

## 環境調和・循環型自己修復材料の高分子材料の開発

高島義徳・PARK JUNSU・以倉峻平・木戸真紀子・山下恵

環境調和型高分子材料研究開発プラットフォーム構築プロジェクト

【緒言】本研究プロジェクトにおいては、「新しい持続可能な高分子材料の開発」を目的にプロジェクトを推進する。特に材料設計において、架橋設計に注目し、周囲の環境に調和し、応答する材料の創製および資源循環の実現を目指す。

【可逆性架橋を有する動的細胞培地】細胞培地の弾性率変化に対する細胞応答性を調査するため、シクロデキストリン (CD) の包接錯体から成る可逆性架橋とゼラチン側鎖 (細胞足場) を持つヒドロゲルを作成した。競争ゲストの導入・除去による包接錯体の解離・再形成の制御、ひいては可逆的な弾性率の変化を実現し、弾性率の急激な変化による筋芽細胞の動的応答を明らかにした (図 1) [1]。3D プリンターにより、可逆的な弾性率の変化が可能な繊維状の三次元細胞培地の作成にも成功した [2]。

【血液適合性高分子の自立性・強靱性の付与】血液適合性を持つ Poly(methoxyethyl acrylate) は自立膜が得られない点が課題である。そこで、可逆性架橋の導入により、低い弾性率に基づく柔軟性と高延伸時には高い応力を発現する血管組織に似た強靱性を示した。血小板の粘着を抑制しつつも、血管内皮細胞 (HUVEC) の培養に成功した (図 2) [3]。

【可動性架橋異種高分子複合高分子材料の創製】CD 修飾高分子の主鎖を別種の高分子が貫通した可動性架橋異種高分子複合材料を創製した。CD 環の運動の可動域と応力分散性・強靱性の相関を解明した。また、弾性率の異なる非相溶性の 2 種の主鎖を複合した材料において、各主鎖由来の相と相溶した相の 3 種が複合した構造を示し、混和性・強靱性・弾性率の向上に成功した (図 3) [4]。

### 【参考文献】

- [1] Hayashi, K.; Matsuda, M.; Mitake, N.; Nakahata, M.; Munding, N.; Harada, A.; Kaufmann, S.; Takashima, Y.; Tanaka, M. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4*, 2595-2603.
- [2] Hayashi, K.; Matsuda, M.; Nakahata, M.; Takashima, Y.; Tanaka, M. *Polymers* **2022**, *14*, 4407.
- [3] Park, J.; Ueda, T.; Kawai, Y.; Araki, K.; Kido, M.; Kure, B.; Takenaka, N.; Takashima, Y.; Tanaka, M. *RSC Adv.* **2022**, *12*, 27912-27917.
- [4] Ikura, R.; Murayama, S.; Park, J.; Ikemoto, Y.; Osaki, M.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Matsuba, G.; Takashima, Y. *Mol. Syst. Des. Eng.* **2022**, *7*, 733-745.

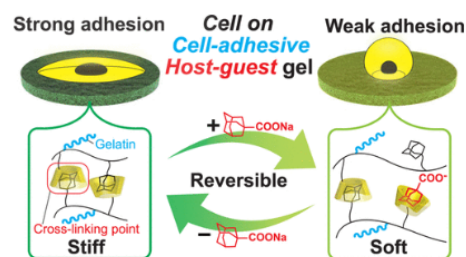


図 1. 可逆的な弾性率の変化が可能な動的細胞培地。

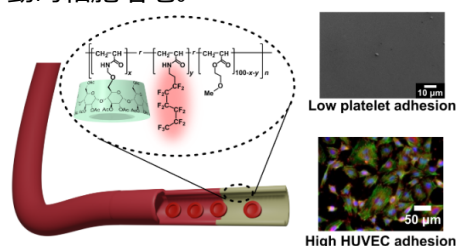


図 2. 可逆性架橋を持つ血液適合性高分子と選択的な血管内皮細胞の培養。

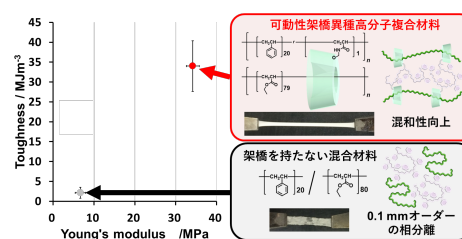


図 3. 弾性率の異なる非相溶性の 2 種の主鎖を複合した材料の力学物性。

## 研究業績リスト

### I 査読論文

#### 【PRCでの成果】

Recent Advances in Smart Self-Healing Polymers and Composites (Second Edition).  
Park, J.; Osaki, M.; Harada, A.; Takashima, Y.;  
Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, 2022, Chapter 8,  
193-217.  
(DOI:10.1016/B978-0-12-823472-3.00004-7)

