

## 高分子ゲルおよびミセルの中性子散乱に魅せられて

柴山 充弘

(東京大学 物性研究所)

## Neutron Scattering on Polymer Gels and Micelles

Mitsuhiro Shibayama

Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo

## ABSTRACT

Polymer gels are functional soft materials with high-water absorbency and good affinity to various kinds of solutes, such as foods, cosmetics, and medicines. Because of these characteristic features, gels have been used in daily life over the centuries. Due to their complicated network structures, however, polymer gels have been recognized as messy systems in chemistry and physics. However, the discovery of volume-phase transition of gels in 1978 shed a light on gels. Polymer gels became one of the most topical themes in soft-condensed matter physics. Another aspect of gels is their fragility. Because of it, gels have not been applied to constructional materials. In the beginning of this century, however, several types of super-tough polymer gels were discovered and developed especially in our country. Now, polymer gels have various potential applications not only to foods and cosmetics but also to bioengineering tissues, medicine, and even to constructional materials. In order to understand and improve the properties of gels, it is essential to investigate the structure of gels. I have been devoted in structural characterization of polymer gels with neutron scattering during the last three decades. This article reviews neutron scattering studies on polymer gels together with micelles from a personal viewpoint.

Keywords: *polymer gels, polymer physics, small-angle neutron scattering, high-performance gels, inhomogeneities, micelles, Rheo-SANS, contrast-variation SANS.*

## 1. はじめに

この度、日本中性子科学会学会賞受賞の榮譽に浴し、私を中性子散乱研究の道へと導いてくださった恩師の方々、推薦してくださった先生方、選考委員の方々、そして何よりもともに研究してきた仲間たちにお礼を申し上げたい。私の中性子散乱との出会いは、1983年、留学先のマサチューセッツ州立大学高分子研究所の R. S. Stein 先生に中性子散乱による高分子ブレンドの相溶性の研究を勧められたことに始まる。Stein 先生は高分子固体の光散乱の理論・実験研究の大家で、1960年代より結晶性高分子の球晶構造解析を始め、Rheo-Optics (高分子の流動光学的性質の研究) や高分子ブレンドの研究などにおいて輝かしい業績をもつ米国有数の高分子物理学者である。私の留学当時には中性子散乱を積極的に高分子研究へと応用しており、重水素化ラベルによる高分子ブレンドの研究もその一つであった。私は小角 X 線散乱によるブロック共重合体の構造解析で学位を取っていたので、次は中性子小角散乱 (SANS) に

よる高分子ブレンドの研究を、と意欲満々で研究に取り組んだ。もっとも、一大学に中性子散乱施設などあるはずもなく、NBS (アメリカ標準局 National Bureau of Standards; NBS, 1989年に National Institute of Standards and Technology; NIST と改称) に出張しての実験を繰り返した。NBS では新進気鋭の C. C. Han 博士 (Fig. 1) が私を迎えてくれた。初めて入った NBS 原子炉施設の大きさと小角散乱装置の偉容は今でも鮮明に脳裏に焼き付いている。1年半の滞在期間に高分子ブレンドの相溶性と臨界現象の研究[1]などを終え、京都工芸繊維大学に職を得た。そこで高分子ゲル



Fig. 1 With Dr. Charles Han at NBS (1984).

の研究を始めることとなったわけだが、折良く1989年の第1回ゲルシンポジウム(繊維高分子研究所開催)にてMITの田中豊一教授に出会い、彼の研究室への留学を勧められた。そして、1991年4月から1年間のMIT時代が始まった。田中教授は、1973年にゲルの協同拡散理論[2]を提唱し、1978年にはゲルの体積相転移を発見するなど[3]、まさに高分子物理の分野ではスーパースターであった。私は中性子散乱研究の経験を生かし、体積相転移の微視的構造解析を提案した。田中教授からはゲル研究のおもしろさに加え、研究者としてのあり方、とくにMIT魂についていろいろと学ばせていただいた。

