

令和 2 年 6 月 15 日現在

機関番号：82121

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14838

研究課題名(和文)負のポアソン比を有する生体模倣多階層高分子物質の物性発現メカニズムの解明

研究課題名(英文)Physical properties of biomimetic multilevel polymeric auxetic materials

研究代表者

富永 大輝(Tominaga, Taiki)

一般財団法人総合科学研究機構(総合科学研究センター(総合科学研究室)及び中性子科学センター(研究開発・中性子科学センター・研究員)

研究者番号：50513694

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文):水溶性合成高分子で構成される多孔質高分子試料(Double-Network polymers)は3段階の階層構造をもつ特異的な構造を有している。これに起因して特異的な機械強度物性を示す。5wt%程度の水を含む試料は、絶乾試料よりも弾性率、最大破断応力ともに大となり、負のポアソン比を示す。詳細な粘弾性測定と構造解析、また準弾性散乱測定により、第一の階層構造とその高分子骨格の運動性がマクロ物性に直接影響し、フレキシブルに構造変化することが重要であり、また、その構造と絶妙な水との相互作用の強さが特異的な吸着過程を引き起こし、マクロ物性発現に大きく作用することが判った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

生体物質は、鉄などのように重い元素ではなく、軽い元素により優れた硬さ、しなやかな物性をしめす。生体物質は高次階層構造を形成しており、部位によって、20-80%程度の含水量を保持している。軽い元素を用いて、金属並の強度を示す物質があれば、自動車などの乗り物の燃費を下げることに貢献できる。また、我々の生体物質の機能発現の解明のみならず、より良い生体代替材料の創成に繋がられる。そのまま生体物質を研究対象として研究するのは難しいが、合成高分子で作成される我々が開発した多孔質高分子物質を用いて研究することにより、階層構造に水がどのように吸着し、機械強度物性にどう寄与するのかが判ってきた。

研究成果の概要(英文): Double-Network polymers composed by polyacrylamide and poly(2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid sodium salt) have an synthetic three-level hierarchical structure. Samples containing approximately 5 wt. % of water have a superior mechanical strength than dried samples for the Young's modulus and the maximum stress are large, and show a negative Poisson's ratio. Detailed viscoelastic measurements and structural analysis, as well as quasi-elastic scattering measurements, revealed the primarily hierarchical structure and its polymeric architecture are a key structure directly affects the unique macroscopic properties of the material. We found that flexible structure and the association between the polymers and water leads to specific adsorption processes, which greatly affect the expression of macroscopic properties.

研究分野：高分子科学

キーワード：高分子科学 ソフトマター 水 階層構造 中性子散乱 粘弾性測定

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

ソフトマターの一つである高分子は、単純な分子と同程度の大きさのモノマーが連なって巨大分子となった構造を有しており、側鎖を構成する官能基類が異なるだけで大きくマクロ物性を変化させることができる。水溶性官能基を持った高分子は水溶性を有し、しばしば、生体材料模倣物質として、生命現象の謎を解く研究対象物質として扱われる。得られた研究結果から、新たな機能材料や機能物質の創出が期待できる。合成高分子を用いたこのような研究アプローチは必要不可欠である。

本研究では生体材料の機械強度に着目して研究を行った。生体物質は、部位によって含水量が大きくなる[ ]ことから、高分子鎖近傍の水がどのように働いているのかについて明らかにする研究が行われている一方で、生体物質の多くは、原子スケールからマクロスケールに至る高次の階層的な秩序構造を持った含水物質であることが知られる。階層構造を有した生体模倣物質を用いて研究を促進する必要がある、どの階層がどのように階層間で、あるいは水がどのように寄与して、マクロ物性を発現させるのかについて明らかにする必要がある。

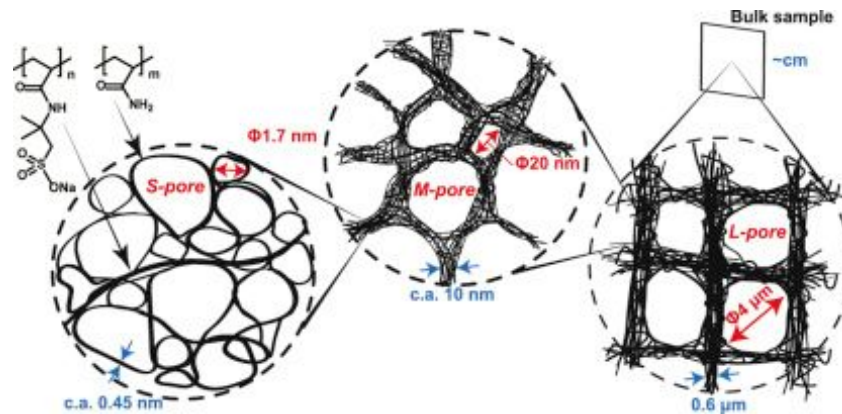


図1 三段の階層構造を有する DN-polymers [ ]

