様々な分野の大手企業との間で、共同研究開発契約や事業契約を締結中である。

\* 特許第 3475252 号 (平成 15 年 9 月 26 日登録)、米国特許番号 6828378B2 (平成 16 年 12 月 07 日登録)、中国特許番号 ZL01808727.2 (平成 17 年 1 月 11 日登録)

## 9 他チーム、他領域との活動とその効果

### (1)領域内の活動とその効果

特に無し。

### (2)領域横断的活動とその効果

特に無し。

## 10 研究成果の今後の貢献について

### (1)科学技術の進歩が期待される成果

高分子の架橋は1839年のグッドイヤーの偶然の発見に端を発し、高分子材料に「弾性」という新しい物性をもたらした結果、タイヤへの展開を通じて今日の高分子産業の興隆を招くとともに、長期間にわたり、高分子科学の中心的な研究課題となって多くの研究者の注目と関心を集めて

きた。その大前提が、「架橋点は高分子鎖に固定されていること」である。今回、架橋点が動くという架橋に関する新しいパラダイムが提示され、しかも、それが本研究によって力学物性に決定的な影響を与えることが実験的および理論的に明らかになった。また、当初は液体を含むゲル材料だけを考えていたが、液体を含まない高分子材料でも滑車効果を示す物性が示された結果、高分子材料全般にわたってこの新しい概念が適用可能であることが明らかになった。架橋点の運動は、高分子科学にとってまったく未知の研究対象であるとともに、固定架橋点や絡み合い効果のように紐状の形態をとる高分子特有のトポロジカルな特性を反映した興味深い様々な問題を我々に投げかけている。今後、架橋点の運動を考慮に入れた高分子科学の新しい基礎分野が、応用展開の進行とともに急速に伸びていくと予想している。

## (2)社会・経済の発展が期待される成果

自動車産業、繊維産業、電子産業、医療産業、化粧品産業、建築産業などでは、高分子材料の特異な力学応答、特に粘弾性、衝撃吸収性、履歴特性、レオロジー特性、クリープ特性、自己修復性などが広範囲に利用されており、特異な力学特性をもたらす高分子材料についてのニーズはきわめて高い。高分子材料の力学特性の設計に当たっては、架橋、結晶化、外場制御、相分離あるいは複合化などの技術を利用した高次構造の制御が主要な戦略とされており、それぞれの技術がこれまで高分子材料にイノベーションをもたらしてきた。本研究の成果である架橋点の自由な動き(環動性)も、従来の高分子材料には見られなかった新しい力学物性をもたらすことが本研究により実験的および理論的に明らかになった。したがって、高分子材料についての従来のイノベーションと同様に高分子材料に新しいブレークスルーをもたらすことにより、産業分野・社会生活全般に大きな影響を与えることが予想される。

## 11 結び

本研究が対象とした「架橋点が自由に動く高分子」という材料は、平成12年に発見され基本特許が出願されたきわめて新しい技術である。本CRESTは、その2年後の平成14年に始まり、その時点では、「架橋点が自由に動く」ことについての直接的な証拠はまだ十分に得られていない段階であった。そのようなきわめて初歩的な段階でCRESTに採択していただいたことについて、統括の茅先生を初めアドバイザーの先生方に心より感謝申し上げたい。CRESTのおかげで「架橋点の動き」に関する数多くの証拠が得られた結果、本技術の応用が飛躍的に進展し、今年中には商品化が予定され、数年後には100億を超える売り上げが見込まれるまでに成長した。このような急激な実用化の進展は、CRESTなしでは起こらなかったであろうと確信している。材料研究ではしばしば、大学等で発明された基本技術の実用化が遅れ、実際に上市されるのは、基本特許が切れてからという事例が少なくないと聞いている。むしろ、基本特許などが抑えられている技術の場合には、企業も特許が切れるタイミングを見計らって本格的に参入する傾向もあるようである。しかし今回の場合には、他では得られない豊富な研究資金を長期にわたって基礎研究に投入していただいた結果、実用化する上で障害となる様々な技術的な問題を解決することができた。そのため、企業側も短期間で商品化する意欲を掻き立てられ、事業化に大きな弾みがついたことを強調しておきたい。その点で、茅先生のご指導と、三吉技術参事、安川事務参事のキメの細かい数多くのご支援には、深くお礼申し上げたい。今後は、本技術の様々な分野への実用化を目指して、NEDOの実用化研究開発や様々な企業との共同研究開発をさらに加速していく所存である。

一方で、本技術の基礎研究についてもまだまだ解決しなければならない課題が山積みになっている。本研究の代表者の恩師である故和田八三久東京大学名誉教授は、常々、「応用が進まないと基礎も伸びない」と言われていた。実際に様々な企業で実用化が進むと、我々の予想外の機能や現象が次々に発見され、それを説明するためにさらなる基礎研究の推進が強く求められている。特に、実用化が急速に進んでいる固体状態での滑車効果の検証と制御が、今後の重要な基礎研究の課題であると認識している。もし固体状態で滑車効果を完全に制御することが可能であれば、

高分子材料が一変することも夢ではないと予想している。したがって今後は、本技術の基礎研究についてもさらに強力に推進していくつもりである。

「架橋点が動く高分子材料」は、その発明からまだ 10 年も経っていないきわめて新しい技術である。日本発の本技術を基礎・応用の両面で展開させていくことにより、我が国の科学技術と産業の発展に少しでも貢献できればと考えている。