

高分子側鎖における分子認識を利用した伸縮性・強靱性・自己修復性 高分子材料の開発とその粘弾性的特性の精密解析

中畑雅樹、梶田久貴、柏木優、片島拓弥、高島義徳、井上正志、原田明
連携・プロジェクト研究部門 自然共生超分子材料創製プロジェクト

[緒言] 近年、様々なアプローチによる高分子材料の強靱化に関する研究が盛んに行われている。我々はシクロデキストリン (CD) とゲスト分子との分子認識により形成される包接錯体に着目した。これを高分子側鎖に導入することで応力が加わった際に解離し可逆的に元に戻る結合部位として機能し、材料に強靱性を付与できると考えた。

[結果・考察] β -CD およびゲスト分子アダマンタン (Ad) のアクリルアミド誘導体と種々の水溶性モノマーを水中にて共重合し、ホスト-ゲスト相互作用にて高分子側鎖が架橋された超分子ヒドロゲル (β CD-Ad gel (x,y)) を得た (Figure 1a)。ゲルの調製条件の最適化により、透明で延伸性を有したヒドロゲルを得ることができた (Figure 1b)。得られたゲルは圧縮に対する耐性 (Figure 2a)、鋭いものに対する突き刺し耐性 (Figure 2b)、自己修復性などの興味深い性質を示した¹。粘弾性的な観点からその構造と物性の相関を明らかにすることを目的に、このゲルの周波数分散測定を行った (Figure 3a)。

通常化学架橋ゲルであるポリアクリルアミド (pAAm) ゲルと比較すると、明確なゴム状平坦域が見られず、ブロードな緩和が見られた。ホスト-ゲスト相互作用が、通常物理架橋点よりも長時間かつ分布の広い緩和時間を有していることが示唆された。また、pAAm gel と β CD-Ad gel の水中における膨潤度を測定した (Figure 3b)。pAAm gel は水中に静置すると膨潤した。一方で β CD-Ad gel は、水中でも膨潤が見られなかった。架橋点が膨潤特性に大きく影響を及ぼしていることが示唆された。種々の機能性を有しながら粘弾性的にも興味深い高分子材料を開発した。

[参考文献] 1. Nakahata, M.; Takashima, Y.; Harada, A. *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37*, 86-92.

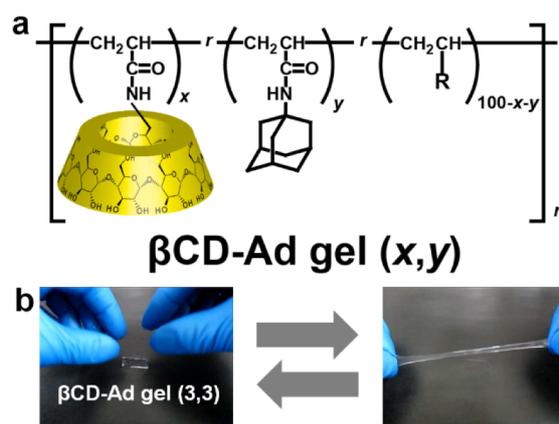


Figure 1. (a) Chemical structure of β CD-Ad gel (x,y) used in this study. (b) Reversible stretching behavior of β CD-Ad gel (3,3).

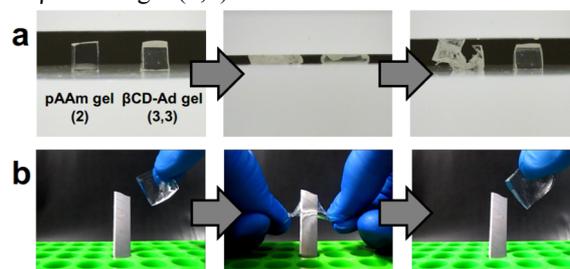


Figure 2. Resistance of β CD-Ad gel to compression (a) and scission by a cutter blade (b).

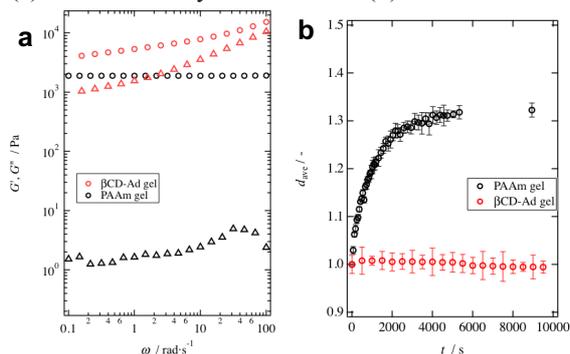


Figure 3. (a) Angular frequency dependence of the complex shear modulus. (b) Diameter change of pAAm gel and β CD-Ad gel.

研究業績リスト

I 査読論文

1. A Light-Controlled Release System Based on Molecular Recognition of Cyclodextrins
Isaac Eng Ting Lee, Akihito Hashidzume and Akira Harada
Macromol. Rapid Commun. **36**, (2015), 2055 – 2059.
DOI: 10.1002/marc.201500389
2. Manual control of catalytic reactions: Reactions by an apoenzyme gel and a cofactor gel
Yuichiro Kobayashi, Yoshinori Takashima, Akihito Hashidzume, Hiroyasu Yamaguchi and Akira Harada
Sci. Rep., **5**, (2015), 16254
DOI: 10.1038/srep16254
3. Self-healing, Expansion-Contraction, and Shape-Memory Properties of Preorganized Supramolecular Hydrogel through Host-Guest Interactions
Kohei Miyamae, Masaki Nakahata, Yoshinori Takashima and Akira Harada
Angew. Chem. Int. Ed., **54**, (2015), 8984–8987.
DOI: 10.1002/anie.201502957
4. Direct Covalent Bond Formation between Materials Using Copper(I)-Catalyzed Azide Alkyne Cycloaddition Reactions
Tomoko Sekine, Yoshinori Takashima, and Akira Harada
RSC Advances., **5**, (2015), 56130–56135.
DOI: 10.1039/C5RA08553E
5. 5) Macroscopic Self-assembly Based on Complementary Interaction between Nucleobase Pairs
Masaki Nakahata, Yoshinori Takashima, Akhito Hashidzume and Akira Harada
Chem. Eur. J. **21**, (2015), 2770–2774.
DOI: 10.1002/chem.201404674
6. Adhesion between Semihard Polymer Materials Containing Cyclodextrin and Adamantane Based on Host-Guest Interactions
Takahiro Kakuta, Yoshinori Takashima, Takaaki Sano, Takashi Nakamura,

Yuichiro Kobayashi, Hiroyasu Yamaguchi and Akira Harada
Macromolecules, **48**, 2015, 732-738.

DOI: 10.1021/ma502316d

7. Highly Flexible, Tough, and Self-Healing Supramolecular Polymeric Materials Using Host-Guest Interaction

Masaki Nakahata, Yoshinori Takashima and Akira Harada
Macromol. Rapid Commun. **37**, (2015), 86-92.

DOI: 10.1002/marc.201500473

8. Cyclodextrin-based Chemo- and pH-Responsive Polymer Systems for Pharmaceutical and Biomedical Applications

Akira Harada and Akihito Hashidzume

Chemoresponsive Materials: Stimulation by Chemical and Biological Signals, **7**, (2015), 167-207.

DOI: 10.1039/9781782622420-00167

9. Revisit the Stress-Optical Rule for Entangled Flexible Chains: Overshoot of Stress, Segmental Orientation, and Chain Stretch on Start-up of Flow

Hiroshi Watanabe, Yumi Matsumiya and Tadashi Inoue

Nihon Reoroji Gakkaishi, **43**, (2015), 105-112

DOI: 10.1678/rheology.43.105

10. Viscoelastic Relaxation of Rouse Chains undergoing Head-to-Head Association and Dissociation: Motional Coupling through Chemical Equilibrium

Hiroshi Watanabe, Yumi Matsumiya, Yuichi Masubuchi, Osamu Urakawa and Tadashi Inoue

Macromolecules, **48**, (2015), 3014-3030

DOI: 10.1021/acs.macromol.5b00409

11. BCC Grain Formation Triggered by Miscibility Jump on Temperature Drop

Akifumi Matsushita, Shigeru Okamoto, Eiko Tamura and Tadashi Inoue

Macromolecules, **48**, (2015), 1813-1823

DOI: 10.1021/acs.macromol.5b00024

12. イオンの有無で分子認識に基づく接着を制御する機能性ゲルの開発

中村貴志・原田明

工業材料 **63**, (2015), 51-55.

