

## 周囲環境と調和する超分子材料の設計

高島義徳、PARK JUNSU、木戸真紀子、山下恵

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

【緒言】高分子材料中の機能化のために非共有結合性相互作用により分子認識し、集合体を形成する超分子を活用できる。このような超分子を架橋として高分子に導入する際、超分子架橋の周囲環境が高分子材料に及ぼす影響を明らかにすることは、今後超分子架橋を活用するためには欠かせない。ここでは添加剤（フィラー）や溶媒の影響を報告する。

### 【改質セルロースとの相互作用による強靱化】

セルロースは木材由来のフィラーであり、高分子材料に適量添加して強靱化することが報告されている。しかし、高分子と水素結合が形成できるように改質したセルロースを用いた超分子材料はあまり報告されていない。高分子鎖が環状分子を動ける可動性架橋を有する高分子材料に改質セルロースを適量添加すると、弾性率が向上し硬くなるにも関わらず靱性は維持する強靱な材料が得られた。改質セルロースと高分子鎖間の水素結合、可動性架橋の相乗効果により材料の強靱化は達成できた（**図 1**）<sup>[1]</sup>。

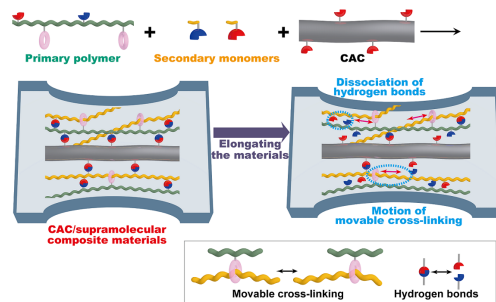


図 1. 改質セルロースと可動性架橋からなる高分子材料の強靱化。

【適量の含水率で強靱になる材料】親水性ゲルは架橋構造を有しながら含水状態の高分子材料である。今まで超分子架橋からなる親水性ゲルは高含水率（80 重量%以上）でしか検討されておらず、水和環境の変化によって超分子架橋の振る舞いがどのように変化し、力学特性に影響するかは不明であった。乾燥状態では超分子架橋点は機能せず、超分子架橋らしきはある程度の含水率が必要であることが明らかになった。さらに、適量の含水率調整により、力学特性の最大化に制御することができた（**図 2**）<sup>[2]</sup>。

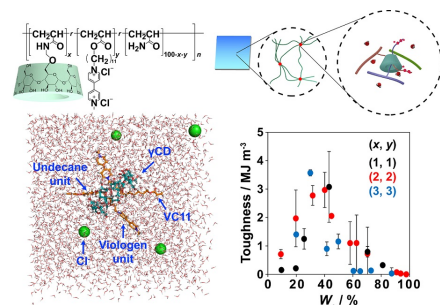


図 2. 適量の含水率調整により強靱になる親水性ゲル。

### 【適量の含水率で最も機能性になる材料】

超分子架橋からなる親水性ゲルの含水率変化による力学特性の挙動変化は様々な高分子でも観察され、含水率変化による超分子架橋の振る舞いが一般化できた。適量の含水率の時に、超分子架橋由来の再接着性が最大となった（**図 3**）<sup>[3]</sup>。

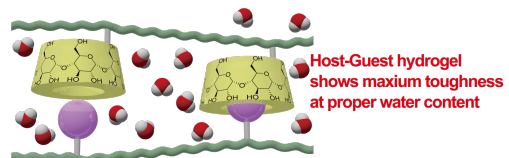


図 3. 適量の含水率調整により最も機能化する親水性ゲル。

### 【参考文献】

- [1] Tsuchiya, H.; Asaki, Y.; Sinawang, G.; Asoh, T.; Osaki, M.; Park, J.; Ikemoto, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Uyama, H.; Takashima, Y., *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2022**, *4*, 403-412.
- [2] Ueda, C.; Park, J.; Hirose, K.; Konishi, S.; Ikemoto, Y.; Osaki, M.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Tanaka, M.; Watanabe, G.; Takashima, Y., *Supramol. Mater.*, **2022**, *1*, 100001.
- [3] Osaki, M.; Yonei, S.; Ueda, C.; Ikura, R.; Park, J.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Tanaka, M.; Takashima, Y., *Macromolecules* **2021**, *54*, 8067-8076.

## 研究業績リスト

### I 査読論文

Mechanical Properties with Respect to Water Content of Host-Guest Hydrogels.

Osaki, M.; Yonei, S.; Ueda, C.; Ikura, R.; Park, J.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Tanaka, M.; Takashima, Y.

*Macromolecules*, **2021**, *54*, 8067-8076.

