

自然共生超分子材料の創製

井上 正志, 青島 貞人, 今田 勝巳, 鬼塚 清孝, 佐藤 尚弘, 橋爪 章仁, 山口 浩靖,
高島 義徳, 原田 明, 大崎 基史, 小林 裕一郎

自然共生超分子材料創製プロジェクト

【はじめに】持続可能な社会の実現のために、より高性能な高分子材料の開発・実用化が望まれている。本プロジェクトでは、高分子の動的挙動の理解を通じて、強靱で破壊しにくい材料や自己修復機能を持った材料の研究・開発を行う。

【本年の成果】形成・解離が可逆的なホスト-ゲスト架橋を有する超分子ゲル材料を作製し、このゲルの溶媒に対する膨潤挙動を解析した。ホスト-ゲスト架橋は、膨潤平衡に大きく影響を与えており、この架橋構造は可逆的・動的でありながらも永久架橋としても振る舞い、特異な材料物性に寄与していることが分かった。¹

可逆架橋構造におけるホスト-ゲスト錯体に、静電的なエネルギー障壁をデザインすることで錯体の形成・解離の速度を制御することができる。様々な錯体形成・解離速度を有する材料の

力学強度を測定したところ、錯体の形成・解離速度は高分子鎖間架橋点の寿命として力学物性に影響を及ぼすことが分かった。その際、材料の強度は架橋点寿命に大きく依存していることを見出し、材料の機械的な緩和時間と受ける歪み速度との関係を明らかとした。²

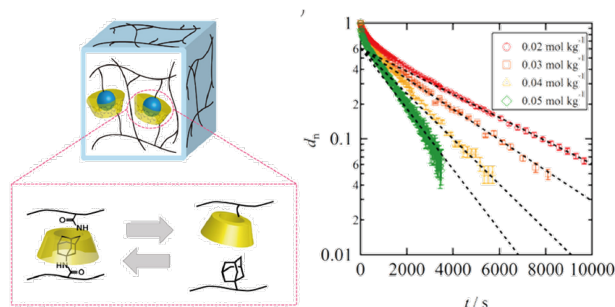
このように、超分子材料の架橋構造設計ならびにその制御によって、さらに強靱な高分子材料とするための分子設計指針を得ることができた。

【まとめと展望】本年は、超分子材料の分子デザイン・構造制御によって多様な材料を得てきており、それらの機械的物性の検討により、材料の物性・機能の発現における分子の構造・挙動の役割を明らかとした。これらの基盤知見をもとに、今後引き続き、より強靱化した材料や新たな機能を付与した材料の創製を本プロジェクトにて推進する。

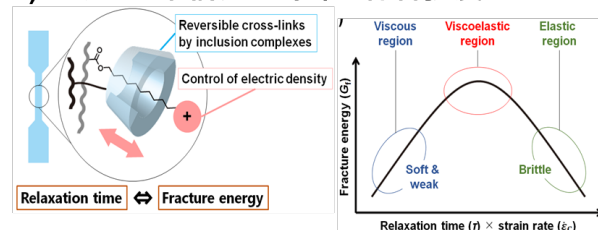
参考文献：

1. Kashiwagi, Y.; Katashima, T.; Takashima, Y.; Harada, A.; Inoue, T., Effect of Host-Guest Interaction on Swelling Behavior and Equilibrium Swollen State of Host-Guest Gel. *Nihon Reoraji Gakkaishi* **2019**, 47 (3), 99-104.
2. Konishi, S.; Kashiwagi, Y.; Watanabe, G.; Osaki, M.; Katashima, T.; Urakawa, O.; Inoue, T. ; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Takashima, Y. *Polym. Chem.* **2020**, 11, 6811-6820.

a) ホスト-ゲスト超分子材料の膨潤挙動



b) ポリマー架橋点の寿命と材料強度



研究業績リスト

I 査読論文

Effect of Head-to-Head Association/Dissociation on Viscoelastic and Dielectric Relaxation of Entangled Linear Polyisoprene: An Experimental Test.

