ポリロタキサンの分子構造・ダイナミクスと環動ゲルの力学物性

眞弓 皓一, 伊藤 耕三

(東京大学大学院 新領域創成科学研究科)

Structure and Dynamics of Polyrotaxane and Mechanical Properties of Slide-ring Gels

Koichi Mayumi and Kohzo Ito

Graduate School of Frontier Sciences, University of Tokyo

ABSTRACT

Polyrotaxane (PR) is a typical supramolecule, in which cyclic molecules are threaded onto a linear polymer chain. The cyclic molecules in PR can slide and rotate on the polymer chain. PR has been applied to a novel kind of polymer network, called “slide-ring (SR) gel”, which is prepared by cross-linking cyclic molecules belonging to different PRs. The cross-linking point of SR gels can slide along the polymer chains, and this unique structure causes the high extensibility of SR gels. We have investigated the structure and dynamics of PR at molecular level by contrast variation small-angle neutron scattering and neutron spin echo. The contrast variation methods allow us to elucidate the structure and dynamics of rings and polymers separately. Furthermore, we studied the macroscopic mechanical properties of SR gels and proposed a novel molecular theory for SR gels, which considered the alignment entropy of cyclic molecules on polymer networks.

Keywords: *gels, small-angle neutron scattering, neutron spin echo, contrast variation*

1. はじめに

従来の合成高分子は低分子量モノマーを共有結合によって重合したものがほとんどであったが、近年超分子化学の技法を応用することで、非共有結合を利用した高分子の分子設計が行われるようになってきている[1]. 超分子化学とは、水素結合、疎水性相互作用、van der Waals 力などの共有結合以外の結合を利用することで分子複合体を構築する有機化学の一分野である [2]. 我々は非共有結合によって形成された超分子ポリマーのうち、幾何学的な絡み合いによって集合した分子複合体であるトポロジカル超分子 (mechanically interlocked molecules) に着目している [3,4]. トポロジカル超分子の代表例としては、環状分子が相互貫入したカテナンや、軸分子が環状分子を貫通し、更に環状分子が抜けられないように軸分子の末端が封鎖されたロタキサンなどがある. ロタキサンのうち、環状分子を複数個含むものをポリロタキサンと呼ぶ (Fig.1 左). トポロジカル超分子の特長は、各分子が幾何学的な拘束によって束縛されながらも、相対的な運動自由度を残している点にある. 例えば、ロタキサンの場合、内部の環状分子は軸分子上を自由に回転およびスライドすることができる. この分子内運動自由度を利用することで、従来の

Fig.1 Schematic view of polyrotaxane and slide-ring gels.

高分子と異なる動的物性を持った新規機能性材料が生み出されている[5,6,7].

環状分子の軸分子上における回転・スライドの運動自由度を利用したロタキサンの応用例としては、pH などの外場によって環状分子の軸分子上における位置を制御する分子スイッチ[8]や、環状分子に薬物を担持させたドラッグデリバリーシステム[9]などが提案されているが、実用には至っていない. このような分子レベルのナノ材料に加えて、巨視的な新規材料として、幾何学的な分子結合によって高分子鎖を架橋した高分子架橋体が開発されている[6,7]. 奥村らは、ポリロタキサンの環状分子間を化学架橋することで、ポリロタキサンが

8 の字の架橋点によって連結された高分子ネットワークを作製し、環動ゲル (Slide-Ring Gel) と名付けた (Fig.1 右) [10]. 高分子鎖が共有結合によって直接架橋された従来の化学ゲルでは、架橋点間分子量に大きな分子量分散があるため、ゲルを変形させると短い鎖に応力が集中し、小さな変形で破壊に至ってしまう (Fig.2 (a)). 一方、環動ゲルにおいては、8 の字架橋点を通して短い分子鎖に他の部分から鎖が供給され、ゲル内部の応力集中が緩和される (Fig.2 (b)). したがって、環動ゲルは従来の化学ゲルに比べて高分子鎖の破断が起こりにくいことが期待される。

Fig.2 Schematic comparison between chemical and slide-ring gel.