米国での1年間のゲル研究の過程で中性子散乱がゲルの研究にはもってこいのツールだと確信するに至った。重水中でゲルを調製するだけで立派な中性子散乱用試料ができてしまうからである。3回におよぶNIST出張で得た宝の山のデータをMacintosh SE/30を駆使して日夜解析し、Nature[4]を含む3編の論文[5, 6]と1編の総説論文[7]を書き上げ、万感の思いで帰国した。折しも、帰国した1992年には日本原子力研究所の研究炉JRR-3の改造が済み、小角散乱装置SANS-Uが運転を開始した頃であり、今井正幸氏(当時物性研助手、現東北大理学部教授)が装置の立ち上げや改造を行っていた。今井氏のおかげで日本でも中性子散乱実験を始めることができた。以来、東京大学物性研究所中性子散乱全国共同利用プログラムに毎年応募し、SANS-Uのヘビーユーザーとなり、感熱性ゲルやイオンコンプレックス性ゲルの構造解析やゲルの不均一性の研究など、中性子散乱を用いた高分子ゲル研究を数多く手がけることができた[8, 9]。こうした縁もあり、2000年には東大物性研へと研究の場を移すこととなり、今日に至っている。以下に受賞の対象となった研究の概要を紹介する。

## 2. ゲルの体積相転移とマイクロ相分離

ゲルの体積相転移とは、その名の通りゲルの体積が環境の変化に伴い不連続的に変化する現象である。通常、ゲルは環境の変化に対して連続的に体積を変化させるが、体積相転移では、あたかも液体の気液転移のように不連続的な転移をする(一次相転移)。これはvan der Waals気体において分子間力が重要であるように、ゲルを構成する高分子と溶媒との間の分子間力(たとえばvan der Waals力、水素結合、疎水性相互作用、静電相互作用など)のわずかな変化に対し、自由エネルギーに極大極小が現れるときに不連続体積相転移が観察される。ゲルの自由エネルギーはゲル網目を構成する高分子鎖の弾性エネルギー(エントロピー弾性)と分子間力に起因する混合自由エネルギーからなり、両者が拮抗するところで平衡膨潤状態となる。この場合、体積変化は連続的であるが、ゲルに荷電基が導入されると、上述の2項に解離した自由イオンの並進エントロピーに起因する自由エネルギーが加わるため体積相転移は不連続的

になる。そこで、この不連続体積相転移を起こすゲルに対して、小角中性子散乱実験(SANS)を行った。その結果、転移前後において、ゲル中にはナノオーダーの著しい濃度揺らぎが発現し、SANSにピークをもたらすことを発見した[6]。Fig. 2はその様子をゲルの顕微鏡写真、およびゲルの網目構造の模式図とともに示したものである。試料として用いたのはガラスキャピラリーを鋳型として作成した一片の棒状ゲルである。このゲルが転移温度(領域)では膨潤相と収縮相が共存した状態となる。一片のゲルは連続体であるので、膨潤状態(写真の左側)から収縮状態(右側)へと連続的に形状は変化している。巨視的には膨潤相、収縮相ともに透明なゲルであるが、SANSで観察すると左の図に示したように温度の上昇とともにピークの出現を伴う著しい散乱強度の増大が見られた。これは、ゲル網目中の荷電部位とそうでないところの間で濃度揺らぎが発現し、それが温度の上昇とともに増幅されていったことを示している。高分子鎖が架橋によって固定されているというゲルの特性のため、濃度揺らぎの波長は成長できず、振幅だけが增大していく。SANSはその様

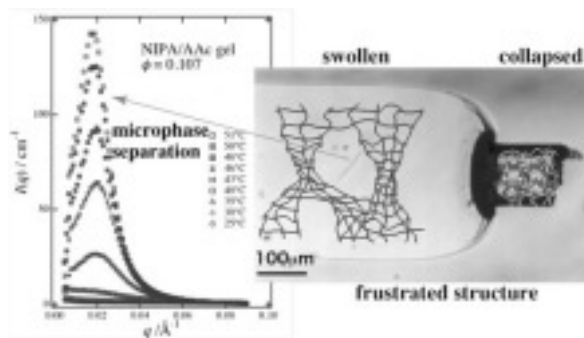


Fig. 2 (right) weakly charges gel undergoing volume-phase transition and cartoons showing concentration fluctuations. (left) SANS curves of the corresponding gels.