### 2. 研究の目的

我々は、すでに、3階層の網目構造を有した水溶性高分子物質を開発した[ ] (図1)。この物質は acrylamide と、2-acrylamide-2-methyl propane-sulfonic acid sodium salt をラジカル重合開始剤とメチレンビスアクリルアミド(架橋剤)とともに重合した水溶性の合成高分子ゲル[ ]から凍結乾燥することによって作成される[ ]。この物質は室温で0~70%の湿度雰囲気下で約17重量%の水を含みながら、機械強度を低下させない。詳細を見ると、約5wt%の含水量(室温湿度約30%)の時は、乾燥体よりも機械強度が高く、これ以上の含水量になると機械強度が下がる。更に、負のポアソン比をもった物質であることが判っている。これら特異的な機械強度発現はよく判っていない。従って、詳細挙動の評価や分子論的メカニズム解明が必要である。この物質の静的構造情報ならびに、水の物質への吸着状態・ダイナミクス、また変形に対する応答について明らかにするために、必要な測定システムを構築し、実験によって明らかにする。

### 3. 研究の方法

#### (1) 温湿度制御雰囲気下における粘弾性測定

幅広い温湿度条件におけるマクロ粘弾性物性挙動を明らかにした。レオメータ (Anton Paar 社) を用いて、温湿度制御雰囲気下 (5~80°C) における動的粘弾性測定を行った。得られた幅広い温湿度域の貯蔵弾性率、損失弾性率、 $\tan\delta$  のデータを評価した。

#### (2) 温湿度制御雰囲気における小角中性子/X線散乱法によるナノ構造評価

DN-polymers のナノ構造解析を小角中性子/X線散乱法により行った。オーストラリア原子力科学技術機構 (ANSTO) において使用可能な温湿度制御雰囲気下における構造変化を評価した。また、小角 X 線散乱でも同様の測定を行った。

PC 制御により試料の延伸を制御可能な、両引きタイプの温湿度制御可能なチャンバー付延伸装置システムを開発した。これを用いた小角散乱実験を同 ANSTO で、小角 X 線散乱実験予定していたが、コロナ禍により、共に期間内には実験を遂行できなかった。

#### (3) 非延伸・温湿度制御雰囲気下におけるナノメートルスケール準弾性散乱測定

準弾性散乱実験により DN-polymers 中の水あるいは高分子鎖の運動性に関する情報を得た。乾燥体から、軽水 ( $H_2O$ ) あるいは重水 ( $D_2O$ ) による水蒸気を印可し、室温における、水と高分子のダイナミクス挙動それぞれに関わる情報を得た。水蒸気制御雰囲気における実験に必要な DN-polymers 用の試料容器を設計し、これを用いて実験を遂行した。

#### 4. 研究成果

DN-polymers は水溶性高分子の三次元網目構造を有している。室温時 17wt%以上の含水率になると、ガラス状態だった DN-polymers はゲル状態に移転する[ ]。5°Cから 80°Cにおける各湿度で粘弾性物性評価を行った。この温度域では、貯蔵弾性率が急激に下がる水の量は温度上昇とともに、この DN-polymers のゲル化に必要な含水量が増加した。5°Cにおけるゲルに必要な水の量と 80°Cにおける同水の量は約 100 倍だった。ガラス状態の高分子鎖は、温度の上昇とともに、運動性が高くなるのが一般的な挙動である。この一般的な挙動とは逆の挙動をこの DN-polymers は示すことが判った。DN-polymers のもつ階層構造がこの特異的な挙動を発現させていると考えられる。

フロー湿度制御型の温湿度雰囲気制御下における小角散乱を行った。温度と湿度をともに制御したデータを網羅的に取得するために、様々な試行錯誤を行ったが、特に高濃度の水蒸気ガスの輸送は難しく、期待した広い温湿度範囲の安定した実験はできなかった。乾燥体の温度依存性と水蒸気濃度一定における温度依存性の比較を行った。温度範囲が 0-80°Cの範囲内で比較すると乾燥体と湿潤体では温度上昇に対する構造変化挙動は大きく異なることが判った。乾燥体では、9 nm 以下の構造、すなわち図 1 に示す最小の網目構造スケール以下の構造はほとんど変化せず、大きな構造のみが変化すること、一方で、湿潤状態の試料では最小の網目構造スケール以下の構造を含めて幅広い空間構造が変化することが判った。明らかに階層構造を境に温度依存性の挙動が大きく異なっていることが判った。この第 1 の階層構造が、この DN-polymers に対しては key となる階層構造であることが示唆された。