DOI:10.1021/acs.macromol.1c00970

Supramolecular Polymers and Materials Formed by Host-Guest Interactions.

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

*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2021**, *94*, 2381-2389.

DOI:10.1246/bcsj.20210233

Molecule-Responsive Polymer Monolith as a Smart Gate Driven by Host-Guest Interaction with Morphology Restoration.

Mizuno, S.; Asoh, T.; Takashima, Y.; Harada, A.; Uyama, H.

*Macromol. Chem. Phys.* **2021**, *222*, 2000392.

DOI:10.1002/macp.202000392

### II 国際会議等における発表

Promoting Host-Guest Interactions in Polymeric Materials through a Planetary Ball Milling Treatment

Junsu Park, Yui Sasaki, Shunsuke Murayama, Tomoka Kokuzawa, Motofumi Osaki,

Hiroyasu Yamaguchi, Akira Harada, Tsuyoshi Minami, Go Matsuba, Yoshinori Takashima

POLYSOLVAT-13

November 9(Tue) - 13(Sat) 2021

Online

Preparation of Dual Movable Cross-Network Elastomers and Evaluation of Their Mechanical Properties(posters)

Yusaku Kawai, Junsu Park, Yoshiki Ishii, Osamu Urakawa, Shunsuke Murayama, Ryohei Ikura,

Motofumi Osaki, Yuka Ikemoto, Hiroyasu Yamaguchi, Akira Harada, Tadashi Inoue, Hitoshi Washizu,

Go Matsuba, Yoshinori Takashima

POLYSOLVAT-13

November 9(Tue) - 13(Sat) 2021

Online

Fabrication and Evaluation of Mechanical Properties of Dissimilar Polymer Knitted Materials with Movable Cross-Links(posters)

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

POLYSOLVAT-13

November 9(Tue) - 13(Sat) 2021

Online

Self-Healing Polyurethane Linked via Host-Guest Interactions(posters)

Changming Jin, Ryohei Ikura, Hiroyasu Yamaguchi, Akira Harada, Yoshinori Takashima

POLYSOLVAT-13

November 9(Tue) - 13(Sat) 2021

Online

Relation between the Relaxation Time of Reversible Cross-Links and Toughness of Supramolecular Hydrogels(posters)

Subaru Konishi, Akira Harada, Hiroyasu Yamaguchi, Yoshinori Takashima

POLYSOLVAT-13

November 9(Tue) - 13(Sat) 2021

Online

Reinforcing Polystyrene through Host-guest Interaction with Addition of Acetylated Cyclodextrin

Junsu Park, Shunsuke Murayama, Motofumi Osaki, Hiroyasu Yamaguchi, Akira Harada, Go Matsuba, Yoshinori Takashima

ACS Spring 2021

April 5(Mon) - 30(Fri) 2021

Online

Fast Self-healable and Recyclable Polymeric Materials Based on Host-guest Interaction and Planetary Ball Milling

Junsu Park, Shunsuke Murayama, Motofumi Osaki, Hiroyasu Yamaguchi, Akira Harada, Go Matsuba,

Yoshinori Takashima

ACS Spring 2021

April 5(Mon) - 30(Fri) 2021

Online

### Ⅲ 国内会議等における発表

可動性架橋による異種高分子複合材料の設計及び力学物性評価（ポスター）

以倉峻平・村山駿介・大崎基史・池本夕佳・山口浩靖・原田 明・松葉 豪・高島義徳

第 68 回レオロジー討論会,

10/21(水) - 10/22(木)

オンライン開催

アゾベンゼンを利用した光応答性材料の力学特性と応答性の含水率依存性（ポスター）

清水夕稀・朴 峻秀・大崎基史・山口浩靖・原田 明・高島義徳

第 11 回 CSJ 化学フェスタ 2021

2021/10/19(火) - 2021/10/21(木)

オンライン開催

可動性架橋ネットワークとセルロースナノファイバーの複合化と力学特性評価（ポスター）

朝木佑貴・Garry Sinawang・大崎基史・麻生隆彬・原田 明・山口浩靖・松葉 豪・宇山 浩・

高島義徳

第 11 回 CSJ 化学フェスタ 2021

2021/10/19(火) - 2021/10/21(木)

オンライン開催

可動性デュアルクロスネットワーク材料の作製とその力学特性評価

河合優作・朴 峻秀・石井良樹・村山駿介・以倉峻平・大崎基史・池本夕佳・浦川 理・

山口浩靖・井上正志・原田 明・鷲津仁志・松葉 豪・高島義徳

第 70 回高分子討論会

2021/9/6(月) - 2021/9/8(水)

オンライン開催

高分子材料の遊星型ボールミルを通じたホスト-ゲスト相互作用の促進による機能化

朴 峻秀・佐々木由比・村山駿介・石澤朋佳・大崎基史・山口浩靖・原田 明・南 豪・

松葉 豪・高島義徳

第 70 回高分子討論会

2021/9/6(月) - 2021/9/8(水)

オンライン開催

可逆性架橋ヒドロゲルが示す活性化エネルギー/タフネスと含水率の相関解明に関する研究

植田千晴・朴 峻秀・小西 昂・大崎基史・山口浩靖・原田 明・渡辺 豪・田中 賢・

高島義徳

第 70 回高分子討論会

2021/9/6(月) - 2021/9/8(水)

オンライン開催

超分子ヒドロゲルにおける架橋点の緩和時間の階層性と強靱性の関係 (ポスター)

小西 昂・大崎基史・原田 明・山口浩靖・高島義徳

第 70 回高分子討論会

2021/9/6(月) - 2021/9/8(水)

オンライン開催

導電性を有する直鎖ポリマー貫通型可動性架橋高分子材料の作製及び物性評価 (ポスター)

梶本晃太・朴 峻秀・以倉峻平・大崎基史・高島義徳

第 70 回高分子討論会

2021/9/6(月) - 2021/9/8(水)

オンライン開催

可動性架橋を用いた高分子材料の機能設計と力学特性評価

以倉峻平・村山駿介・池本夕佳・大崎基史・山口浩靖・原田 明・松葉 豪・高島義徳

第 37 回シクロデキストリンシンポジウム

2021/9/2(金) - 2021/9/3(土)

オンライン開催

ポリジメチルシロキサンにアセチル化シクロデキストリンを修飾した超分子材料の合成とその力学特性評価 (ポスター)

吉田大地・朴 峻秀・大崎基史・原田 明・加藤野歩・亀井正直・小倉健太郎・五十嵐実・

中川秀夫・高島義徳

第 37 回シクロデキストリンシンポジウム

2021/9/2(金) - 2021/9/3(土)

オンライン開催

カチオン性ゲスト分子を用いた可逆性架橋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・朴 峻秀・小西 昂・大崎基史・渡辺 豪・山口浩靖・原田 明・田中 賢・高島義徳

第 67 回高分子研究発表会

2021/7/9(金)

兵庫県民会館, 兵庫県神戸市中央区

シクロデキストリンのホスト-ゲスト相互作用を有する高分子材料の遊星型ボールミル処理による強靱化

朴 峻秀・佐々木由比・村山駿介・石澤朋佳・大崎基史・浦川 理・山口浩靖・井上正志・原田 明・南 豪・松葉 豪・高島義徳

第 67 回高分子研究発表会

2021/7/9(金)

兵庫県民会館, 兵庫県神戸市中央区

可動性デュアルクロスネットワーク材料の作製とその力学特性評価

河合優作・朴 峻秀・以倉峻平・村山駿介・大崎基史・浦川 理・池本夕佳・山口浩靖・井上正志・原田 明・松葉 豪・高島義徳

第 67 回高分子研究発表会

2021/7/9(金)

兵庫県民会館, 兵庫県神戸市中央区

非共有結合性相互作用を有するウレタン材料の作製と力学特性評価

金 昌明・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 67 回高分子研究発表会

2021/7/9(金)

兵庫県民会館, 兵庫県神戸市中央区

応力緩和機構として可動性架橋を導入した異種高分子複合材料の作製および力学評価

以倉峻平・村山駿介・池本夕佳・大崎基史・山口浩靖・原田 明・松葉 豪・高島義徳

第 67 回高分子研究発表会

2021/7/9(金)

兵庫県民会館, 兵庫県神戸市中央区

可動性架橋型材料とセルロースナノファイバーの複合化と力学特性評価 (ポスター)

朝木佑貴・Sinawang Garry・大崎基史・麻生隆彬・池本夕佳・原田 明・山口浩靖・松葉 豪・  
宇山 浩・高島義徳

第 67 回高分子研究発表会

2021/7/9(金)

兵庫県民会館, 兵庫県神戸市中央区

可逆・可動性架橋を有した導電性材料の作製及び物性評価 (ポスター)

梶本晃太・朴 峻秀・以倉峻平・大崎基史・高島義徳

第 67 回高分子研究発表会

2021/7/9(金)

兵庫県民会館, 兵庫県神戸市中央区

化学刺激応答性ゼラチンナノファイバーの作製と三次元細胞足場としての応用 (ポスター)

松田茉美・林健太郎・三竹のどか・中畑雅樹・山口浩靖・原田 明・田中 求・大崎基史・  
高島義徳

第 67 回高分子研究発表会

2021/7/9(金)