子を忠実に再現している。一方、非荷電ゲルでは、そのようなピークは現れず、散乱ベクトル  $q = 0$  での著しい散乱強度の増大、すなわち臨界現象(二次転移)が観測された[5] ( $q$ は散乱ベクトルの絶対値)。この現象は予想だにしていなかっただけに当初は理解に苦しんだが、当時、発表されて間もないモスクワ大学のErukhimovichらの弱電解質高分子溶液についての理論的研究[10]の助けもあり、この不思議な現象の理解が急速に進んだ。これがゲルの体積相転移の微視的研究の端緒となり、散乱による構造解析はもとより体積相転移の分子論的理解の発展に繋がった。

## 3. ゲルの不均一性

高分子ゲルの構造解析は1970年代より、光散乱や小角X線散乱、ゲルを乾燥させて電子顕微鏡で観察する形態観察などが盛んに行われてきた。その過程でゲルの小角散乱には説明できない散乱強

度の立ち上がりが見られることが数多く報告された。特に、延伸などによってゲル変形させた時に現れる、延伸方向へ散乱強度の増大したパターンは散乱理論から予想されるパターンと真逆であったので、**abnormal butterfly pattern**と名付けられ、盛んに議論され、1994年のPolymer Physics Gordon Conferenceのディベートの一つにもなった。議論のなかで有力であったのが、合金や磁性体の研究でも議論されている**quenched inhomogeneities**説と**annealed inhomogeneities**説であった。前者は、架橋導入により構造が凍結したことに**abnormal butterfly pattern**が現れるとするものであり、後者は熱平衡状態として**abnormal butterfly pattern**が観察されるという説であった。結果は、前者が正しいとされ、ゲルには架橋導入に伴う凍結した不均一性(**frozen inhomogeneities**)が存在し、それが散乱に大きく寄与するということが理解されていった[11, 12]。

筆者らはゲルの不均一性を理解するため、架橋剤濃度を変化させた一連のゲルを調製し、系統的なSANS実験や光散乱実験を行い、架橋と不均一性の関係、架橋法による不均一性の違い、架橋効果(**pinning effect**)と温度効果(**phase separation**)

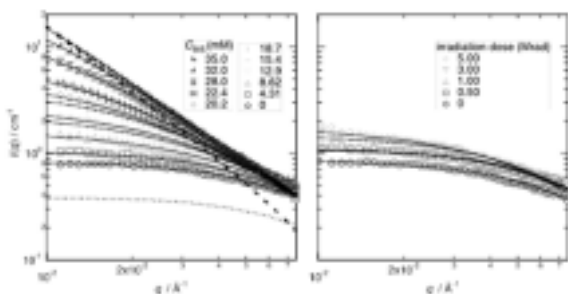


Fig. 3 Comparison of SANS curves for (left) chemically crosslinked and (right) gamma-ray crosslinked PNIPAm gels.

など、ゲルの本質的理解につながる多くの研究を行った[9]。Fig. 3は通常の化学架橋によって作成されたゲル(左)と高分子溶液をガンマ線架橋して得られたゲル(右)のSANS曲線を比較したものである[13]。それぞれ、高分子溶液(未架橋)から次第に架橋密度を増加させたSANS曲線を示しているが、両者には大きな違いが見られ、化学架橋ゲルの方が $q$ の小さな小角領域において、はるかに散乱強度の上昇が著しい。これは、化学架橋ゲル(高分子の重合との同時架橋)の方が後架橋(ガンマ線架橋ゲル)よりも不均一性が大きくなりやすいことを示している。不均一性は膨潤・収縮の速度論やゲルの光学的性質などにも影響を与えるため、ゲルアクチュエーターやコンタクトレンズの設計や開発において重要な知見を与える。

#### 4. 高強カゲルの構造解析

2000年代に入ってからゲル科学の世界に革命的な発見が立て続けに起こった。Fig. 4に従来のゲル(a)と新たに発見された新規ゲル(b-d)の模式

図を示す。従来のゲルは合成高分子網目の宿命として網目が不揃いであり、そのため変形に対して網目の疎な部分から破壊が起こり、ゲルは柔らかくて弱いものと考えられていた(Fig. 4a)。しかし、2001年に伊藤耕三教授らは架橋点が高分子鎖に沿って動くことのできる環動ゲルを開発した(Fig. 4b)[14]。このゲルは環に紐を通したような構造をしており、環同士が8の字型に繋がっているため、紐と高分子で無限網目を形成した構造をしている。そのため、外部からの歪みがかかると、架橋点が動滑車のように自動的に動いて力の分散をされると考えられている。筆者らは、この「仮説」を実証するために、SANS実験ならびに、中性子スピンエコー(NSE)実験を行い、架橋点の可動性を実証した[15-17]。