#### 【PRCでの成果】

Behavior of Supramolecular Cross-Links Formed by Host-Guest Interaction in  
Hydrogels Responding to Water Contents.  
Ueda, G.; Park, J.; Hirose, K.; Konishi, S.; Ikemoto, Y.; Osaki, M.; Yamaguchi,  
H.; Harada, A.; Tanaka, M.; Watanabe, G.; Takashima, Y. (Authors contributed  
equally to this work)  
Supramol. Mater. 2022, 1, 100001.  
(DOI:10.1016/j.supmat.2021.100001)

#### 【PRCでの成果】

Cellulose Nanofiber Composite Polymeric Materials with Reversible and Movable  
Crosslinks and Evaluation of Their Mechanical Properties.  
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.  
(DOI:10.1021/acsapm.1c01332)

#### 【PRCでの成果】

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, 14:32, 1-11  
(DOI:10.1038/s41427-021-00348-2)

【PRC での成果】

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, 1–17.

(DOI:10.1038/s41427-021-00349-1)

【PRC での成果】

Fabrication and Mechanical Properties of Knitted Dissimilar Polymeric Materials with Movable Cross-Links.

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

Molecular Systems Design & Engineering 2022, 7, 733–745.

(DOI:10.1039/D2ME00016D)

Supramolecular Nylon-Based Actuators with a High Work Efficiency Based on Host-Guest Complexation and Mechanoisomerization of Azobenzene.

Park, J.; Tamura, H.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Takashima, Y.

Polym. J. 2022, 54, 1213–1223.

(DOI:10.1038/s41428-022-00666-4)

Synergetic improvement in the mechanical properties of polyurethanes with movable crosslinking and hydrogen bonds

Jin, C.; Park, J.; Shirakawa, H.; Osaki, M.; Ikemoto, Y.; Yamaguchi, H.; Takahashi, H.; Ohashi, Y.; Harada, A.; Matsuba, G.; Takashima, Y.

Soft Matter 2022, 18, 5027–5036.

(DOI:10.1039/D2SM00408A)

【PRC での成果】

Additional Crystalline Structure of Syndiotactic Polystyrene Composites with Acetylated Cyclodextrin

Park, J.; Nagamachi, T.; Aoyama, T.; Hanada, K.; Harada, A.; Sera, M.; Takashima, Y.

Polym. Chem. 2022, 13, 4361–4365.

(DOI:10.1039/D2PY00390B )

Water Content and Guest Size Dictate the Mechanical Properties of Cyclodextrin Mediated Hydrogels

Whitaker, D. J.; Park, J.; Ueda, C.; Wu, G.; Harada, A.; Matsuba, G.; Takashima, Y.; Scherman, O. A. (Authors contributed equally to this work)

Polym. Chem. 2022, 13, 5127–5134.

(DOI:10.1039/D2PY00769J)

Multi-Energy Dissipation Mechanisms in Supramolecular Hydrogels with Fast and Slow Relaxation Modes

Konishi, S.; Park, J.; Urakawa, O.; Osaki, M.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Inoue, T.; Matsuba, G.; Takashima, Y.

Soft Matter. 2022, 18, 7369–7379.

(DOI:10.1039/D2SM00735E)

Simultaneous Control of the Mechanical Properties and Adhesion of Human Umbilical Vein Endothelial Cells to Suppress Platelet Adhesion on A Supramolecular Substrate

Park, J.; Ueda, T.; Kawai, Y.; Araki, K.; Kido, M.; Kure, B.; Takenaka, N.; Takashima, Y.; Tanaka, M. (Authors contributed equally to this work)

RSC Adv. 2022, 12, 27912–27917.

