

環境調和・循環型自己修復高分子材料の開発

高島義徳・以倉峻平・山岡賢司・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。

【可逆性架橋からなるセルロース複合材料】可逆性架橋を有する一次高分子と二次直鎖高分子の混合物(SCP)に、クエン酸変性セルロース(CAC)を複合化した(SCP/CAC(*w*), 図 1a)。SCP/CAC(10)は、未修飾のセルロースとの複合材料(SCP/Cellulose(10))より 2 倍以上高い延伸性とタフネスを示した(図 1b)。天然物由来の CAC を添加することで、石油原料の使用量を軽減しつつ強靱な複合材料の作製に成功した¹。

【デュアルネットワーク材料の開発】2つの可動性架橋ネットワークと直鎖高分子を編み込んだ材料設計に基づき作製した DC with glassy polymers (DCP) 材料の強靱化機構を延伸過程における In situ 小角 X 線散乱 (SAXS) 測定によって明らかにした²。DCP 材料はガラス転移温度の異なるネットワーク成分が延伸過程で段階的に変形することで、高い引張特性を示すことを明らかにした(図 2)。

【分子認識を用いたガスセンシング材料】可逆性架橋高分子材料を導電性カーボンフィラーと複合することで、シクロデキストリン(CD)の分子認識に基づくガスセンシングデバイスを作製した³。可逆性架橋を形成していないフリーの CD が電子の豊富なアミン分子を包接し、導電パスが拡大することを明らかにした(図 3)。大気汚染の原因となる有毒ガスのセンシングデバイスになり得る。

【参考文献】

- [1] Wada, T.; Park, J.; Yamaoka, K.; Asaki, Y.; Sugawara, A.; Ikura, R.; Takahashi, Y.; Takenaka, N.; Uetsuji, Y.; Uyama, H.; Takashima, Y., *ACS Applied Polymer Materials* **2023**, 5, 10334-10341.
- [2] Kawai, Y.; Park, J.; Murayama, S.; Ikura, R.; Osaki, M.; Konishi, T.; Matsuba, G.; Takashima, Y., *Macromolecules* **2023**, 56, 4503-4512.
- [3] Park, J.; Sasaki, Y.; Ishii, Y.; Murayama, S.; Ohshiro, K.; Nishiura, K.; Ikura, R.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Matsuba, G.; Washizu, H.; Minami, T.; Takashima, Y., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023** 15, 39777-39785.

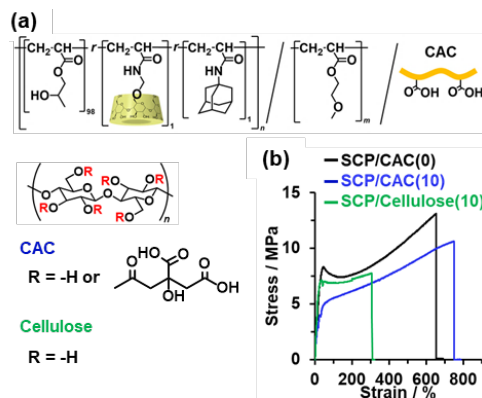


図 1. (a)CAC 複合材料の化学構造. (b)SCP/CAC(*w*)と SCP/Cellulose(10)の応力-歪み曲線.

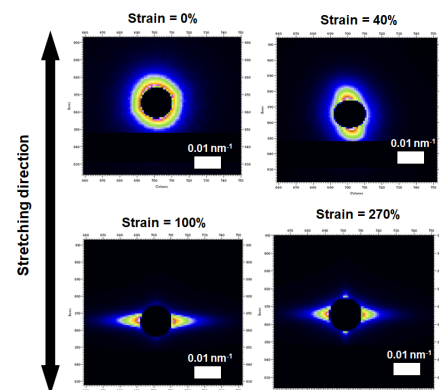


図 2. DCP 材料の延伸過程での 2DSAXS プロファイル.