2002年には原口和敏博士らが水中で無機鉱物クレイの存在下、N-イソプロピルアクリルアミド(NIPAm)を重合して得られるナノコンポジット

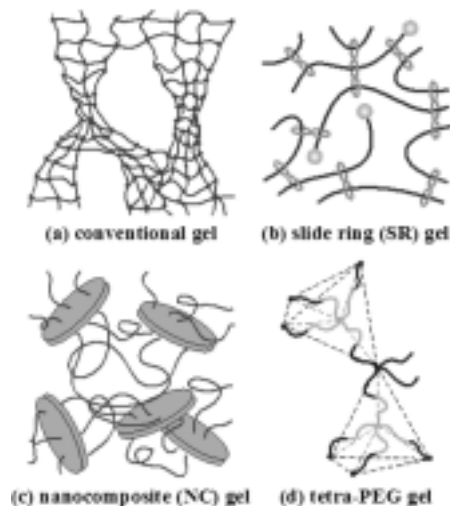


Fig. 4 Schematic illustration of (a) conventional gels, (b) slide ring (SR) gels, (c) nanocomposite gels, and (d) tetra-PEG gels.

ゲル(NCゲル)を開発した(Fig. 4c)[18]。このNCゲルは脆くて弱いというゲルに対する従来の常識を覆し、輪ゴムのように10倍以上の高延伸が可能で、引っ張り強度や圧縮強度も非常に大きいハイドロゲルである。筆者らはNCゲルの高延伸性や高強度発現のメカニズムを探るべく一連のSANS実験を行った[19-21]。NCゲルは高分子(P)、クレイ(C)、水(W)の3成分系であるため、最初はゲル中のクレイ、高分子網目の構造をコントラストマッチング法により研究し、円板状クレイが架橋密度の高い架橋点(面)として働き、かつ架橋点間の高分子分子量が数100万にも及ぶため高強度・高延伸性が発現することを示した。さらに、遠藤仁博士(現KEK准教授)が助教としてメンバーと加わったことで、彼の得意とするコントラスト変調法を使った中性子小角散乱(CV-SANS)による研究を展開した[20]。コントラスト変調法では、Fig. 5に示すように、クレイの散乱 $S_{cc}(q)$ 、高分子の散乱 $S_{pp}(q)$ のほか、それらのクロスター



ム  $S_{CP}(q)$ に関する情報が得られる. この  $S_{CP}(q)$ の解析により, NC ゲルではゲル中でクレイ表面に高分子鎖が高密度で凝集した構造をしており, この高分子鎖が「溜め」となるため, ゲルの高延伸性を可能にしていることが確かめられた.

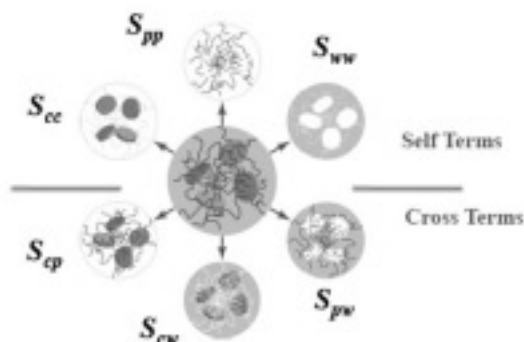


Fig. 5 Schematic illustration of contrast-variation (CV) method for three-component system consisting of C (clay), P (polymer), and W (water).

### 5. 高強度ゲルの変形機構

X線散乱実験と比較して中性子散乱実験では物質透過性が大きいことや大きな試料が必要なことを長所として活かし, 延伸装置を試料台に取り付け, 上述した高強度ゲルについて試料延伸 SANS 実験を行った. その結果を Table 1 にまとめた[22, 23].

Table 1 Summary of deformation mechanisms and characteristic features of various high-strength polymer gels studied by SANS.