Matsumiya, Y.; Watanabe, H.; Urakawa, O.; Inoue, T.; Kwon, Y.,

Macromolecules **2020**, 53 (3), 1070-1083.

(DOI:10.1678/rheology.48.49)

Preparation and Activity of Ruthenium Catalyst based on β -Cyclodextrin for Ring-Opening Metathesis

Yoshida, D.; Sinawang, G.; Osaki, M.; Yamaguchi, H.; Harada A.; Takashima, Y.

Tetrahedron Lett. 2021, 63, 152712.

(DOI:10.1016/j.tetlet.2020.152712)

Design and mechanical properties of supramolecular polymeric materials based on host-guest interactions: the relation between relaxation time and fracture energy

Konishi, S.; Kashiwagi, Y.; Watanabe, G.; Osaki, M.; Katashima, T.; Urakawa, O.; Inoue, T. ; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Takashima, Y.

Polym. Chem. 2020, 11(42), 6811-6820.

(DOI:10.1039/D0PY01347A)

Extremely Rapid Self-healable and Recyclable Supramolecular Materials through Planetary Ball Milling and Host-guest Interactions.

Park, J.; Murayama, S.; Osaki, M.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Matsuba, G.; Takashima, Y.

Adv. Mater. 2020, 32(39), 2002008.

(DOI:10.1002/adma.202002008)

Supramolecular biocomposite hydrogels formed by cellulose and host-guest polymers assisted by calcium ion complexes

Tsuchiya, H.; Sinawang, G.; Asoh, T.; Osaki, M.; Ikemoto, Y.; Higuchi, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Uyama, H.; Takashima, Y.

Biomacromolecules 2020, 21(9), 3936-3944.

(DOI:10.1021/acs.biomac.0c01095)

[総説] ポリマーを用いた自己修復材料の動向とそのアプローチ

朴 峻秀、大崎 基史、高島 義徳、原田 明

日本画像学会誌 2020, 59(4), 395-403.

(DOI:10.11370/isj.59.395)

Biofunctional Hydrogels Based on Host-Guest Interactions.

Sinawang, G.; Osaki, M.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A.

Polym.J. 2020, 52, 839-859.

(DOI:10.1038/s41428-020-0352-7)

Photoresponsive Polymeric Actuator Cross-Linked by an 8-Armed Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane.

Osaki, M.; Ito, K.; Ikemoto, Y.; Yamaguchi, H.; Chujo, Y.; Harada, A.; Tanaka, K.; Takashima, Y.

Eur. Polym. J. 2020, 2020(134), 109806.

(DOI:10.1016/j.eurpolymj.2020.109806)

Reinforced Polystyrene through Host-guest Interactions Using Cyclodextrin as An Additive.

Park, J.; Murayama, S.; Osaki, M.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Matsuba, G.; Takashima, Y.

Eur. Polym. J. 2020, 2020(134), 109807.

(DOI:10.1016/j.eurpolymj.2020.109807)

Self-Healing Thermoplastic Polyurethane Linked via Host-Guest Interactions.

Jin, C.; Sinawang, G.; Osaki, M.; Zheng, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Takashima, Y.

Polymers 2020, 12(6), 1393.

(DOI:10.3390/polym12061393)

Citric-acid-modified Cellulose-based Tough and Self-healable Composite Formed by Two Kinds of Non-Covalent Bonding.

Sinawang, G.; Asoh, T.; Osaki, M.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Uyama, H.; Takashima, Y.

ACS Appl. Polym. Mater. 2020, 2(6), 2274-2283.

(DOI:10.1021/acsapm.0c00250)

Preparation of Hydrophilic Polymeric Materials with Movable Cross-Linkers and their

Mechanical Property Polymer.

Ikura, R.; Ikemoto, Y.; Osaki, M.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Takashima, Y.

Polymer 2020, 2020(196), 122465.

