

革新的超分子材料設計学の構築と機能創製

高島 義徳

挑戦的部門 革新的超分子材料設計学の構築と機能創製に関するプロジェクト

【はじめに】高分子（ソフトマテリアル）は、近年の多様な社会ニーズから、より強靱でより長寿命のものが求められている。本プロジェクトでは、高分子に様々な超分子架橋構造を組み込み、破壊に強く機能を有した新規材料を得ることを目的とする。

【本年の成果】可逆的な結合で架橋したエラストマーに機械的に応力を印可することで、分子構造を変化させ、強靱で高速自己修復を示す材料を得らえることを見出した¹。

可逆架橋型ヒドロゲル系では、可逆架橋構造におけるホスト-ゲスト錯体の形成・解離速度が材料物性に影響を与えることを明らかとし、架橋点寿命の制御によりさらに強靱な材料とする分子設計指針を得た²。このようなゲル材料の応用展開として、培養細胞の足場構造としての利用にも成功した³。

材料の強度向上・機能化を見据えたとき、異種材料との複合化は有効な手段である。高分子に高極性の相互作用点をデザインし、可逆性架橋材料とセルロース（CAC; クエン酸変性セルロース）の複合材料を得た。金属配位結合によるCACとの複合化により、硬く強靱な材料が得られた⁴。

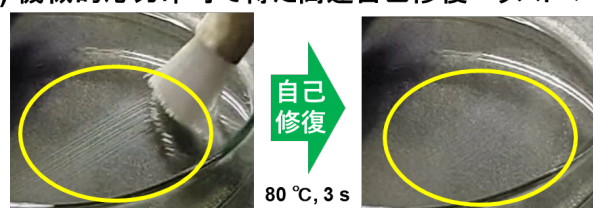
ホスト-ゲスト相互作用の高分子合成系における機能創製も推進しており、ホスト基を有する新規触媒が分子認識を介して高効率でポリマーの合成を行えることを見出した⁵。

【まとめと展望】本年は、超分子材料の基盤知見を得るとともに、機能化・性能向上を達成し、各種応用展開への推進も実施した。課題であった多様な環境での機能発現も分子設計による有効な手段が確立されつつあり、引き続き本プロジェクトにて研究推進する。

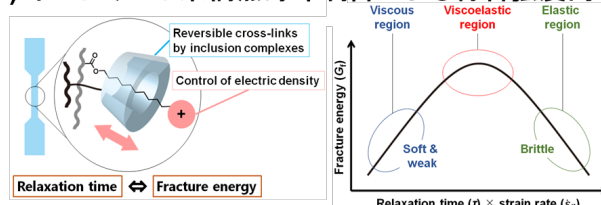
参考文献：

1. Park, J.; Murayama, S.; Osaki, M.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Matsuba, G.; Takashima, Y. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 2002008.
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.
3. Hippler, H.; Weissenbruch, K.; Richler, K.; Lemma, E.; Nakahata, M.; Richter, B.; Barner-Kowollik, C.; Takashima, Y.; Harada, A.; Blasco, E.; Wegener, M.; Tanaka, M.; Martin, B. *Sci. Adv.* **2020**, *6*, eabc2648.
4. Tsuchiya, H.; Sinawang, G.; Asoh, T.; Osaki, M.; Ikemoto, Y.; Higuchi, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Uyama, H.; Takashima, Y. *Biomacromolecules* **2020**, *21*, 3936-3944.
5. Yoshida, D.; Sinawang, G.; Osaki, M.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Takashima, Y. *Tetrahedron Lett.* **2021**, *63*, 152712.

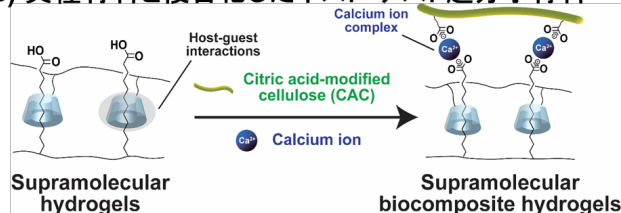
a) 機械的応力印可で得た高速自己修復エラストマー



b) ホスト-ゲスト架橋点寿命制御による材料強度向上



c) 異種材料と複合化したホスト-ゲスト超分子材料



研究業績リスト

I 査読論文

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

ホストー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 02 (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

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