	Conv. Gel (chem. Gel)	Slide ring gel	Nanocomposite gel	Tetra-PEG gel
Deformation model				
Mech. Prop.	brittle	High elasticity High deformability	High elasticity High deformability	high elasticity high deformability
Inhomogeneities	Very large	Low $C_c$ , decreasing High $C_c$ , increasing	small	none
Scatt. pattern	Abnormal	Normal / abnormal lg. fluc/gel like	Normal lg. fluc/clay scatt.	Isotropic
Charac. feature	Inhomog. str.	Movable cross-links	Plain crosslink, large molec. wt.	Elastic blob

まず, 通常の化学架橋ゲルでは, 試料延伸に伴い著しい abnormal pattern が現れ, 不均一性の増大が認められた. 環動ゲルでは, 架橋導入率が低い場合には normal pattern が観測されるが, ある架橋導入率以上では, abnormal pattern が現れるという normal-abnormal 転移が観測された. これは, 可動架橋点の濃度が低い場合には「環動性」が発揮されるが, 可動架橋点濃度が高くなるとその機能を失うことを示している. NC ゲルでは変形による

ゲル網目の散乱に変化に加えて, クレイの配向や再配列などが起こり, 散乱パターンは複雑化した. そこで, 延伸 NC ゲルに対し, コントラスト変調実験を行い, ゲル網目, クレイ, および両者の交差項の散乱関数の延伸倍率依存性を調査した. その結果を Fig. 6 に示す[24]. この図から, 延伸に伴いゲル網目は延伸方向に引き延ばされること, クレイは延伸方向に配向していくこと, クレイ表面付近に吸着していた高分子鎖の引きはがれがおこること, などといった NC ゲル特有の変形機構が解明された. これらに対し, Tetra-PEG ゲル(後述)ではゲルを延伸しても全く散乱パターンには変化が見られず, 延伸状態においても均一・均質性が保たれているという興味深い結果が得られた.

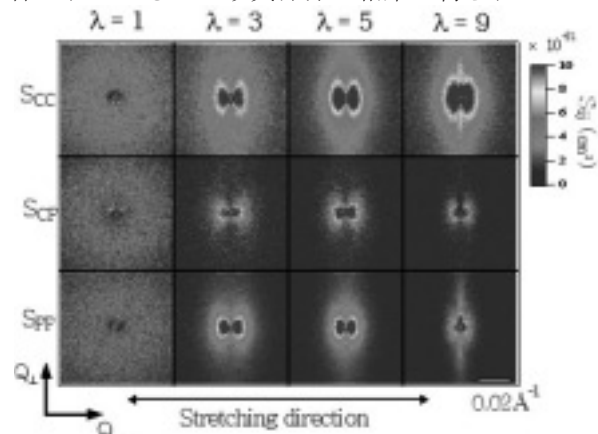


Fig. 6 Partial structure factors of NC gels under uniaxial deformation.  $S_{CC}$ ,  $S_{CP}$ , and  $S_{PP}$  denote the structure factors of clay-clay, clay-polymer, and polymer-polymer correlations, respectively.  $\lambda$  denotes the stretching ratio.

### 6. 理想高分子網目の開発と構造解析

2008年に酒井崇匡博士らとともに4枝状ポリエチレングリコール (Tetra-PEG) を末端架橋して得られる Tetra-PEG を開発した (Fig. 4d) [25]. これはアミン末端と活性エステル末端という異なる官能基を末端にもつ 2 種の Tetra-PEG の水溶液を水中で混合するだけで調製できるゲルで, 非常に反応率が高く, 欠陥の少ない高分子網目が容易に作成できることが特徴である. 力学物性に優れ, 生体適合性もあり透明性も高いことから様々な用途への応用が期待されている.