(DOI:10.1016/j.polymer.2020.122465)

II 国際会議等における発表

該当なし

III 国内会議等における発表

可動性架橋点からなる超分子網目のレオロジー特性の評価

柏木 優・高島 義徳・原田 明・Sokolov Alexei・井上 正志

第 69 回高分子討論会

2020/9/16(水) – 2020/9/18(金)

可逆的な超分子結合作用を用いた強靱な新型自己修復材料の創製

金 昌明・シナワン ガリー・大崎 基史・山口 浩靖・原田 明・高島 義徳

第 10 回 CSJ 化学フェスタ 2020

2020/10/20(火) - 2020/10/22(木)

オンライン開催

可動性架橋ネットワークを用いた異種混合ポリマー材料の力学特性評価

河合 優作・以倉 峻平・大崎 基史・山口 浩靖・原田 明・池本 夕佳・松葉 豪・高島 義徳

第 10 回 CSJ 化学フェスタ 2020

2020/10/20(火) - 2020/10/22(木)

オンライン開催

シクロデキストリンを配位子に有する Ru 超分子触媒の合成とその開環メタセシス重合活性評価

吉田 大地・高島 義徳・原田 明・山口 浩靖

第 10 回 CSJ 化学フェスタ 2020

2020/10/20(火) - 2020/10/22(木)

オンライン開催

ホスト-ゲスト錯体による可逆性架橋点の緩和時間と超分子ヒドロゲルの力学物性の関係
小西 昂・柏木 優・渡辺 豪・大崎 基史・片島 拓弥・浦川 理・山口 浩靖・井上 正志・原田 明・高島 義徳

第 10 回 CSJ 化学フェスタ 2020

2020/10/20(火) - 2020/10/22(木)

オンライン開催

可逆性架橋点の緩和時間が超分子ヒドロゲルの力学特性に与える影響

小西 昂・柏木 優・渡辺 豪・大崎 基史・片島 拓弥・浦川 理・山口 浩靖・井上 正志・原田 明・高島 義徳

第 69 回高分子討論会

2020/9/16(水) - 2020/9/18(金)

オンライン開催

遊星型ボールミルを用いたシクロデキストリンのホスト-ゲスト相互作用からなる迅速な自己修復かつリサイクル可能な超分子材料

朴 峻秀・村山 駿介・大崎 基史・山口 浩靖・原田 明・松葉 豪・高島 義徳

第 69 回高分子討論会

2020/9/16(水) - 2020/9/18(金)

オンライン開催

ホスト-ゲスト包接錯体と金属配位結合によって架橋されたセルロースナノファイバー複合超分子材料

土屋 日奈子・Garry Sinawang・麻生 隆彬・大崎 基史・池本 夕佳・樋口 祐次・山口 浩靖・原田 明・宇山 浩・高島 義徳

第 69 回高分子討論会

2020/9/16(水) - 2020/9/18(金)

オンライン開催

Design of polymeric materials using movable cross-linking and their mechanical properties
Ryohei Ikura, Shunsuke Murayama, Motofumi Osaki, Hiroyasu Yamaguchi, Akira Harada, Yuka Ikemoto, Go Matsuba. Yoshinori Takashima

第 69 回高分子討論会

2020/9/16(水) - 2020/9/18(金)

オンライン開催

超分子ヒドロゲルの力学物性評価とその含水率依存性

植田 千晴・小西 昂・大崎 基史・山口 浩靖・原田 明・渡辺 豪・原田 慈久・田中 賢・高島 義徳

第 69 回高分子討論会

2020/9/16(水) - 2020/9/18(金)

オンライン開催

ホスト-ゲスト相互作用を用いた高強度自己修復性熱可塑性ポリウレタンの作製

金 昌明・シナワン ガリー・大崎 基史・山口 浩靖・原田 明・高島 義徳

第 69 回高分子討論会

2020/9/16(水) - 2020/9/18(金)

オンライン開催

可動性架橋ネットワークを用いた異種混合ポリマー材料の力学特性評価

河合 優作・以倉 峻平・大崎 基史・山口 浩靖・原田 明・池本 夕佳・松葉 豪・高島 義徳

第 69 回高分子討論会

2020/9/16(水) - 2020/9/18(金)