準弾性散乱法を用いて、この第 1 の構造である数 nm 以下の空間スケールにおける水分子と、高分子鎖の湿度 0-70%における湿度依存性を評価した。また、室温における in-situ 準弾性中性子散乱測定により、第 1 の階層である約 10nm 以下の網目構造を形成する高分子鎖のダイナミクスは水蒸気の増加に大して変化しない一方で、水のダイナミクスは水の量に対し大きく変化した(図 2)。湿度 30%付近では、水分子同士が水素結合などにより固定化していることが判った。導入した水の約 9 割以上は長い緩和時間を持った吸着水が系内にあるが、湿度 30%よりも高い、あるいは低い湿度では、1 割程度は動くがその運動様式は同じではない。低湿度下では、局所的に振動回転などを行っているが、高湿度化では、水分子がジャンプ拡散運動するというように水の運動様式の詳細が判った。一方で、高分子鎖の運動性は、この湿度範囲では、湿度に対する応答が全くないことが判った。このことは、マクロ強度物性が示す弾性率がほとんど変化しないことと相反しない。[ ]

得られた知見により、第 1 の階層が特異的な機械強度発現に重要な働きを持っていることが判った。またその第 1 の階層で構成された網目構造で DN-polymers が構築されていることにより、第 1 の網目を水分子が満たすまでは、網目骨格全体が柔らかくならないことなど、水分子の吸着の詳細な描像が判った。この DN-polymers を構成する 2 種類の親水性高分子同士が水よりも親和性を持っていることがすでに判っており[ ]、これにより、水分子が強く高分子鎖と相互作用しないことで、このような特異的な機械強度を発現しやすくなっていることも判った。[ ]

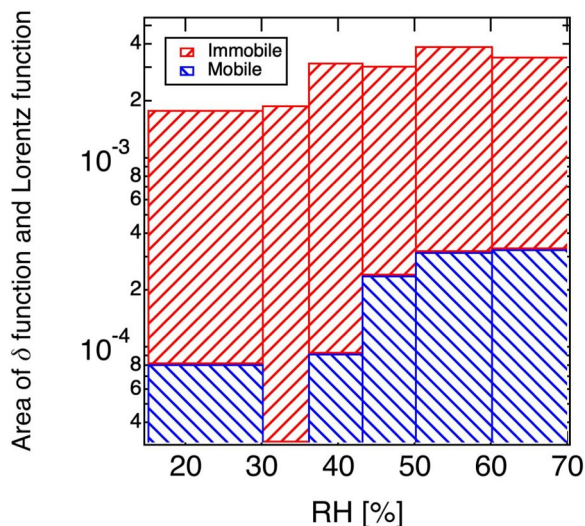


図 2 解析によって得られた DN-polymers 内の水の動く水と動かない水の存在比の湿度依存性[ ]

#### <引用文献>

- Physics of the human body Springer, 2007.
- Taiki Tominaga, et al., ACS Macro Lett.2012, 1, 432
- T. Tominaga, et al., polymer 2007, 48, 7449.
- J.P. Gong, et al., Adv. Mater. 2003, 15, 1155.
- J.P. Gong Soft Matter 2012, 6, 2583.
- Taiki Tominaga, et al, J. Phys. Chem. B 2007, 112, 3903.
- T. Tominaga, T. Yamada, JPS Conf. Proc. 2020 accepted.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 5件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Taiki Tominaga, Takeshi Yamada	4. 巻 -
2. 論文標題 Water dynamics of double-network polymers in a primally hierarchical structure	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 JPS Conference Proceedings	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） -	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Taiki Tominaga, Yukinobu Kawakita, Hiroshi Nakagawa, Takeshi Yamada, Kaoru Shibata	4. 巻 -
2. 論文標題 Quartz Cell for a Backscattering Spectrometer	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 JPS Conference Proceedings	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） -	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Masato Matsuura, Takeshi Yamada, Taiki Tominaga, Makoto Kobayashi, Hiroshi Nakagawa, Yukinobu Kawakita	4. 巻 -
2. 論文標題 Position dependency of the scattered intensity in the time-of-flight backscattering spectrometer DNA	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 JPS Conference Proceedings	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） -	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Kanaya Toshiji, Murakami Momoko, Maede Tadahiko, Ogawa Hiroki, Inoue Rintaro, Nishida Koji, Matsuba Go, Ohta Noboru, Takata Shin-ichi, Tominaga Taiki, Suzuki Jun-ichi, Han Young-Soo, Kim Tae-Hwan	4. 巻 49
2. 論文標題 Role of molecular weight in shish-kebab formation during drawing by small-angle neutron and X-ray scattering	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 831 ~ 837
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/pj.2017.65	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Matsuo Tatsuhito, Tominaga Taiki, Kono Fumiaki, Shibata Kaoru, Fujiwara Satoru	4. 巻 1865
2. 論文標題 Modulation of the picosecond dynamics of troponin by the cardiomyopathy-causing mutation K247R of troponin T observed by quasielastic neutron scattering	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Proteins and Proteomics	6. 最初と最後の頁 1781 ~ 1789
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.bbapap.2017.09.007	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Mashita Ryo, Inoue Rintaro, Tominaga Taiki, Shibata Kaoru, Kishimoto Hiroyuki, Kanaya Toshiji	4. 巻 13
2. 論文標題 Quasielastic neutron scattering study of microscopic dynamics in polybutadiene reinforced with an unsaturated carboxylate	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Soft Matter	6. 最初と最後の頁 7862 ~ 7869
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c7sm01262d	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Yamada Takeshi, Takahashi Nobuaki, Tominaga Taiki, Takata Shin-ichi, Seto Hideki	4. 巻 121
2. 論文標題 Dynamical Behavior of Hydration Water Molecules between Phospholipid Membranes	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 8322 ~ 8329
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.7b01276	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Fujiwara Satoru, Chatake Toshiyuki, Matsuo Tatsuhito, Kono Fumiaki, Tominaga Taiki, Shibata Kaoru, Sato-Tomita Ayana, Shibayama Naoya	4. 巻 121
2. 論文標題 Ligation-Dependent Picosecond Dynamics in Human Hemoglobin As Revealed by Quasielastic Neutron Scattering	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 8069 ~ 8077
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.7b05182	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する



〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 佐原雅恵, 富永大輝
2. 発表標題 中性子準弾性散乱用アルミニウムセルの腐食試験
3. 学会等名 第10回MLFシンポジウム
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 富安啓輔、池庄司民夫、茂木昌都、松本匡史、今井英人、富永大輝、三宅純平、宮武健治、犬飼潤治
2. 発表標題 中性子準弾性散乱と分子動力学計算によるNafion膜と芳香族系電解質膜の研究
3. 学会等名 第60回電池討論会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 Y. Kawakita, T. Tominaga, H. Nakagawa, T. Yamada, K. Shibata
2. 発表標題 Quartz Cell for Backscattering Spectrometer
3. 学会等名 J-PARC symposium 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 T. Tominaga, T. Yamada
2. 発表標題 Water dynamics of double network polymers in a primally hierarchical structure
3. 学会等名 J-PARC symposium 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 T. Tominaga, M. Sahara, Y. Kawakita, H. Nakagawa
2. 発表標題 Corrosion effect of aluminum-based containers for neutron studies with aqueous samples under low temperature
3. 学会等名 J-PARC symposium 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 T. Tominaga, M. Kobayashi, T. Yamada, M. Matsuura, Y. Kawakita, S. Kasai
2. 発表標題 Position Encoded Automatic Cell Elevator for BL02, J-PARC MLF
3. 学会等名 J-PARC symposium 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 Taiki Tominaga, Takeshi Yamada
2. 発表標題 Dynamics of double-network polymers in a primally hierarchical structure
3. 学会等名 The 3rd Asia-Oceania Conference on Neutron Scattering 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 富永大輝、井上倫太郎、佐藤信浩、杉山正明
2. 発表標題 小角 X 線散乱法による DN-polymers の構造解析
3. 学会等名 第 54 回京都大学複合原子力科学研究所学術講演会
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 富永大輝
2. 発表標題 DN-polymerのナノメートルスケールの静的構造
3. 学会等名 第66回高分子学会討論会
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 川北至信, 松浦直人, 富永大輝, 山田武, 小林誠, 中川洋
2. 発表標題 中性子背面反射型分光器DNAの現状と近未来計画
3. 学会等名 日本中性子科学会第18回年会
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 佐原雅恵, 富永大輝
2. 発表標題 中性子準弾性散乱用アルミニウムセルの腐食試験
3. 学会等名 第10回MLFシンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 富永大輝
2. 発表標題 DN-polymerのナノメートルスケールの静的構造
3. 学会等名 高分子学会討論会
4. 発表年 2017年



1. 発表者名 菊地龍弥, 増井友美, 岸本浩通, 間下亮, 中島健次, 河村聖子, 古府麻衣子, 柴田薫, 富永大輝
2. 発表標題 中性子準弾性散乱法を用いたシリカ表面改質が動的構造に及ぼす影響解析
3. 学会等名 エラストマー学会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 富永大輝, 高田慎一, 山田武, 瀬戸秀紀, 鈴木淳市
2. 発表標題 中性子散乱による多孔質階層構造物質DN-polymersの構造解析
3. 学会等名 日本中性子科学会年会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考