我々は SANS を用いてこの Tetra-PEG ゲル不均一性を徹底的に研究した[26, 27]. その結果, ゲルを調製した時点はもとより平衡膨潤状態においても散乱関数は対応する高分子溶液の散乱とほとんど違わなかったことから, Tetra-PEG ゲルは不均一性がほとんどない理想的な均一均質ゲルであることがわかった. さらには, 延伸状態での Tetra-PEG ゲルの SANS 実験や中性子スピネコー法によるダイナミクス研究も行ったが, やはり均質なゲルであることが裏付けられた[28, 29]. 一方で, イオン液体中で Tetra-PEG ゲルを調製することにも成

功し[30]，その網目はハイドロゲルの場合と同様、非常に均一であることも確かめられた[31]。現在、藤井健太元助教（現山口大学工学部准教授）とともに高温高压下での二酸化炭素の選択分離膜への応用研究を進めている。

### 7. Rheo-SANS によるシェイクゲルおよびミセルの研究

静置状態では液状で流動性があるが，その溶液を激しく振盪すると流動性を失うという興味深いゲルがある。このゲルはシェイクゲルと呼ばれ、ダイラタンシーと呼ばれる現象の一種で 1980 年代から知られていた[32]。ダイラタンシーとは、小さい剪断応力には液体のように振る舞い、より大きな剪断応力に対してはあたかも固体のような抵抗力を発揮する性質であり、デンプンに少量の水を加えた時に起こる現象はダイラタンシーとし

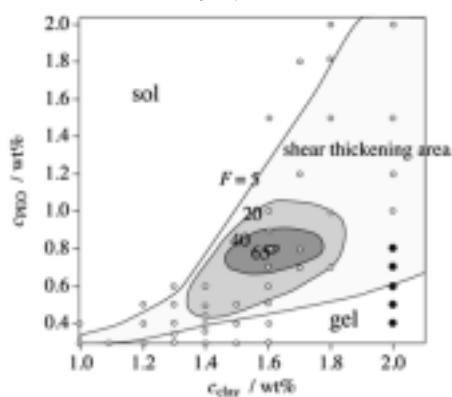


Fig. 7 Sol-gel phase diagram of clay-PEO aqueous solutions. The contour pattern indicates the degree of shear thickening.  $F$  is defined as the viscosity ratio after and before shaking.

てあまりにも有名である。我々は NC ゲルに用いたクレイをポリエチレンオキサイド (PEO) 溶液に分散した系においてもシェイクゲルが得られることを見だし、その構造と流動挙動の関係を調べた[33]。Fig. 7 はその相図であり、縦軸が PEO 濃度 ( $C_{PEO}$ )、横軸がクレイ濃度 ( $C_{clay}$ ) である。 $F$  は静置状態と振盪直後の粘度比を表しており、色が濃くなるほど  $F$  値が大きく顕著なシェイクゲル化挙動を示す。本来なら  $F$  値の大きいところで実験したかったのだが、あまりにも粘度が高くなるので、図中の黒丸で示す  $C_{clay}$  領域で Rheo-SANS 実験を行った。

Fig. 8 にその結果を示す。種々の剪断速度  $\dot{\gamma}$  で SANS 測定と粘度測定を同時測定したところ、 $100 \text{ s}^{-1}$  から  $400 \text{ s}^{-1}$  までは粘度は低く、SANS パターンは等方的であった。しかし、 $500 \text{ s}^{-1}$  にすると突然、粘度が上昇し、かつ SANS パターンは上下方向に伸びた異方性パターンとなった。これは、クレイおよび PEO 鎖が流動方向に配向したことを示している。さらに、Rheo-SANS 実験では初めてコントラスト変調実験を行った。その結果、静置状態ではかなりの量の PEO がクレイに吸着していること、粘度の不連続転移が起こる直前ま

ではクレイはランダム配向していること、一方、転移後はクレイも高分子も流動方向に著しく配向することなどの知見を得た。この例はシェイクゲル化現象を巨視的な流動挙動とその発現の機構を示す微視的構造変化を捉えた研究として意義深い。

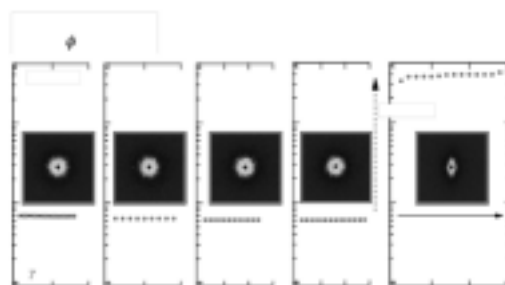


Fig. 8 Rheo-SANS for clay-PEO solutions. The viscosity,  $\eta$ , is observed at different shear rate,  $\dot{\gamma}$ . The corresponding SANS 2D patterns are shown as insets. A sudden increase in  $\eta$  is observed at  $\dot{\gamma} = 500 \text{ s}^{-1}$ .