(DOI:10.1039/D2RA04885J)

## II 国際会議等における発表

なし

## III 国内会議等における発表

### 【PRC での成果】

Functional design of polymeric materials based on movable cross-links and application for strain-sensor

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

日本化学会 第102 春季年会(2021), オンライン開催

2022/3/23(金) – 2022/3/26(月)

### 【PRC での成果】

遊星型ボールミルによるホスト-ゲスト相互作用からなる高分子材料の強靭化・自己修復性・リサイクル特性の発現 (ポスター)

朴 峻秀・佐々木由比・村山駿介・石澤朋佳・山口浩靖・原田 明・南 豪・松葉 豪・高島義徳

日本化学会 第 102 春季年会 (2021), オンライン開催

2022/3/23(金) - 2022/3/26(月)

強靭性及び素早い光応答性を有する超分子ナイロン (ポスター)

朴 峻秀・田村洋樹・原田 明・山口浩靖・高島義徳

第 71 回高分子学会年次大会, オンライン開催

2022/5/25(水) - 2021/5/27(金)

可動性架橋を用いた高分子材料の設計と力学物性評価 (ポスター)

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 19 回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム SHGSC2022

2022 年 6 月 4 日 (土) - 5 日 (日) 岡山大学 (津島キャンパス)、岡山県岡山市

含水率調整による超分子ヒドロゲルの力学特性及び機能性の評価 (ポスター)

朴 峻秀・植田千晴・高島義徳

第 19 回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム SHGSC2022

2022 年 6 月 4 日 (土) - 5 日 (日) 岡山大学 (津島キャンパス)、岡山県岡山市

疎水性材料中のシクロデキストリン由来超分子架橋の電気化学的ガスセンサーとしての検討

朴 峻秀・佐々木由比・石井良樹・村山駿介・大代晃平・石澤朋佳・山口浩靖・原田 明・鷲津仁志・南 豪・松葉 豪・高島義徳

第 19 回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム SHGSC2022

2022 年 6 月 4 日 (土) - 5 日 (日) 岡山大学 (津島キャンパス)、岡山県岡山市

セルロースナノファイバーと可逆性架橋型超分子材料の複合化とその力学特性評価

和田 拓真・朝木 佑貴・朴 峻秀・久禮 文章・竹中 直巳・麻生 隆彬・宇山 浩・高島 義徳

第 11 回 JACI/GSC シンポジウム

2022/6/15(水) - 2022/6/16(木), オンライン開催

安全な水素社会達成のための超分子エラストマーからなるアンモニアガスセンサー

朴 峻秀・佐々木由比・石井良樹・村山駿介・大代晃平・石澤朋佳・山口浩靖・原田 明・鷺津仁志・南 豪・松葉 豪・高島義徳

第 11 回 JACI/GSC シンポジウム

2022/6/15(水) - 2022/6/16(木), オンライン開催

緩和時間の異なる可逆性架橋点の組み合わせが超分子ヒドロゲルの強靭性に与える影響

小西 昂・朴 峻秀・浦川 理・大崎 基史・山口 浩靖・原田 明・井上 正志・松葉 豪・高島 義徳

第 71 回高分子討論会, 北海道大学 (札幌キャンパス), 北海道札幌市

2022/9/5(月) - 2022/9/7(水)

可動性架橋を基盤とした高分子材料の機能設計

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 71 回高分子討論会, 北海道大学 (札幌キャンパス), 北海道札幌市

2022/9/5(月) - 2022/9/7(水)

可動性デュアルクロスネットワーク材料の作製と高ヤング率ポリマーとの複合化

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・山口浩靖・原田 明・鷺津仁志・松葉 豪・高島義徳

第 71 回高分子討論会, 北海道大学 (札幌キャンパス), 北海道札幌市

2022/9/5(月) - 2022/9/7(水)

含水率による超分子ヒドロゲルの機能と構造の変化

朴 峻秀・渡辺 豪・池本夕佳・山口浩靖・原田 明・Scherman Oren A・松葉 豪・田中 賢・高島義徳

第 71 回高分子討論会, 北海道大学 (札幌キャンパス), 北海道札幌市

2022/9/5(月) - 2022/9/7(水)

ヒドロゲル中シクロデキストリンと異なるかさ高さを有するビオロゲン誘導体の包接錯体からなる超分子架橋の含水率による包接挙動変化及びそれに伴う力学特性変化の評価(ポスター)

朴 峻秀・Daniel Whitaker・植田千晴・原田 明・松葉 豪・Oren A. Scherman・高島義徳

第 38 回シクロデキストリンシンポジウム, ソニックシティビル 4 階市民ホール, 埼玉県さいたま市

2022/9/10(土) - 2022/9/11(日)

**IV 著書**

なし

**V 受賞と知的財産**

なし

**VI その他研究業績、発表文献**

なし