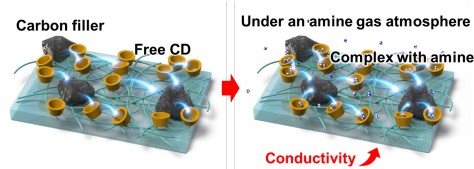


図 3. シクロデキストリン(CD)の分子認識による導電性向上機構の概略図.

研究業績リスト

I 査読論文

Fiber morphology design of cellulose composites through multiscale simulation

Yasutomo Uetsuji , Ryoki Hamamoto , Chao Luo , Yuichiro Tsuyuki , Kazuyoshi Tsuchiya,
Ryohei Ikura, Yoshinori Takashima

Int. J. Mech. Sci, **258** (2023) , 108581.

DOI: 10.1016/j.ijmecsci.2023.108581

A Transformable and Bulky Methacrylate Monomer That Enables the Synthesis of an MMA-nBA
Alternating Copolymer: Sequence-Dependent Self-Healing Properties

Haiwang Lai, Changming Jin, Junsu Park, Ryohei Ikura, Yoshinori Takashima, Makoto Ouchi
Angew. Chem.Int. Ed. **62** (2023), e202218597

DOI: 10.1002/anie.202218597

Hybridizing a Dual-Cross Network and a Linear Glassy Polymer for Dynamic Contributions to
High Mechanical Toughness Based on Phase-Separated Structures

Yusaku Kawai, Junsu Park, Shunsuke Murayama, Ryohei Ikura, Motofumi Osaki, Takashi Konishi,
Go Matsuba, Yoshinori Takashima

Macromolecules, **56**, 12 (2023), 4503-4512

DOI: 10.1021/acs.macromol.3c00178

Preparation of mechanically tough poly(dimethyl siloxane) through the incorporation of
acetylated cyclodextrin-based topologically movable cross-links

Daichi Yoshida, Junsu Park, Naoki Yamashita, Ryohei Ikura, Nobu Kato, Masanao Kamei,
Kentaro Ogura, Minoru Igarashi, Hideo Nakagawa ,Yoshinori Takashima

Polym. Chem., **14** (2023), 3277-3285.

DOI: 10.1039/D3PY00282A

Leaf-Inspired Host-Guest Complexation-Dictating Supramolecular Gas Sensors

Junsu Park, Yui Sasaki, Yoshiki Ishii, Shunsuke Murayama, Kohei Ohshiro, Kengo Nishiura,
Ryohei Ikura, Hiroyasu Yamaguchi, Akira Harada, Go Matsuba, Hitoshi Washizu, Tsuyoshi
Minami, Yoshinori Takashima

ACS Appl.Mater.Interfaces **15** (2023), 39777-39785.

DOI: 10.1021/acsami.3c04395

Water-Content-Dependent Switching of the Bending Behavior of Photoresponsive Hydrogels Composed of Hydrophilic Acrylamide-Based Main Chains and Hydrophobic Azobenzene

Junsu Park, Yuki Shimizu, Xin Zhou, Ryohei Ikura, Go Matsuba, Yoshinori Takashima

Gels, **9** (2023), 658.

DOI: 10.3390/gels9080658

Supramolecular photoresponsive polyurethane with movable crosslinks based on photoisomerization of azobenzene

Xin Zhou, Ryohei Ikura, Changming Jin, Kenji Yamaoka, Junsu Park, Yoshinori Takashima

Aggregate (2023), e457.

DOI: 10.1002/agt2.457

Enhancement of the mechanical properties of organic-inorganic hybrid elastomers by introducing movable and reversible crosslinks

Naoki Yamashita, Kenji Yamaoka, Ryohei Ikura, Daichi Yoshida, Junsu Park, Nobu Kato, Masanao Kamei, Kentaro Ogura, Minoru Igarashi, Hideo Nakagawad, Yoshinori Takashima

Soft Matter, **19** (2023), 9074–9081.