皂化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム (CTAB;  $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$ ) は陽イオン性の界面活性剤で、水中で球状ミセルを形成する。これに *p*-トルエンスルホン酸ナトリウム (NapTS;  $CH_3C_6H_4SO_3Na$ ) などの芳香族スルホン酸塩を加えると、水中で球状から紐状ミセルへと転移する。濃度が高い場合には、この紐状ミセルがあたかも高分子鎖のようにふるまいダイラタンシーを示す。我々は、この CTAB/NapTS 系に対し、コントラスト変調 Rheo-SANS 実験を行い、紐状ミセル形成やダイラタンシー発現機構について研究した[34]。Fig. 9 にその結果の一部を示す。試料に剪断をかけ、剪断速度を徐々にかつ段階的に上昇していった時の定常になったときの粘度を  $\eta_{nat}$  を剪断速度  $\dot{\gamma}$  に対してプロットしたものである。 $50 \text{ s}^{-1}$  までは等方的な SANS パターンが観測されたが、 $100 \text{ s}^{-1}$  になると粘度が急に増大するとともに SANS パターンに著しい異方性が現れた。これは、紐状分子

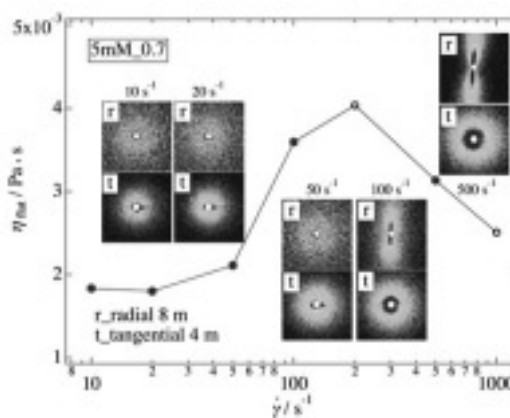


Fig. 9 Viscosity and SANS patterns of CTAB/NapTS aqueous system at various shear rates,  $\dot{\gamma}$ .  $r$  and  $t$  denote the radial and tangential directions of the incident neutron beam, respectively.

同士がパーコレートし、ゲル化したことを示している。さらに剪断速度を上昇させると SANS パターンには異方性を保ちつつ粘度が低下した。これは紐状分子が流れの場に配列した結果、粘性抵抗が低下したことを示している。

#### 8. おわりに

中性子小角散乱を用いた高分子ゲルおよびミセルの研究の歴史を筆者の研究を通して概観した。冒頭でも述べたように、中性子小角散乱はゲルやミセルといったソフトマターの研究に非常に適した手段である。理由は、溶媒や媒質を重水素化することで対象とする高分子網目やミセルの構造や外場に対する構造変化を詳細に研究することができるからである。さらには、中性子散乱の特徴である、(i)非常に大きな物質透過性は Rheo-SANS 用の剪断セル環境や高圧セル環境などの構築が容易であること、(ii)それぞれの成分の散乱長が既知であるため絶対強度での議論が可能のため高分子の分子量やミセル数の決定が容易かつ定量的であること、(iii)コントラストマッチング実験やコントラスト変調といった多成分系の研究にも適していること、などが理由としてあげられる。筆者は 1983 年に初めて中性子散乱に出会って以来、多種多様のソフトマターがナノメートルオーダーで織りなす構造形成の謎解きの魅力に取り憑かれて今日まで来た。この醍醐味を一人でも多くの若い人たちに分かちあえれば幸甚である。

末尾に、私を中性子散乱の研究へと誘ってくださった橋本竹治京大名誉教授、Richard S. Stein マサチューセッツ州立大学名誉教授、Charles C. Han 博士、田中豊一故 MIT 教授に感謝の意を表したい。また、新規ゲルを共同研究に提供していただいた伊藤耕三東大教授、原口和敏博士（元川村理化学研究所所長、現日大教授）、酒井崇匡博士（東大バイオエンジニアリング専攻）にはこの場を借りてお礼を述べる。さらに、研究をともにした研究室 OB・現役諸氏にお礼を申し上げる。