- 1 3. 高分子側鎖におけるホスト-ゲスト相互作用を利用した酸化還元応答性超分子材料の創製
中畑雅樹・高島義徳・橋爪章仁・山口浩靖・原田明
高分子論文集, **72**, (2015), 573-581.
DOI: 10.1295/koron.2015-0019
- 1 4. ソフトマテリアル界面における共有結合形成を利用した接着
関根智子・高島義徳・橋爪章仁・山口浩靖・原田明
高分子論文集, **72**, (2015), 590-596.
DOI: 10.1295/koron.2015-0040
- 1 5. 超分子構造に基づく自己修復
中畑雅樹・高島義徳・原田明
日本画像学会誌 2015, 213-220.
DOI: 10.11370/isj.54.213
- 1 6. 刺激応答性超分子材料の機能とその動向
高島義徳・中畑雅樹・関根智子・原田明
塗装工学, **50**, (2015), 120(20).
- 1 7. 「もの」同士の直接反応
原田 明、高島義徳、関根智子
現代化学, **9**, (2015), 52-56
- 1 8. 水素結合性ポリマーブレンドのガラス転移温度の検討
安江 彩, 岡田 祐樹, 浦川 理, 井上 正志
材料, **64**, (2015), 43-46

II 国際会議等における発表

■ 招待講演

Cyclodextrin-Based Supramolecular Switches

Akira Harada

Gordon Research Conference Artificial Molecular Switches & Motors

2015年6月10日

Easton (MA)

Macroscopic Self-Assembly and Self-Healing through Molecular Recognition

Akira Harada

8th Asian Cyclodextrin Conference

2015年5月14日

熊本

Hierarchical Dynamics in Soft Materials and Biological Matter

Akira Harada

2015年9月16-22日

京都 (plenary)

Soft Networked Materials containing Cyclodextrins

Akira Harada

APME2015 (11th International Conference on Advanced Polymers via
Macromolecular Engineering

2015年10月18日~22日

Yokohama

Stimuli-responsive polymer gels formed by host-guest interactions

Akira Harada

2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies
(PACIFICHEM 2015)

2015年12月19日

Honolulu (HI)

Macroscopic self-assembly through molecular recognition

Akira Harada

2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies
(PACIFICHEM 2015)

2015年12月16日

Honolulu (HI)

Supramolecular adhesion: Direct bond formation between organic and
inorganic materials

Yoshinori Takashima

2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies
(PACIFICHEM 2015)

2015年12月18日

Honolulu (HI)

Macromolecular recognition: Interaction of cyclodextrins with polymer side chains

Akihito Hashidzume,

2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015)

2015年12月15日

Honolulu (HI)

■口頭発表 (国際会議)

Stimuli Responsive Supramolecular Hydrogels Formed by Cyclodextrins and Hydrophobic Guest Groups and its functional properties

Yoshinori Takashima

8th Asian Cyclodextrin Conference

2015年5月16日

熊本

■ポスター発表

Adhesion of gels and glass substrates using covalent bond formation reactions

Tomoko Sekine

2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015)

2015年12月18日

Honolulu (HI)

Self-healing material able to change its color by various stimuli based on host-guest interaction between β -cyclodextrin and phenolphthalein

Koki Yonekura

2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015)

2015年12月18日

Honolulu (HI)

pH- and sugar-responsive gel assemblies based on boronate-catechol interactions

Shoko Mori

2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies
(PACIFICHEM 2015)

2015年12月18日

Honolulu (HI)

Adhesion between polymeric gels using various non-covalent interactions

Masaki Nakahata

2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies
(PACIFICHEM 2015)

2015年12月18日

Honolulu (HI)

Preparation of supramolecular hydrogel composed of [c2]daisy chain

Kazuhisa Iwaso

2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies
(PACIFICHEM 2015)

2015年12月18日

Honolulu (HI)

Self-assembly behavior of crosslinked poly(sodium acrylate) microparticles based on molecular recognition

Takahiro Itami

2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies
(PACIFICHEM 2015)

2015年12月18日

Honolulu (HI)

Self-healing materials based on polyrotaxane-boronate interactions

Shoko Mori

2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies
(PACIFICHEM 2015)

2015年12月17日

Honolulu (HI)

Functional supramolecular polymeric materials based on redox-responsive host-guest interaction

Masaki Nakahata

2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015)

2015年12月17日

Honolulu (HI)

Macroscopic artificial muscle powered by the microscopic sliding motion of [c2]daisy chain

Kazuhisa Iwaso

2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015)

2015年12月17日

Honolulu (HI)

Polymerization mediated by RAFT agents bearing cyclodextrin moieties

Kohei Koyanagi

2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015)

2015年12月17日

Honolulu (HI)

Stimuli responsive and self-healing supramolecular materials through host and guest interactions

Yoshinori Takashima

2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015)

2015年12月17日

Honolulu (HI)

Adhesion between materials using host-guest interaction and covalent bond formation reaction

Tomoko Sekine

2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies
(PACIFICHEM 2015)

2015年12月16日

Honolulu (HI)

Self-healing materials based on polyrotaxane using reversible bonds

Shoko Mori

10th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular
Chemistry (ISMSC)

2015年7月1日

Strasbourg

Macroscopic Self-assembly Based on Complementary Interaction
between Nucleobase Pairs

Masaki Nakahata

10th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular
Chemistry (ISMSC)

2015年7月1日

Strasbourg

Supramolecular adhesion: direct bond formation between organic and
inorganic materials

Yoshinori Takashima

10th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular
Chemistry (ISMSC)

2015年7月1日

Strasbourg

The macroscopic artificial muscle powered by the microscopic
sliding motion of [c2]daisy chain

Kazuhisa Iwaso

10th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular
Chemistry (ISMSC)

2015年6月29日

Strasbourg

Polymerization Mediated by RAFT Agents Bearing Cyclodextrin
Moieties for Monomer Inclusion

Kohei Koyanagi

10th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular
Chemistry (ISMSC)

2015年6月29日

Strasbourg

Redox-Responsive Macroscopic Gel Assembly Based on Host-Guest and
Ionic Interactions

Masaki Nakahata

8th Asian Cyclodextrin Conference

2015年5月14日

熊本

Self-healing Materials Cross-linked between Polyrotaxane and
Polymer with Phenylboronic Acid

Shoko Mori 8th Asian Cyclodextrin Conference

2015年5月14日

熊本

Preparation and evaluation of supramolecular actuator driven by the
sliding motion of [c2]daisy chain

Kazuhisa Iwaso

8th Asian Cyclodextrin Conference

2015年5月14日

熊本

Dynamics of Interpenetrating Polymer Networks (IPN) formed by Transient
and Permanent Networks

Kana Yamazaki

11th International Workshop for East Asian Young Rheologist

2016年1月22日

Shenzhen, China

Precise Analysis of Viscoelastic Behavior for Polymer Network Formed
by Host-Guest Interaction

Hisataka Kaji

11th International Workshop for East Asian Young Rheologist

2016年1月22日

Shenzen, Chiana

Rheological Properties of Poly(Ethylene-co-Vinyl Alcohol) with
Physical and Chemical Cross-links

Yoshinari Narihisa

11th International Workshop for East Asian Young Rheologist

2016年1月22日

Shenzen, Chiana

Dielectric relaxation and viscoelasticity of lecithin
reversewormlike micelles

Ryoma Hashimoto 11th International Workshop for East Asian Young
Rheologist

2016年1月22日

Shenzen, Chiana

Ⅲ 国内会議等における発表

■ 招待講演

超分子を利用したタフポリマーの設計と合成

原田明

第64回高分子学会年次大会

2015年5月27日

札幌

分子認識による巨視的自己組織化と自己修復

原田明

日本化学会第95春季年会(特別企画)

3月29日

船橋

化学千一夜、「ミクロからマクロへ」、

原田明

有機合成化学協会

6月19日

三重

分子認識による巨視的自己組織化と自己修復

原田明

2015 ナノ理工学セミナー

10月27日

大阪大学ナノ理工学人材育成産学コンソーシアム

■口頭発表

分子接合により自ら傷を治癒する融合マテリアル

高島義徳

第5回CSJ化学フェスタ 2015

2015年10月15日

東京

切れても、くっつきます。分子認識を利用した刺激応答性自己修復材料

高島義徳

第5回CSJ化学フェスタ 2015

2015年10月14日

東京

ホスト-ゲスト相互作用と共有結合形成を利用した異種材料間の接着による融合マテリアルの作製

関根智子

第64回高分子討論会

2015年9月17日

宮城

ホスト-ゲスト相互作用を利用した刺激応答性超分子材料の作製と機能評価

高島義徳

第64回高分子討論会

2015年9月16日

宮城

分子認識および共有結合形成を通じた異種材料間の接着

高島義徳第

64 回高分子討論会

2015 年 9 月 16 日

宮城

[c2]daisy chain の滑走により駆動する超分子人工筋肉の作製

岩曾一恭

第 64 回高分子討論

2015 年 9 月 16 日

宮城

分子認識を基盤としたマイクロ粒子の自己組織化挙動

伊丹隆浩第

64 回高分子討論会

2015 年 9 月 16 日

宮城

分岐ポリマーを用いた超分子硬質材料の作製とその自己修復性

佐野孝明

第 64 回高分子討論会

2015 年 9 月 16 日

宮城

可逆的な結合を利用したポリロタキサンに基づく機能性材料の作製

森祥子

第 64 回高分子討論会

2015 年 9 月 15 日

宮城

高分子側鎖におけるホスト-ゲスト相互作用を利用した強靱性・自己修復性材料の作製

中畑正樹第

64 回高分子討論会

2015年9月15日

宮城

ボロン酸 - ジオールの可逆的な結合を利用した超分子材料の作製

森祥子

第61回高分子研究発表会

2015年7月17日

兵庫

ホスト-ゲスト相互作用を用いた硬質材料間の接着と自己修復材料の

作製

佐野孝明

第61回高分子研究発表会

2015年7月17日

兵庫

様々な分子認識を利用したゲル接着システムの構築

中畑雅樹

第61回高分子研究発表会

2015年7月17日

兵庫

[c2]Daisy Chainの滑走を利用した光刺激応答性ヒドロゲルの作製

岩曾一恭

第64回高分子学会年次大会

2015年5月29日

北海道

共有結合形成反応を利用した材料の接着

関根智子

第64回高分子学会年次大会

2015年5月28日

北海道

■ポスター発表

ポリロタキサンを基盤とする可逆的な結合を利用した機能性材料の作製

森祥子
第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015
2015 年 10 月 14 日
東京

[c2]Daisy chain のスライド運動を利用した光刺激応答性超分子アクチュエータの作製
澤友樹
第 64 回高分子討論
2015 年 9 月 17 日
宮城

ポリロタキサンを組み込んだ超分子ゲルの開発と物性評価
呑村優
第 64 回高分子討論会
2015 年 9 月 16 日
宮城

シクロデキストリンとフェノールフタレインの相互作用を用いた色調変化超分子材料の評価
米倉洸貴
第 64 回高分子討論会
2015 年 9 月 16 日
宮城

ピナフトール誘導体の光学異性を識別するモノクローナル抗体の作製と
キャラクタリゼーション
安達琢真
第 61 回高分子研究発表会
2015 年 7 月 17 日
兵庫

シクロデキストリンとフェノールフタレインを用いた色調変化を示す自己修復材料の作製
米倉洸貴
第 61 回高分子研究発表会

2015年7月17日

兵庫

[c2] Daisy Chain からなる光刺激応答性超分子アクチュエータの作製

澤友樹

第61回高分子研究発表会

2015年7月17日

兵庫

ポリロタキサンを基盤とする可逆的な結合を介した機能性材料の作製

森祥子

第64回高分子学会年次大会

2015年5月29日

北海道

シクロデキストリンとフェノールフタレインの可逆的な包接錯体形からなる超分子材料の物性評価

米倉洸貴

第64回高分子学会年次大会

2015年5月29日

北海道

鈴木・宮浦クロスカップリング反応、及びホスト-ゲスト相互作用を利用した材料の接着

関根智子

第64回高分子学会年次大会

2015年5月29日

北海道

核酸塩基対の相補的な相互作用を利用した接着システムの構築

中畑雅樹

第64回高分子学会年次大会

2015年5月29日

北海道

キラルを識別するモノクローナル抗体の作製とキャラクタリゼーション

安達琢真
第 64 回高分子学会年次大会
2015 年 5 月 28 日
北海道

モノマー認識部位を導入した ROMP 触媒の開発と評価
小柳昂平
第 64 回高分子学会年次大会
2015 年 5 月 27 日
北海道

IV 著書

特になし

V 受賞と知的財産

「自己修復材料及びその製造方法：高韌性ゲル」、特願 2015-081082 号、
2015 年 4 月 10 日

「自己修復材料及びその製造方法：耐乾燥ゲル」、特願 2015-199945 号、
2015 年 10 月 8 日

「ポリロタキサン自己修復ゲル」PCT/JP2015/067744
米国特許 9150762 (k 本特許、2015/10/6 登録)