ポリロタキサンはナノ材料への応用が進展する一方で、ポリロタキサンの分子レベルにおける静的構造および分子ダイナミクスに関する基礎研究は、機能性材料の分子設計に不可欠であるにも関わらず、十分に行われてこなかった。最大の問題は、ポリロタキサンが環状分子と軸高分子からなる多成分系であり、その分子レベルにおける振る舞いを明らかにするためには、各成分の情報を分離する必要があることである。本稿では、コントラスト変調中性子散乱法を用いることで、ポリロタキサン中の環状分子と軸高分子の微視的構造および分子ダイナミクスをそれぞれ分離して観察した結果について報告する。さらに環状分子のスライド運動と環動ゲルの力学物性をつなぐ分子論についてもあわせて紹介する。

2. コントラスト変調 SANS を用いたポリロタキサンの分子構造解析

本節では、溶液中におけるポリロタキサンの分子構造をコントラスト変調小角中性子散乱法 (CV-SANS) によって調べた結果について述べる [11,12]. ポリロタキサン溶液は、環状分子、軸高分子、溶媒の 3 成分系であり、その散乱関数は 3 つの部分散乱関数の足し合わせとして表される (Fig.3) :

$$I(Q) = \Delta\rho_c^2 S_{cc}(Q) + \Delta\rho_p^2 S_{pp}(Q) + 2\Delta\rho_c \Delta\rho_p S_{cp}(Q) \quad (1)$$

$S_{cc}(Q)$ は環状分子の自己相関、 $S_{pp}(Q)$ は軸高分子の自己相関、 $S_{cp}(Q)$ は軸分子・環状分子間の相互相関を表す部分散乱関数である。 $\Delta\rho_i$ は成分 i と溶媒との散乱長密度差であり、各成分の散乱コントラストを表す (C : 環状分子, P : 高分子)。ポリロタキサンの分子構造を求めるためには、それぞれの部分散乱関数を解析する必要がある。 $S_{cc}(Q)$ か

らは環状分子の軸高分子上における配列、 $S_{pp}(Q)$ からは軸分子の形態、 $S_{cp}(Q)$ からは環状分子と軸高分子の空間相関が分かる。部分散乱関数 $S_{ij}(Q)$ は、重水素化によって散乱コントラスト $\Delta\rho_i$ を様々に変調させた試料の散乱関数 $I(Q)$ を、式(1)に基づいて解析することで得られる。

Fig.3 Schematic representations of polyrotaxane in solution showing the decomposition of scattering intensity $I(Q)$ into partial scattering functions.

Fig.4 Partial scattering functions of CD-CD, S_{cc} (●); PEG-PEG, S_{pp} (▼); and CD-PEG, S_{cp} (Δ).

実験には、ポリエチレングリコール (PEG) を軸高分子、 α -シクロデキストリン (CD) を環状分子とするポリロタキサンを用いた。コントラストを変調するために、通常の h 体のポリロタキサン (h-PR) に加えて、重水素化 PEG を軸高分子としたポリロタキサン (d-PR) を合わせて合成した。溶媒はジメチルスルホキシド (h-DMSO) と重水素化 DMSO (d-DMSO) の混合溶媒を用いた。d-DMSO と h-DMSO の混合比率を h-PR, d-PR それぞれに対して 4 点変化させることで計 8 点のコントラストで SANS 実験を行った。Fig.4 にその散乱関数を成分分解することによって得られた部分散乱関数を示す。まず、相互相関を表す $S_{cp}(Q)$ は正の値となり、この正の相関はポリロタサン中の環状分子と軸分子とが互いに幾何学的に絡み合っていることを意味している。ポリロタキサンの超分子構造を裏付ける決定的な実験結果である。また、軸分子の形状を表す $S_{pp}(Q)$ と環状分子の構造を表す $S_{cc}(Q)$ がほぼ同様の Q 依存性を示していることから、ポリロタキサン中の環状分子は軸高分子上にランダムに配列していることが分かった。

また、 $S_{pp}(Q)$ を worm-like chain model の散乱関数を用いて解析したところ、ポリロタキサンにセグメント長は46 Åであった。これは環状分子を含まない軸分子単独の場合の約2倍の値であり、環状分子の存在によって軸分子が剛直になることが定量的に示された。