DOI: 10.1039/D3SM01101A

Material Design of Citric Acid-Modified Cellulose Composite Polymeric Materials with Both Tough and Sustainable Enhancement by Multiple Noncovalent Bonds

Takuma Wada, Junsu Park, Kenji Yamaoka, Yuki Asaki, Akihide Sugawara, Ryohei Ikura, Yuya Takahashi, Naomi Takenaka, Yasutomo Uetsuji, Hiroshi Uyama, Yoshinori Takashima

ACS Applied Polymer Materials, **5** (2023), 10334–10341.

DOI: 10.1021/acsapm.3c02107

II 国際会議等における発表

Design and mechanical properties of Hyrogels: the relation between relaxation time and fracture energy (口頭)

Subaru Konishi, Yoshinori Takashima, Junsu Park, Osamu Urakawa, Tadashi Inoue, Go Matsuba
Physics of Soft and Active Matter in Different Spatio-Temporal Domains

2023 年 3 月 9 日

Kyoto University (Institute for Advanced Study)

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

Yoshinori Takashima, Subaru Konishi, Junsu Park, Osamu Urakawa, Tadashi Inoue, Go Matsuba
Physics of Soft and Active Matter in Different Spatio-Temporal Domains

2023 年 3 月 9 日

Kyoto University (Institute for Advanced Study)

Functionalization of Organic-Inorganic hybrid materials using Movable and Reversible Crosslinks (ポスター)

Kenji Yamaoka, Naoki Yamashita, Ryohei Ikura, Junsu Park, Daichi Yoshida, Yoshinori Takashima

The Grand Meeting MRM&ICA2023

2023 年 12 月 11 日 - 16 日

Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan

Fabrication of Stress-Strain Sensor from Composites with Movable Cross-links (ポスター)

Ryohei Ikura, Kota Kajimoto, Junsu Park, Shunsuke Murayama, Yusei Fujiwara, Motofumi Osaki, Tomohiro Suzuki, Hidenori Shirakawa, Yujiro Kitamura, Hiroaki Takahashi, Yasumasa Ohashi, Seiji Obata, Akira Harada, Yuka Ikemoto, Yuta Nishina, Yasutomo Uetsuji, Go Matsuba, Yoshinori Takashima

The Grand Meeting MRM&ICA2023

2023 年 12 月 11 日 - 16 日

Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan

Ⅲ 国内会議等における発表

アゾベンゼンを有する高分子材料の光応答性評価とその含水率依存性 (ポスター)

清水 夕稀, 朴 峻秀, 以倉 峻平, 高島 義徳

第 34 回高分子ゲル研究討論会

2023 年 1 月 19 日 - 20 日

東京大学 (山上会館)

セルロース複合可動性架橋材料の作製と力学特性評価 (口頭)

清水 夕稀・朴 峻秀・以倉 峻平・高島 義徳

第 34 回高分子ゲル研究討論会

2023 年 1 月 19 日 - 20 日

東京大学（山上会館）

超分子架橋に基づく物性向上と機能付与（口頭）

以倉 峻平

日本学術振興会拠点形成プログラム（JSPS Core to Core）マテリアル知能による 革新的知覚演算システム国内全体会議

2023 年 1 月 29 日

京都烏丸コンベンションホール

ポリジメチルシロキサンを用いた可動性架橋異種高分子複合材料の力学物性評価（ポスター）

山下 尚輝・吉田 大地・朴 峻秀・以倉 峻平・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 72 回高分子学会年次大会

2023 年 5 月 24 日 - 26 日

G メッセ群馬

複数の親水性高分子を用いた超分子材料の作製およびクエン酸変性セルロースとの複合化（口頭）

和田 拓真・朝木 佑貴・以倉 峻平・朴 峻秀・久禮 文章・竹中 直巳・菅原 章秀・宇山 浩・高島 義徳

第 72 回高分子学会年次大会

2023 年 5 月 24 日 - 26 日

G メッセ群馬

Cyclic Polyphenylene Sulfide as Additive to Improve the Mechanical Properties of Polystyrene-based Materials（口頭）

Yuyang Ding, Junsu Park, Ryohei Ikura, Saori Nara, Kazuki Toda, Yoshinori Takashima