#### 参考文献

[1] M. Shibayama *et al.*, *Macromolecules* **18**, 2179 (1985).  
[2] T. Tanaka, L. O. Hocker, and G. B. Benedek, *J.Chem. Phys.* **59**, 5151 (1973).  
[3] T. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 820 (1978).  
[4] Y. Q. Zhang, T. Tanaka, and M. Shibayama, *Nature* **360**, 142 (1992).  
[5] M. Shibayama, T. Tanaka, and C. C. Han, *J.Chem. Phys.* **97**, 6829 (1992).  
[6] M. Shibayama, T. Tanaka, and C. C. Han, *J.Chem. Phys.* **97**, 6842 (1992).  
[7] M. Shibayama, and T. Tanaka, *Adv. Polym. Sci.* **109**, 1 (1993).  
[8] M. Shibayama, in *Structure and Properties of Multi-Phase Polymeric Materials*, edited by T.Araki, Q. Tran-Cong, and M. Shibayama (Marcel Dekker, New York, 1998), pp. 195.

[9] M. Shibayama, *Macromol. Chem. Phys.* **199**, 1 (1998).  
[10] V. Borue, and I. Erukhimovich, *Macromolecules* **21**, 3240 (1988).  
[11] C. Rouf *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 830 (1994).  
[12] S. Panyukov, and Y. Rabin, *Physics Report* **269**, 1 (1996).  
[13] T. Norisuye *et al.*, *Polymer* **43**, 5289 (2002).  
[14] Y. Okumura, and K. Ito, *Adv. Mater.* **13**, 485 (2001).  
[15] T. Karino *et al.*, *Macromolecules* **37**, 6117 (2004).  
[16] K. Mayumi *et al.*, *Macromolecules* **42**, 6327 (2009).  
[17] K. Mayumi *et al.*, *Physica B-Condensed Matter* **404**, 2600 (2009).  
[18] K. Haraguchi, and T. Takehisa, *Adv. Mater.* **14**, 1120 (2002).  
[19] M. Shibayama *et al.*, *Macromolecules* **38**, 10772 (2005).  
[20] S. Miyazaki *et al.*, *Macromolecules* **40**, 4287 (2007).  
[21] S. Miyazaki *et al.*, *Macromolecules* **39**, 8112 (2006).  
[22] M. Shibayama, *J. Phys. Soc. Jpn* **78** 41008 (2009).  
[23] M. Shibayama, *Polym. J.* **43**, 18 (2011).  
[24] T. Nishida *et al.*, *Phys. Rev. E* **80** (2009).  
[25] T. Sakai *et al.*, *Macromolecules* **41**, 5379 (2008).  
[26] T. Matsunaga *et al.*, *Macromolecules* **42**, 6245 (2009).  
[27] T. Matsunaga *et al.*, *Macromolecules* **42**, 1344 (2009).  
[28] T. Matsunaga *et al.*, *Macromolecules* **44**, 1203 (2011).  
[29] T. Hiroi *et al.*, *Macromolecules* **47**, 763 (2014).  
[30] K. Fujii *et al.*, *Soft Matter* **8**, 1756 (2012).  
[31] H. Asai *et al.*, *Macromolecules* **45**, 3902 (2012).  
[32] Y. Otsubo, and K. Umeya, *J. Rheol.* **28**, 95 (1984).  
[33] M. Takeda *et al.*, *Macromolecules* **43**, 7793 (2010).  
[34] M. Takeda *et al.*, *Langmuir* **27**, 1731 (2011).

柴山 充弘 (しばやま みつひろ)

略歴：1982 京都大学工学研究科高分子化学専攻単位取得退学，1983 京大工学博士，1983 マサチューセッツ州立大学博士研究員，1984 京都工芸繊維大学繊維学部助手・1988 助教授・1997 教授，この間 1991 マサチューセッツ工科大学客員研究員，2000 東京大学物性研究所教授，2009 中性子科学研究施設長。

所属：東京大学物性研究所  
e-mail：sibayama@issp.u-tokyo.ac.jp  
専門：高分子物理学  
趣味：テニス，読書