オンライン開催

シクロデキストリンのホスト-ゲスト相互作用によるポリスチレンの強靱化

朴 峻秀・村山 駿介・大崎 基史・山口 浩靖・原田 明・松葉 豪・高島 義徳

第 69 回高分子討論会

2020/9/16(水) - 2020/9/18(金)

オンライン開催

可動性架橋を用いた異種高分子複合材料の設計及び力学物性評価

以倉 峻平・村山 駿介・大崎 基史・山口 浩靖・原田 明・池本 夕佳・松葉 豪・高島 義徳

第 69 回高分子討論会

2020/9/16(水) - 2020/9/18(金)

オンライン開催

Gelatin を基盤とする超分子材料の開発と三次元足場としての応用

松田 茉美・林 健太郎・三竹 のどか・高島 義徳・中畑 雅樹・山口 浩靖・原田 明・田中 求

第 69 回高分子討論会

2020/9/16(水) - 2020/9/18(金)

オンライン開催

シクロデキストリンの包接錯体によって架橋された高分子/セルロースナノファイバー複合材料への金属配位部位導入

土屋 日奈子・Sinawang Garry・麻生 隆彬・池本 夕佳・原田 明・山口 浩靖・宇山 浩・高島 義徳

第 66 回高分子研究発表会(神戸)

2020/7/10(金), 紙上開催

超分子ヒドロゲルの力学特性評価とその含水率依存性

植田 千晴・大崎 基史・山口 浩靖・原田 明・高島 義徳

第 9 回 JACI/GSC シンポジウム

2020/6/10(水) - 2020/6/11(木)

オンライン開催

Gelatin を基盤とする超分子材料の開発と三次元足場としての応用

松田 茉美・山口 浩靖・原田 明・田中 求・高島 義徳

第 9 回 JACI/GSC シンポジウム

2020/6/10(水) - 2020/6/11(木)

オンライン開催

可逆性架橋点の結合寿命が超分子ヒドロゲルの力学特性に与える影響

小西 昂・大崎 基史・原田 明・山口 浩靖・高島 義徳

第 9 回 JACI/GSC シンポジウム

2020/6/10(水) - 2020/6/11(木)

オンライン開催

可動性架橋ネットワークを用いた異種混合ポリマー材料の力学特性評価

河合 優作・大崎 基史・山口 浩靖・原田 明・高島 義徳

第 9 回 JACI/GSC シンポジウム

2020/6/10(水) - 2020/6/11(木)

オンライン開催

Design and evaluation of mechanical properties of dissimilar polymer mixed materials with mobile crosslinking

Ryohei Ikura, Shunsuke Murayama, Junsu Park, Motofumi Osaki, Yoshinori Takashima, Hiroyasu Yamaguchi, Akira Harada, Yuka Ikemoto, Go Matsuba

第 69 回高分子年次大会

2020/5/27(水) - 2020/5/29(金)

福岡国際会議場, 福岡県福岡市博多区

IV 著書

分子空間の精密制御を駆使した高分子材料の機能創製

高島 義徳

化学と工業 0 2 (日本化学会) 2021, 74(2).

自己修復する強靱な超分子材料の新展開——可逆的な架橋構造が生み出す多彩な機能

大崎 基史、高島 義徳、原田 明

化学 (化学同人) 2021, 76(2), 51-55.

(定期刊行物コード:023902)

Mechanical Polymeric Materials Based on Cyclodextrins as Artificial Muscles (Chapter 7)

Mechanically Responsive Materials for Soft Robotics, Koshima, H. Ed., Wiley-VCH. Weinheim, 2020, 177-208.

Harada, A.; Takashima, Y.; Hashidzume, A.; Yamaguchi, H.

(Print ISBN:9783527346202 , Online ISBN:9783527822201)

V 受賞と知的財産

柏木 優

優秀ポスター賞

可動性架橋点からなる超分子網目のレオロジー特性の評価

第 69 回高分子討論会

朴 峻秀

高分子学会広報委員会パブリシティ賞

シクロデキストリンのホスト-ゲスト相互作用によるポリスチレンの強靱化

第 69 回高分子討論会

2020/9/16(水) - 2020/9/18(金),

VI その他研究業績、発表文献

該当なし