第 72 回高分子学会年次大会

2023 年 5 月 24 日 - 26 日

G メッセ群馬

可動性架橋を用いた異種高分子複合材料の機能設計（口頭）

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 72 回高分子学会年次大会（口頭）

2023 年 5 月 24 日 - 26 日

G メッセ群馬

可動性架橋材料のアップサイクルによるひずみ応答性材料の創製（口頭）

以倉 峻平・梶本 晃太・朴 峻秀・村山 駿介・藤原 雄生・大崎 基史・鈴木 智大・白川 瑛規・北村 裕二郎・高橋 宏明・大橋 康正・小幡 誠司・原田 明・池本 夕佳・仁科 勇太・上辻 靖智・松葉 豪・高島 義徳

第 11 回 JACI/GSC シンポジウム

2023 年 6 月 13 日 - 14 日

一橋大学（一橋講堂），東京都千代田区

疎水凝集と可動性架橋を有するヒドロゲルの力学特性の調査（ポスター）

西田 幸輝・以倉 峻平・小西 昂・浦川 理・小西 隆士・井上 正志・松葉 豪・高島 義徳

第 20 回 ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム

2023 年 6 月 17 日 - 18 日

東京都立大学（南大沢キャンパス），東京都八王子市

可動性架橋材料を用いた硬質基板間の接着とその機能評価（ポスター）

銭 韵鵬・河合 優作・以倉 峻平・朴 峻秀・高橋 佑弥・久禮 文章・竹中 直巳・高島 義徳

第 69 回高分子研究発表会（神戸）

2023 年 7 月 14 日

兵庫県民会館，兵庫県神戸市

分子認識を利用した光応答性ポリウレタン材料の作製と屈曲挙動の評価（ポスター）

Zhou Xin・朴 峻秀・金 昌明・以倉 峻平・松葉 豪・高島 義徳

第 69 回高分子研究発表会（神戸）

2023 年 7 月 14 日

兵庫県民会館，兵庫県神戸市

酸分解性可動性架橋超分子材料の作製とその分解性評価（ポスター）

松村 優成・河合 優作・以倉 峻平・朴 峻秀・小西 隆士・高島 義徳

第 69 回高分子研究発表会（神戸）

2023 年 7 月 14 日

兵庫県民会館，兵庫県神戸市

Cyclic Polyphenylene Sulfide as Additive to Improve the Mechanical Properties of Polystyrene-based Materials (口頭)

Yuyang Ding, Junsu Park, Ryohei Ikura, Saori Nara, Kazuki Toda, Yoshinori Takashima

第 69 回高分子研究発表会(神戸)

2023 年 7 月 14 日

兵庫県民会館, 兵庫県神戸市

クエン酸変性セルロースと可逆性架橋超分子材料の複合化によるグリーンマテリアルへの展開 (口頭)

和田 拓真・以倉 峻平・朴 峻秀・久禮 文章・竹中 直巳・菅原 章秀・宇山 浩・高島 義徳

第 69 回高分子研究発表会(神戸)

2023 年 7 月 14 日

兵庫県民会館, 兵庫県神戸市

シリコーンを用いた可動性架橋異種高分子複合材料の力学物性評価 (口頭)

山下 尚輝・吉田 大地・朴 峻秀・以倉 峻平・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 69 回高分子研究発表会(神戸)

2023 年 7 月 14 日

兵庫県民会館, 兵庫県神戸市

Upgrading Polycaprolactone-Polyurethane Elastomers with Biodegradable Backbone and Movable Crosslinking (口頭)

Jiaxiong Liu, Ryohei Ikura, Akihide Sugawara, Yuya Takahashi, Bunsho Kure, Naomi Takenaka, Junsu Park, Hiroshi Uyama, Yoshinori Takashima

第 69 回高分子研究発表会(神戸)

2023 年 7 月 14 日

兵庫県民会館, 兵庫県神戸市

粘着シートの粘着性能とリサイクル性の両立における可動性架橋導入の効果 (ポスター)