兵庫県民会館, 兵庫県神戸市中央区

強靱性および導電性を有するカーボンブラック複合可動性架橋材料の構築

以倉峻平・村山駿介・池本夕佳・大崎基史・山口浩靖・原田 明・松葉 豪・高島義徳

第 18 回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム,

2021/6/26(土) - 2021/6/27(日)

オンライン開催

ホスト-ゲスト相互作用を有するウレタン材料の作製と力学特性評価 (ポスター)

金 昌明・大崎基史・山口浩靖・原田 明・高島義徳

第 18 回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム,

2021/6/26(土) - 2021/6/27(日)

オンライン開催

アゾベンゼンを利用した光応答性材料の力学特性と応答性の相関 (ポスター)

清水夕稀・朴 峻秀・大崎基史・山口浩靖・原田 明・高島義徳

第 70 回高分子学会年次大会

2021/5/26(水) - 2021/5/28(金)

オンライン開催

可動性架橋を有するセルロースナノファイバー複合材料の作製と力学評価 (ポスター)

朝木佑貴・Sinawang Garry・大崎基史・麻生隆彬・山口浩靖・原田 明・宇山 浩・高島義徳

第 70 回高分子学会年次大会

2021/5/26(水) - 2021/5/28(金)

オンライン開催

Design of polymeric materials using movable cross-linking and their mechanical properties

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

日本化学会 第 101 春季年会 (2021)

2021/3/19(金) - 2021/3/22(月)

オンライン開催

超分子ヒドロゲルの緩和時間と力学特性の関係

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

日本化学会 第 101 春季年会 (2021)

2021/3/19(金) - 2021/3/22(月)

オンライン開催

#### IV 著書

強靱でリサイクル可能な自己修復性超分子材料の表面保護コーティングへの応用

朴峻秀、原田明、高島義徳

車載テクノロジー10月号(技術情報協会) 2021, 9, 90-95.

自己修復性ポリマーの基礎と設計

金昌明、朴峻秀、大崎基史、原田明、高島義徳

刺激応答性高分子の開発動向 (Recent Development in Stimuli-Responsive Polymers)



(シーエムシー出版) 2021, 第6章, 67-77.

(ISBN:978-4-7813-1611-6)

可逆性結合を用いた高分子材料の設計とその機能、応用

小西昂、以倉峻平、大崎基史、原田明、高島義徳

重合開始剤, 硬化剤, 架橋剤の選び方、使い方とその事例 (技術情報協会) 2021, 第3章,  
第20節, 383-395.

(ISBN:978-4-86104-840-1)

強靱でリサイクル可能な自己修復性超分子材料

大崎基史、原田明、高島義徳

ペトロテック (石油学会) 2021, 44, 348-352.

## V 受賞と知的財産

### (1) 受賞

#### 1) 第70回高分子討論会「優秀ポスター賞」

超分子ヒドロゲルにおける架橋点の緩和時間の階層性と強靱性の関係 (ポスター)

小西 昂・大崎基史・原田 明・山口浩靖・高島義徳

#### 2) 第37回シクロデキストリンシンポジウム「優秀発表者賞」

可動性架橋を用いた高分子材料の機能設計と力学特性評価

以倉峻平・村山駿介・池本夕佳・大崎基史・山口浩靖・原田 明・松葉 豪・高島義徳

第37回シクロデキストリンシンポジウム

#### 3) 第67回高分子研究発表会「エクセレントポスター賞」

可動性架橋型材料とセルロースナノファイバーの複合化と力学特性評価 (ポスター)

朝木佑貴・Sinawang Garry・大崎基史・麻生隆彬・池本夕佳・原田 明・山口浩靖・松葉 豪・  
宇山 浩・高島義徳

第67回高分子研究発表会

#### 4) 第70回高分子学会年次大会「優秀ポスター賞」

可動性架橋を有するセルロースナノファイバー複合材料の作製と力学評価 (ポスター)

朝木佑貴・Sinawang Garry・大崎基史・麻生隆彬・山口浩靖・原田 明・宇山 浩・高島義徳

第70回高分子学会年次大会

### (2) 知的財産

#### 1) 「ホスト-ゲスト相互作用を利用した強靱なシリコーン材料およびその製造法」

高島義徳・原田明・大崎基史・朴峻秀・吉田大地・中川秀夫・五十嵐実・加藤野歩・  
亀井正直・小倉・健太郎（特願 2021-121048）

2) 「シクロデキストリン添加によるシンジオタクチックポリスチレンの強靱化」

高島義徳・原田明・朴峻秀・青山琢磨・長町俊希・世良正憲（特願 2021-195327）