

# 自然と高分子をつなぐ超分子材料の作製及び機能創製

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、原田明、高島義徳、小林裕一郎

自然共生超分子材料創製プロジェクト

【緒言】超分子とは、分子間相互作用を活用し複数の分子がお互いを認識し、集合体を形成する分子をいう。この超分子を高分子材料（疎水系）に導入して機能創製を達成した。

【自己修復性超分子材料】自己修復性は材料変形に伴う微細な傷を自然と直し、**材料の長寿命化**を可能とする。超分子を活用して多様な分子構造や機能を達成する超分子化学をどのような材料設計を通じて高分子材料に導入するかをまとめた（**図1**）<sup>[1]</sup>。

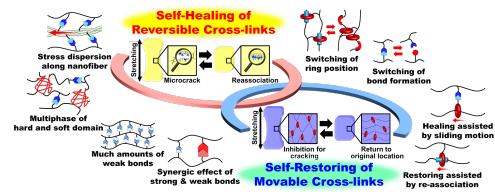


図1. 超分子科学を取り入れた自己修復性材料の材料設計

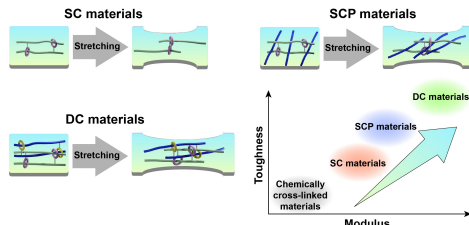


図2. 可動性架橋を活用した複合材料の概念図及び力学特性との相関図

従来の可動性架橋に比べ大幅に力学特性が向上することを明らかにした（**図2**）<sup>[2]</sup>。

## 【高分子科学に基づいた可動性架橋の理解】

可動性架橋が力学特性の向上や複合化に寄与することは明らかになったものの、可動性架橋が高分子材料中でどのように振る舞うかは明らかではなかった。高分子科学、特に緩和挙動や熱特性を調べることにより、材料中での**可動性架橋のスライド運動**

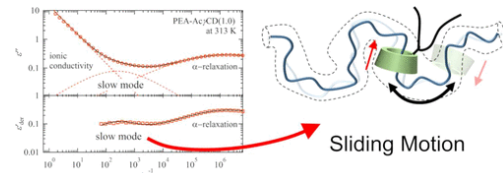


図3. 高分子科学より理解した可動性架橋のスライド運動。

形成され

【超分子異種材料達成でき時に導入<sup>[4]</sup>。

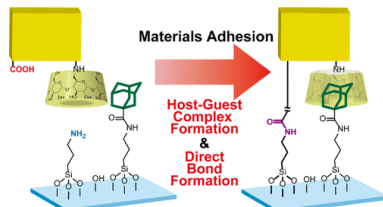


図4. 超分子科学を利用した異種材料間の接着

が高分子鎖の緩和に影響することや反応中に**可動性架橋の比率**を明らかにした（**図3**）<sup>[3]</sup>。**科学による効果的な異種材料の接着**

間の接着は二つの材料間を繋ぐ構造無しではない。**可逆的な超分子架橋点と共有結合**を同じ、効果的な**異種材料接着**を達成した（**図4**）

## 【参考文献】

- [1] Ikura, R.; Park, J.; Osaki, M.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Takashima, Y., *NPG Asia Mater.*, **2022**, 14,10.
- [2] Kawai, Y.; Park, J.; Ishii, Y.; Urakawa, O.; Murayama, S.; Ikura, R.; Osaki, M.; Ikemoto, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Inoue, T.; Washizu, H.; Matsuba, G.; Takashima, Y., *NPG Asia Mater.*, **2022**, in print.
- [3] Kashiwagi, Y.; Urakawa, O.; Zhao, S.; Takashima, Y.; Harada, A.; Inoue, T., *Macromolecules* **2021**, 54, 3321-3333.
- [4] Osaki, M.; Sekine, T.; Yamaguchi, H.; Takashima, Y.; Harada, A., *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, 3, 2189-2196.

## 研究業績リスト

### I 査読論文

Preparation of Dual Cross-Network Polymers by Knitting Method and Evaluation of Their Mechanical Properties.

Kawai, Y.; Park, J.; Ishii, Y.; Urakawa, O.; Murayama, S.; Ikura, R.; Osaki, M.; Ikemoto, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Inoue, T.; Washizu, H.; Matsuba, G.; Takashima, Y.  
*NPG Asia Mater.*, **2022**, *in press*.

Design of Self-Healing and Self-Restoring Materials Utilizing Reversible and Movable Crosslinks.

Ikura, R.; Park, J.; Osaki, M.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Takashima, Y.  
*NPG Asia Mater.*, **2022**, *14*, 10.

Material Adhesion through Direct Covalent Bond Formation Assisted by Noncovalent Interactions.

Osaki, M.; Sekine, T.; Yamaguchi, H.; Takashima, Y.; Harada A.  
*ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, *3*, 2189-2196.  
DOI:10.1021/acsapm.1c00223

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

Dynamics of the Topological Network Formed by Movable Crosslinks: Effect of Sliding Motion on Dielectric and Viscoelastic Relaxation Behavior.

Kashiwagi, Y.; Urakawa, O.; Zhao, S.; Takashima, Y.; Harada A.; Inoue T.  
*Macromolecules* **2021**, *54*, 3321-3333.  
DOI:10.1021/acs.macromol.0c02568

### 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 Yamaguch, 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 Yamaguch, 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 昴・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) 知的財産

1) 「可逆的・可動的架橋からなる高分子による自己修復性を有した強靱な高分子スラリーと成形材料およびその製造方法」高島義徳・原田明・大崎基史・朴峻秀・以倉峻平・梶本晃太・白川瑛規・北村裕二郎 (特願 2021-096930)

2) 「可逆的・可動的な架橋構造を有する重付加・重縮合型高分子材料およびその製造方法」高島義徳・原田明・大崎基史・朴峻秀・以倉峻平・金昌明・白川瑛規・北村裕二郎 (特願 2021-135760)