小鯖 翔・荒井 隆行・山岡 賢司・以倉 峻平・高島 義徳

第 71 回高分子討論会

2023 年 9 月 26 日 - 28 日

香川大学(幸町キャンパス), 香川県高松市

可逆性架橋と水素結合を導入した強靱なクエン酸変性セルロース複合材料の作製と力学特性評価
(口頭)

和田 拓真・以倉 峻平・山岡 賢司・朴 峻秀・久禮 文章・竹中 直巳・菅原 章秀・宇山 浩・高島 義徳

第 71 回高分子討論会

2023 年 9 月 26 日 - 28 日

香川大学 (幸町キャンパス), 香川県高松市

可動性架橋を導入した有機-無機高分子複合材料の力学物性評価 (口頭)

山岡 賢司・以倉 峻平・大崎 基史・高橋 和也・白川 瑛規・高橋 宏明・高島 義徳

第 71 回高分子討論会

2023 年 9 月 26 日 - 28 日

香川大学 (幸町キャンパス), 香川県高松市

可動性架橋を用いた異種ポリマー混合材料の力学特性と水和状態の相関 (口頭)

河合 優作・朴 峻秀・以倉 峻平・村山 駿介・山岡 賢司・池本 夕佳・松葉 豪・高島 義徳

第 71 回高分子討論会

2023 年 9 月 26 日 - 28 日

香川大学 (幸町キャンパス), 香川県高松市

可動性架橋を導入した有機-無機高分子複合材料の力学物性評価 (口頭)

山下 尚輝・吉田 大地・山岡 賢司・以倉 峻平・朴 峻秀・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 71 回高分子討論会

2023 年 9 月 26 日 - 28 日

香川大学 (幸町キャンパス), 香川県高松市

親水性主鎖と疎水性環状分子による可動性架橋を有するヒドロゲルの力学特性 (口頭)

以倉 峻平・西田 幸輝・村山 駿介・小西 隆士・松葉 豪・高島 義徳

第 71 回高分子討論会

2023 年 9 月 26 日 - 28 日

香川大学 (幸町キャンパス), 香川県高松市

可動性架橋を有する高分子材料を用いた基板接着と水の効果 (ポスター)

銭 韵鵬・河合 優作・以倉 峻平・朴 峻秀・高橋 佑弥・久禮 文章・竹中 直巳・高島 義徳

第 13 回 CSJ 化学フェスタ 2023

2023 年 10 月 17 日 - 19 日

タワーホール船堀，東京都江戸川区

可動性架橋を導入した光応答性ポリウレタン材料の作製と屈曲挙動の評価（ポスター）

Zhou Xin・以倉 峻平・山岡 賢司・朴 峻秀・金 昌明・高島 義徳

第 13 回 CSJ 化学フェスタ 2023

2023 年 10 月 17 日 - 19 日

タワーホール船堀，東京都江戸川区

可動性架橋による粘着シートの高機能化とリサイクル性評価（ポスター）

小鯖 翔・荒井 隆行・山岡 賢司・以倉 峻平・高島 義徳

第 32 回ポリマー材料フォーラム

2023 年 11 月 30 日 - 12 月 1 日

名古屋国際会議場，愛知県名古屋市

IV 著書

該当なし

V 受賞と知的財産

特許名称：樹脂組成物及びその製造方法

発明者：高島 義徳，宇山 浩，朴 峻秀，朝木 佑貴，和田 拓真，麻生 隆彬，竹中 直巳，久禮 文章，高橋 佑弥

出願人：国立法人大阪大学、共栄社化学株式会社

出願番号：特願 2023-001809

出願日：2023 年 1 月 10 日

特許名称：高分子材料およびその製造並びに高分子材料の分解方法

発明者：高島 義徳，朴 峻秀，以倉 峻平，松村 優成

出願人：国立法人大阪大学

出願番号：特願 2023-050042

出願日：2023 年 3 月 27 日

特許名称：接着剤組成物

発明者：高島 義徳，宇山 浩，菅原 章秀，朴 峻秀，以倉 峻平，竹中 直巳，久禮 文章，高橋 佑弥

出願人：国立法人大阪大学、共栄社化学株式会社

出願番号：特願 2023-105083

出願日：2023 年 6 月 27 日

VI その他研究業績、発表文献

以倉峻平、朴峻秀、高島義徳

複合架橋エラストマー (Elastomers with Multiple Cross-Links)