3. コントラスト変調 NSE を用いたポリロタキサンの分子ダイナミクスの観察

ポリロタキサンの最大の特徴は、環状分子が軸高分子上に束縛されながらも、回転およびスライドという相対的な運動自由度を残している点にある。我々は、CD と PEG からなるポリロタキサン溶液中における分子ダイナミクスを中性子スピンエコー法 (NSE) によって調べた [13,14]。中性子スピンエコー法を用いた理由は以下の2つである。まず、中性子スピンエコー法は CD および高分子セグメントの運動を直接観察するには最も適した nm スケールの空間分解能を有している点が挙げられる[15]。2つ目の理由としては、前節で用いたコントラスト変調法を NSE に適用することで、ポリロタキサンのような環状分子と線状高分子からなる多成分系において、各構成要素のダイナミクスを分離して調べることができることである。

3.1 コントラスト変調 NSE の原理

CD, PEG, 溶媒の3成分系であるポリロタキサン溶液の規格化された中間散乱関数は、以下のよう記述される：

$$\frac{I(Q,t)}{I(Q)} = \Delta\rho_c^2 \frac{S_{cc}(Q)}{I(Q)} \frac{S_{cc}(Q,t)}{S_{cc}(Q)} + \Delta\rho_p^2 \frac{S_{pp}(Q)}{I(Q)} \frac{S_{pp}(Q,t)}{S_{pp}(Q)} + 2\Delta\rho_c\Delta\rho_p \frac{S_{cp}(Q)}{I(Q)} \frac{S_{cp}(Q,t)}{S_{cp}(Q)} \quad (2)$$

ここで、 $S_{cc}(Q, t)$ および $S_{pp}(Q, t)$ はそれぞれ CD, PEG の自己拡散、 $S_{cp}(Q, t)$ は CD と PEG 間の相対運動に対応する部分散乱関数である。 $S_{ij}(Q)$ は前節で扱った静的な部分散乱関数である。式(2)より、多成分系の $I(Q, t)/I(Q)$ は、各成分の自己相関あるいは成分間の相互相関に対応する $S_{ij}(Q, t)/S_{ij}(Q)$ の足し合わせとなる。足し合わせの重みは、各成分の散乱コントラスト $\Delta\rho_i$, $\Delta\rho_j$ とそれらの静的な散乱強度 $S_{ij}(Q)$ によって定まる。コントラスト変調 NSE による運動モードの分離は以下の手順で行えばよい。(1) まずコントラスト変調 SANS によって静的な部分散乱関数 $S_{ij}(Q)$ を測定する。(2) 様々なコントラストで NSE 測定を行い、 $I(Q, t)/I(Q)$ を実測する。(3) (1), (2)によって得られた $I(Q, t)/I(Q)$ から、式(2)を用いて $S_{ij}(Q, t)/S_{ij}(Q)$ を算出する。

3.2 結果と考察

我々は、PEG および CD を重水素化することによって散乱コントラストの異なる3種類のポリロタキサン溶液を調整した。まず、PEG は h-PEG に

加えて、溶媒である d-DMSO と散乱長密度が完全に一致する (コントラストが消える) ように、h 体モノマーと d 体モノマーを 3:7 の比率で重合した部分重水素化 PEG (dh-PEG) を準備した。また、CD は水酸基に h 体および d 体のヒドロキシプロピル基を導入することで散乱コントラストを変化させた。合成したポリロタキサンは3種類であり、PEG・CD とともに h 体である h-PEG/h-CD, CD からの散乱が支配的である dh-PEG/h-CD, 逆に PEG からの散乱が強い h-PEG/d-CD である。溶媒には d-DMSO を用い、ポリロタキサン溶液の高分子濃度は5%とした。

Fig.5 に3種類のポリロタキサン溶液の中間散乱関数を示す ($Q = 0.08 \text{ \AA}^{-1}$)。PEG と CD が互いにスライド運動をするなど独立した運動モードを有している場合、散乱コントラストを変えることによって中間散乱関数は変化することが予想されたが、実際の実験結果としては、3種類のポリロタキサン溶液の中間散乱関数はほぼ同じであった。つまり、PEG セグメントの運動を表わす $S_{pp}(Q, t)$ と CD の運動を表わす $S_{cc}(Q, t)$ は観察した時間領域 ($0 < t < 30 \text{ ns}$) においてほぼ一致しており、PEG と CD の相対運動であるスライド運動は PEG のセグメント運動よりも十分遅いということである。

NSE の時間領域では、CD は PEG に引きつられて運動しており、両者の運動を区別する必要はない。以下、ポリロタキサンを一つの高分子鎖として粗視化して考え、h-PEG/h-CD の中間散乱関数を詳しく解析する。ポリロタキサン溶液 (h-PEG/h-CD) の中間散乱関数の短時間部分 ($0 < t < 10 \text{ ns}$) を単一指数関数 $\exp(-\Gamma t)$ によってフィッティングした。Fig.6 に Γ/Q^2 の Q 依存性を示す。比較のために同じ高分子濃度 (5%) の PEG 溶液の結果も合わせて示している。PEG 溶液とポリロタキサン溶液を比較すると、初期緩和速度 Γ はポリロタキサン溶液の方が小さい値となっていることが分かる。つまり、PEG の局所ダイナミクスは CD に包接されることによって抑制される。PEG 溶液、ポリロタキサン溶液ともに、low- Q から high- Q にかけて、 Γ/Q^2 が一定 ($\Gamma \propto Q^2$) となる領域から、 Γ/Q^2 が Q に比例する ($\Gamma \propto Q^3$) 領域への転移が見られる。これは、low- Q では高分子鎖が絡み合った網目鎖の拡散モード (協同拡散) が観察されるのに対して、網目のサイズに対応する空間領域を境に、high- Q では高分子鎖内部のセグメント運動が観察されるためである[15]。

セグメント運動が観察された Q 領域における中間散乱関数を Zimm モデルによって解析した。Zimm モデルは、バネとビーズが連なったできた連結鎖が溶媒中に存在する (ビーズ間に流体力学的相互作用が働く) 場合におけるセグメントダイナミクスを記述した理論モデルである[16]。CD を含まない PEG 単独の溶液の場合、セグメントダイナミクスが観察される Q 領域の中間散乱関数は、Zimm モデルによる予測とほぼ完全に一致した。一方、Fig. 5 に示したように、ポリロタキサン溶

液の中間散乱関数は Zimm モデルの理論曲線から大きく逸脱した。Fig.5 の点線は、SANS から算出されたセグメント長 $b=5.1 \text{ nm}$ および測定時の温度 (70°C) における溶媒の粘度 $\eta=1.34 \text{ cP}$ を用いた際の Zimm モデルによる理論曲線であり、ポリロタキサン溶液の中間散乱関数は理論曲線に比べて緩和が遅いことが分かる。つまり、ポリロタキサンの分子ダイナミクスは Zimm モデルによって予測される分子運動よりも遅い。これは、ポリロタキサンは CD を含んでいるため PEG のような通常の高分子鎖に比べて分子鎖が太く、また CD の包接によってより剛直な分子形態をとっていることが原因であると考えられる。

Fig.5 Intermediate scattering functions at $Q = 0.08 \text{ \AA}^{-1}$ for polyrotaxane solutions: h-PEG/h-CD (●); h-PEG/d-CD (△); and dh-PEG/h-CD (■). The dashed line represents the prediction of Zimm model.

Fig.6 Plot of Γ/Q^2 as a function of Q for PR and PEG in d-DMSO.

4. 環動ゲルの力学物性

環動ゲルの内部には、軸高分子のセグメント運動と環状分子のスライド運動という 2 種類の分子運動が存在する。コントラスト変調 NSE の結果から、CD のスライド運動は PEG のセグメント運動よりも十分遅いことが分かっている。従って、環動ゲルの弾性率は Fig.7 に示した周波数依存性を示すことが予想される。まず、軸高分子のセグメント運動のタイムスケールに対応する周波数でガラス状態（軸高分子のセグメント運動が凍結された状態）からゴム状態（軸高分子のセグメントが自由に運動している状態）への転移が起こる（ガラス-ゴム転移）。これは通常の高分子材料でも観察される力学緩和である。ゴム状態を示す周波数領域において、8 の字架橋点を含めて環状分子は依然として軸高分子上でスライドすることができ

ないため、高分子は化学ゲルと同様、固定架橋点によって架橋されていると見なすことができる。従って、ゴム状態における復元力は高分子鎖の形態エントロピー変化に由来する。次に、低周波領域では、環状分子のスライド運動に対応した周波数域において、ゴム状態から環状分子がスライドしている状態（スライド状態）への力学緩和（スライディング転移）が起こると考えられる [17]。実際、CD と PEG からなるポリロタキサンを架橋した環動ゲルにおいて、ガラス転移とは異なる力学緩和が観察されている [18,19]。スライド状態における環動ゲルの力学物性を議論する際には、軸高分子の形態エントロピーに加えて、環状分子の軸高分子上における一次元の配置エントロピーを考慮する必要がある。

Fig.7 Dynamic modulus of slide-ring gels.

環動ゲルの 8 の字架橋点のスライドして、架橋点間に存在する未架橋の環状分子が圧縮されると、環状分子の配置エントロピーが減少して、架橋点に復元力が生じる [17,20]。この時、架橋点間の未架橋環状分子を気体分子、架橋点間の軸高分子鎖をピストンと見なせば、環状分子によるエントロピー弾性は空気ばねとのアナロジーが成立する [17,20]。実際に、環動ゲルを一軸伸長すると、Fig.8 のように、延伸と垂直方向の環状分子は軸高分子上で密に、延伸方向の環状分子は疎になり、架橋点間の環状分子の空間分布に不均一性が生じて環状分子のエントロピーが低下する。その結果、元の均一な空間分布に戻ろうと復元力が働く。この環状分子の配置エントロピーによる弾性は、通常の紐のみからなる高分子材料には見られない新しいエントロピー弾性である。ポリロタキサンの状態では互いに独立であった高分子の形態エントロピーと環状分子の配置エントロピーが、架橋したことによって強く関連することになったことは注目に値する。

ここで、高分子の形態エントロピーと環状分子の配置エントロピーの双方を考慮した理論モデルを考える [21]。環動ゲルにおける高分子の形態エントロピーは Free Junction Model によって既に計算されている [22]。Fig.8 に示したような、x, y, z 方向の 3 つの鎖から成る一つの単位格子に着目し、それぞれの鎖のセグメント数は初期状態では等し

Fig.8 Three chain model for polymer network with movable crosslinks and uncross-linked cyclic molecules on polymer chains.

く N とする. z 方向に λ 倍の変形が加わると (x , y 方向は $\lambda^{0.5}$ 倍に変形), 8 の字架橋点を通して x , y 方向から z 方向にセグメントの移動が起こる. その結果, x , y , z 方向の各鎖のセグメント数が N_x , N_y , N_z に変化したとすると, 変形後の高分子鎖の形態エントロピーは以下になる.

$$S_{\text{Polymer}} = -\frac{3}{2}k_B \sum_i \left[\frac{2N}{\lambda N_x} + \frac{\lambda^2 N}{N_z} + \ln N_x N_y N_z \right] \quad (3)$$

この形態エントロピーを元に一軸伸長時の弾性率を算出してみると, 弾性率はゼロとなる[21]. つまり, 鎖が架橋点を完全に自由にすり抜けられる場合には, 高分子鎖に由来する復元力すなわちエントロピー弾性は生じないことになってしまう.

そこで, 環状分子の配置エントロピーを導入することにする. 架橋点間の鎖上に存在する環状分子の数を n 個とし, 1 つの高分子セグメント上に配置できる環状分子の数を 1 個とすると,

$$S_{\text{CD}} = k_B \ln \prod_i^{x,y,z} N_i C_n \quad (4)$$

となる [21]. ゲル変形後のセグメント数 N_x , N_y , N_z は, 系全体のエントロピー $S = S_{\text{Polymer}} + S_{\text{CD}}$ が最大になるように配分され则认为. 環動ゲルのヤング率 E_{SR} は, ゲルの変形によるエントロピー変化から解析的に計算することができる:

$$E_{\text{SR}} = 3\nu k_B T - 9\nu k_B T \frac{1 - f_{\text{eff}}}{(2N - 3)f_{\text{eff}} + 3}$$

$$= E_{\text{Rubber}} - \Delta E \quad (5)$$

ここで, T はゲルの絶対温度, ν は網目鎖の数密度 (以下では架橋密度と呼ぶことにする), f_{eff} は架橋点間における環状分子の充填率である. 上述の通り, 架橋点間に環状分子がない場合は, 高分子セグメントの移動は完全に自由に行われ, ゲルの弾性率はゼロとなる. しかし, 架橋点間に環状分子がある場合, 高分子セグメントの移動によって短くなった鎖上で環状分子の圧縮が起こるため, 高分子鎖の移動が抑制され, ゲルの弾性率は有限の値を示す. 式(5)において, $E_{\text{Rubber}} = 3\nu k_B T$ は共有結合からなる通常の化学ゲルの弾性率である. 従って, 環動ゲルの弾性率 E_{SR} は, 架橋点が固定された化学ゲルの弾性率 E_{Rubber} に比べて, 架橋点のスライドによる効果 ΔE だけ小さいことが分かる.

ΔE は架橋点における高分子鎖のスライドの効果を実量化したものと見なすことができる.

環動ゲルの弾性率の特徴はその架橋密度依存性に現れる. 架橋密度の異なる環動ゲルを作製し, 一軸伸長試験を行った結果, 環動ゲルの弾性率は架橋密度に対して増加したのち, ある架橋密度を境に減少に転じることが分かった (Fig. 9) [21]. 一般の化学ゲルの弾性率は架橋密度に比例して単調に増加することが知られており, この特異な架橋密度依存性は従来のゴム弾性理論とは一致しない. しかし, 環状分子のエントロピー弾性を考慮した先述の理論モデルを用いると定性的な説明が可能である. ここで重要になるのは, 架橋点間の充填率 f_{eff} が架橋密度に依存するという点である. 架橋する前のポリロタキサンの環状分子充填率を f とすると, 架橋密度が増加する (架橋点間のセグメント数 N が小さくなる) につれて架橋点間の充填率 f_{eff} は f から減少する (架橋点 1 つにつき環状分子 2 個が使われる).

$$f_{\text{eff}} = f - \frac{2}{3N} \quad (6)$$

式(5), (6)を用いて環動ゲルの弾性率の架橋密度に対する変化を計算した結果を Fig.10 に示す. 環動ゲルの弾性率 E_{SR} は架橋密度に対して増加したのち減少しており, この架橋密度依存性は実験結果と一致する. 架橋密度が高い場合, 環状分子のほとんどは架橋点に使われ, 架橋点間に環状分子はほぼ存在しない状態となる. この時, 8 の字架橋点を通した高分子セグメントの移動が自由になり, 先述の Free Junction Model の結果より, ゲルの弾性率は 0 に漸近して減少していくと考えられる.

Fig.9 Plot of elastic modulus E of SR gels as a function of cross-linker concentration.

Fig.10 Plot of calculated elastic moduli for conventional chemical gels (dashed line) and slide-ring gels (solid line) as a function of strand density ν .

5. まとめ

本稿では、線状高分子が複数の環状分子を貫いた分子複合体であるポリロタキサンの分子レベルにおける構造とダイナミクスをコントラスト変調中性子散乱法によって観察した結果と、その実験的知見を元にポリロタキサンの架橋体である環動ゲルの力学物性を理解する分子論的描像について紹介した。コントラスト変調中性子散乱法は複数の構成要素からなる多成分系の精密な分子構造・ダイナミクスの観察に非常に有用な手法である。コントラスト変調小角中性子散乱については既に様々な系に応用されているが、コントラスト変調中性子スピンエコー法については、実験の困難さからか、まだそれほど多くの研究例はないようである。特に部分中間散乱関数を精密に測定した例はほとんどない。今後タンパク質を含む様々な超分子複合体に適応し、複合体内部の相対的な分子ダイナミクスを観察したいと考えている。また、本稿後半で述べた環動ゲルの分子論は、溶媒を含まない環動エラストマーにも適用可能であり、環動高分子材料の応用展開においても重要な示唆を与えるものである。環動高分子材料は現在、携帯電話の耐傷性塗料、高性能誘電型アクチュエーターなどへの応用が進められている。従来の架橋高分子材料にはない環動高分子材料の特長は、架橋されることで一定の堅さを有しながらも、架橋点の可動性によって外場に対して柔軟に応答できるという点であろう。新規架橋高分子材料として環動高分子材料がより幅広く実用化されることを期待したい。

6. 謝辞

ポリロタキサン溶液に関するコントラスト変調中性子散乱の研究は、東京大学物性研究所の柴山充弘先生、日本原子力研究開発機構の遠藤仁博士、NIST 中性子研究センターの長尾道弘博士、ユーリッヒ中央研究所のDieter Richter先生と共同で行ったものである。小角中性子散乱の実験は日本原子力研究開発機構の研究用原子炉 JRR-3 に設置された SANS-U にて行った。また中性子スピンエコーの測定は、ポリロタキサン溶液のコントラスト変調実験をユーリッヒ中央研究所が所有する J-NSE、PEG 溶液の実験を東京大学物性研究所が所有する iNSE にて実施した。環動ゲルの力学物性に関する研究は、東京大学伊藤研究室の板東晃徳氏、手塚正彦氏との共同研究である。共同研究者の皆様にごの場を借りて感謝申し上げたい。

参考文献

- [1] A. Ciferri, *Supramolecular Polymers*, Taylor & Francis (2005).
- [2] J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*. Weinheim: Wiley-VCH (1995).
- [3] J. P. Sauvage and C. Dietrich-Buchecker, *Molecular Catenanes, Rotaxanes, and Knots*, Wiley-VCH (1999).
- [4] F. M. Raymo and J. F. Stoddart, *Chem. Rev.*, 99, 1643 (1999).

- [5] A. Harada, A. Hashidzume and Y. Takashima, *Adv. Polym. Sci.*, 201, 1 (2006).
- [6] T. Takata, N. Kihara and Y. Furusho, *Adv. Polym. Sci.*, 171, 1 (2004).
- [7] J. Araki and K. Ito, *Soft matter*, 3, 1456 (2007).
- [8] S. A. Nepogodiev and J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* 98, 1959 (1998).
- [9] T. Ooya and N. Yui, *J. Control. Rel.*, 58, 251 (1999).
- [10] Y. Okumura and K. Ito, *Adv. Mater.*, 13, 485 (2001).
- [11] K. Mayumi, H. Endo, N. Osaka, H. Yokoyama, M. Nagao, M. Shibayama and K. Ito, *Macromolecules*, 42 6327 (2009).
- [12] H. Endo, K. Mayumi, N. Osaka, K. Ito and M. Shibayama, *Polym. J.*, 43, 155 (2011).
- [13] K. Mayumi, M. Nagao, H. Endo, N. Osaka, M. Shibayama and K. Ito, *Physica B*, 404, 2600 (2009).
- [14] K. Mayumi and K. Ito, *Polymer*, 51, 959 (2010).
- [15] D. Richter, M. Monkenbusch, A. Arbe and J. Colmenero, *Adv. Polym. Sci.*, 174, 1 (2005).
- [16] M. Doi and S. F. Edwards. *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford University Press (1986).
- [17] K. Ito, *Polym. J.*, 44, 38 (2011).
- [18] G. Fleury, G. Schlatter, C. Brochon, C. Travelet, A. Lapp, P. Lindner and G. Hadzioannou, *Macromolecules*, 40, 535 (2007).
- [19] K. Kato and K. Ito, *Soft Matter*, 7, 8737 (2011).
- [20] E. Sevick and D. Williams, *Langmuir*, 26, 5864 (2010).
- [21] K. Mayumi, M. Tezuka, A. Bando and K. Ito, *Soft Matter*, 8, 8179 (2012).
- [22] K. Ito, *Polym. J.*, 39, 489 (2007).