持続可能な社会を支えるゴム・エラストマー (CSJ カレントレビュー：46) 新素材・自己修復・強靱化と最先端評価技術(化学同人出版) 2023, 46, Chapter7, 74-79.

金 昌明、高島義徳、原田明

シクロデキストリンを用いた自己修復ポリマーの開発 (Development of Cyclodextrin-Based Self-Healing Polymers)

山岡賢司、以倉峻平、銭韵鵬、高島義徳

可逆性結合・可動性架橋を用いた自己修復性接着システムの構築

接着と剥離のための高分子設計と応用，第 3 編 第 4 章，シーエムシー出版 2023

架橋設計に応じたりサイクル可能な自己修復性超高分子材料の創製 (口頭)

○以倉 峻平・○高島 義徳

第 92 回公開講演会 (日本繊維技術士センター主催)

2023 年 6 月 10 日

オンライン開催

Design and functions of polymeric materials formed by reversible and movable cross-linkers
Yoshinori Takashima

The 13th SPSJ International Polymer Conference (IPC2023)

2023 年 7 月 18 日 - 21 日

Sapporo Convention Center, Hokkaido, Japan

可逆性・可動性の架橋を駆使した機能性高分子材料の開発動向 (口頭)

高島 義徳

一般社団法人日本ゴム協会 夏期講座

2023 年 8 月 3 日 - 4 日

下呂温泉水明館(臨川閣)/オンライン, 岐阜県下呂市

Design and functions of polymeric materials formed by reversible and movable cross-linkers

Yoshinori Takashima

The 8th international FAPS Polymer Congress 2023

2023 年 9 月 12 日 - 14 日

Bahcesehir University (Besiktas South Campus), Istanbul, Turkey

Design and Functions of Polymeric Materials Formed by Reversible and Movable Cross-Linkers
using Cyclodextrins

Yoshinori Takashima

Invited lecture at University of Munster

2023 年 9 月 20 日

University of Munster, Munster, Germany

Design and Functions of Polymeric Materials Formed by Reversible and Movable Cross-Linkers
using Cyclodextrins

Yoshinori Takashima

HeKKSaGOn WG1 Meeting

2023 年 9 月 21 日 - 22 日

Georg August University of Gottingen (Alte Mensa), Gottingen, Germany

可逆性・可動性の架橋を駆使した機能性高分子材料の創製 (口頭)

高島 義徳

新領域研究グループ「精密物質変換のための分子空間化学」シンポジウム 2023

2023 年 9 月 30 日

理化学研究所 (物質科学研究棟), 埼玉県和光市

水圏機能材料のメカノ機能開拓

高島 義徳

第 13 回 CSJ 化学フェスタ 2023

2023 年 10 月 17 日 - 19 日

タワーホール船堀, 東京都江戸川区

Design and functions of polymeric materials formed by reversible and movable cross-linkers

Yoshinori Takashima

2023 Japan-US Seminar on Polymer Chemistry, Meeting the Challenges of a Sustainable Society with Macromolecules (日米高分子化学セミナー)

2023 年 10 月 30 日 - 11 月 3 日

沖縄科学技術大学院大学 (OIST シーサイドハウス), 沖縄県国頭群

分子接合により自ら傷を治療する未来材料

高島 義徳

大阪大学大学院理学研究科 公開講座 サイエンスナイト 2023

2023 年 11 月 15 日

オンライン開催

Design and Functionalization of Dual Cross-Network Polymeric Materials formed by reversible and movable cross-linkers

Yoshinori Takashima

The Grand Meeting MRM&ICA2023

2023 年 12 月 11 日 - 16 日

Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan