

令和 3 年 5 月 25 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K19105

研究課題名（和文）生体を模倣した折りたたみ構造の導入によるポリマーの機械特性強化への挑戦

研究課題名（英文）Challenge to enhance the mechanical property of polymeric materials by introducing bio-inspired folding structure

研究代表者

吉江 尚子（Yoshie, Naoko）

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号：20224678

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：自然にヒントを得た高靱性化のための普遍的な方法論構築を目的として、筋タンパク等の構造上の特徴である折りたたみ構造を模倣して、多数の分子内物理架橋点を合成高分子材料に導入し、分子内物理架橋が力学特性に及ぼす効果の検証を行った。具体的には、ブロック共重合体型の熱可塑性エラストマーに強固な水素結合を形成する官能基を導入し、分子内架橋点を誘導した上で、その力学特性を一軸伸長試験により評価することを通じて、分子内折りたたみ構造が架橋高分子の力学特性を向上に寄与することを確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、分子内折りたたみ構造の導入が、高分子材料の新たな力学特性向上手段となり得ることを示す先駆的な知見が得られた。高分子の三次元網目からなる架橋高分子は産業上重要な材料であり、その力学的信頼性の向上は常に重要な課題である。今後、より多様な高分子種・結合種を用いた折りたたみ構造を実現・検証することで、優れた力学機能を有する材料の開発につながると期待される。

研究成果の概要（英文）：Muscle proteins have intramolecular folding structure driven by transient hydrogen bonds. The folded structure is unfolded upon external stress, efficiently dissipating energy to avoid fracture of the molecule. Inspired by this mechanism in nature, we aimed to develop a general methodology for toughening of artificial polymeric materials based on intramolecular folding structure. We introduced strong hydrogen-bonding groups into a block copolymer-type thermoplastic elastomer to induce intramolecular crosslinking. The mechanical properties of the polymers with intramolecular folding structure were examined by uniaxial tensile tests, which revealed the enhancement effect of intramolecular folding on mechanical performance of crosslinked polymers. We expect that the concept of intramolecular folding developed here will serve as a basis for enhancing mechanical functionalities of various polymeric materials.

研究分野：高分子構造・物性

キーワード：高分子材料物性 生体模倣 強靱化 動的結合

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

### 1. 研究開始当初の背景

Goodyear による天然ゴムの加硫法の発見以来、化学的/物理的な架橋により三次元網目化した高分子(架橋高分子)は産業上重要な地位を占め続けている。架橋高分子の力学特性は架橋密度に依存する。架橋密度を高めると、弾性率が高まる一方で、破断伸びは低下する。架橋密度を低下させると反対のことが起こる。すなわち、硬さと伸びしはトレードオフの関係にある。二者を両立した高靱性な材料を得るために、環動構造や犠牲結合などの新しい概念が考案されてきた。

一方、自然界には、筋肉など優れた靱性を長年に渡り発揮する生体組織が少なくない。特に、骨格筋を構成する筋タンパクの一種であるチチン[1]は、ポリペプチド鎖が水素結合により局所的に折りたたまれたドメインを多数連結した高次構造をとる(図 1)。強い引張応力がかかると、折りたたみがほどける過程で力学的エネルギーが散逸されるため、ポリペプチド鎖そのものを壊すことなく大きな負荷に耐えることができる。さらに、負荷を除去するとこの折りたたみ構造が回復するため、優れた靱性を繰り返し発揮することができる。この機構の大きな特徴は、水素結合が分子内でのみ形成されている点である。自然界において動的な結合の配置・トポロジーが高度に制御され優れた力学機能が実現されている一方で、人工の材料においてそのような精密制御を実現した例は極めて少ない[2]。自然界が長い進化の過程で獲得した分子内折りたたみ機構を人工の架橋高分子系に再現すれば、力学機能を向上させる新たな指針になると期待される(図 2)。

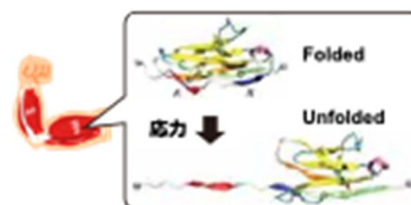


図 1. 筋タンパクの局所的な折りたたみ [1]

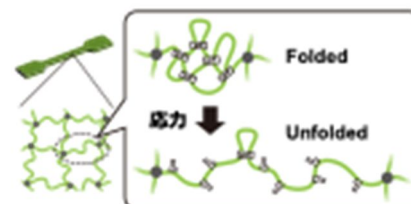


図 2. 本研究の分子内架橋による折りたたみ

### 2. 研究の目的

生体内に見られる局所的な折りたたみ構造を模倣した分子内架橋構造モチーフを合成高分子材料に導入し、材料の靱性を向上させるための普遍的な方法を確立する。

### 3. 研究の方法

本研究では、まず(1)共有結合による分子内折りたたみ構造を有する架橋高分子の合成および物性の検討を行った。次に、より自然界の折りたたみ構造に近い構造を目指して、(2)可逆な水素結合による分子内折りたたみ構造を有する材料の創製および物性の検討を行った。

#### (1) 共有結合による分子内折りたたみ構造を有する架橋高分子の合成および物性の検討

モデル系として、ハードブロックとソフトブロックからなるブロック共重合体熱可塑性エラストマーを選択した。中央のソフトブロック部分に共有結合による永久的な分子内折りたたみ構造の導入を試みた。当初、既存の熱可塑性エラストマーに分子内架橋を導入しようとしたが、副反応により目的物が得られなかった。そのため、あらかじめ反応点を組み込んだブロック共重合体を合成する方法を取った。具体的には、可逆的付加開裂連鎖移動(RAFT)によりベースとなるブロック共重合体を合成したのち、ソフトブロックの側鎖に架橋のための末端アルケン部位を導入した。アルケン部位をオレフィンメタセシス反応によりカップリングさせ、折りたたみ構造を形成させた。反応を高希釈化で行うことにより、分子間カップリングを抑制し分子内カップリングを優先的に起こさせることを意図した。合成した高分子のキャラクタリゼーションはサイズ排除クロマトグラフィー(SEC)および核磁気共鳴分光法(NMR)により行った。フィルム状に成形した高分子試料の力学特性を一軸伸長試験により評価した。

#### (2) 可逆な水素結合による分子内折りたたみ構造を有する材料の創製および物性の検討

より自然界の構造モチーフに近い構造を実現するために、水素結合により可逆的に折りたたみ構造が解除・再形成されるような分子設計を検討した。ベースとなる架橋高分子として、前項と同じくハードブロックとソフトブロックからなるブロック共重合体型の熱可塑性エラストマーを採用した[3]。まず、強固な

四重水素結合を形成する ureidopyrimidinone (UPy) 部位をソフトブロック中に導入したブロック共重合体 1 を合成した。希薄溶液中で UPy 間の水素結合による分子内架橋を形成させたのち、UPy を含まない共重合体 2 を加えて溶媒を留去し、ブレンド 3 を得た。UPy を含まない共重合体 2 を加えておくことで、固体状態での UPy 含有共重合体 1 の濃度を下げ、分子間架橋の抑制を狙った。得られた材料のキャラクタリゼーションを SEC および NMR により行った。相構造は原子間力顕微鏡 (AFM) により観察し、力学特性は一軸伸長試験により評価した。

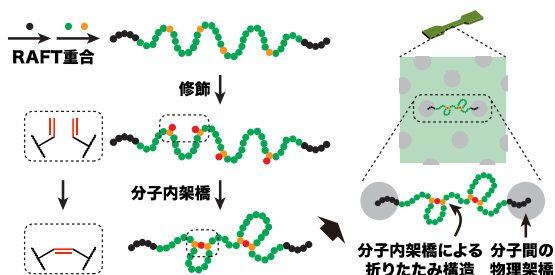


図 3. 共有結合による折りたたみ構造の検討  
4. 研究成果

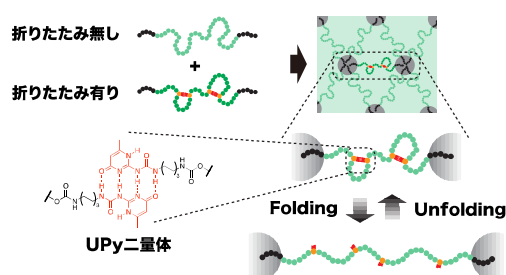


図 4. 水素結合による可逆な折りたたみ構造の検討

#### (1) 共有結合による分子内折りたたみ構造を有する架橋高分子の合成および物性の検討

目的の共重合体の合成は SEC および NMR により確認した。この共重合体に対し、さまざまな濃度でオレフィンメタセシス反応を行った。NMR からいずれの場合もすべての末端アルケンがカップリングしたことが確認された。SEC 測定から、低濃度でカップリングを行った場合には見かけの分子量が低下したのに対し、高濃度では増加した。低濃度では分子内選択的な架橋が起こり溶液中での分子サイズが小さくなった一方で、高濃度では分子間架橋も起こり平均の分子サイズが大きくなったことを示唆する。これにより、分子内折りたたみ構造を実現するために最適な高分子濃度を特定することができた。

合成した共重合体をフィルム状に成形し、一軸伸長試験により力学特性を評価した。分子内折りたたみ構造を有する共重合体は、折りたたみを導入する前の共重合体と比べて弾性率と破断ひずみとも低くなっていた。当初は分子内に追加の架橋点を導入すれば弾性率は向上すると予想していたが、それとは相反する結果となった。これは、折りたたみの導入によりソフトブロック間の絡み合いが減少したためであると考えられる。引張サイクル試験の結果、折りたたみ構造の導入により負荷に伴う疲労が軽減されたことが分かった。これもソフトブロックの絡み合いの低減に起因すると考えられる。

#### (2) 可逆な水素結合による分子内折りたたみ構造を有する材料の創製および物性の検討

SEC および NMR 測定により、目的の UPy 含有共重合体 1 および UPy 非含有共重合体 2 が得られたことが確認された。AFM 観察により、UPy 含有共重合体を含むブレンド 3 と UPy を含まない共重合体 2 の相構造に大きな違いはなく、分子間での UPy の結合・凝集がないことが示唆された。

3 と 2 の力学特性を一軸伸長試験により評価したところ、ブレンド 3 の応力は共重合体 2 より有意に高かった。すなわち、水素結合による分子内折りたたみ構造を有すると考えられる共重合体 1 を少量添加するだけで応力が増加した。これは分子内折りたたみ構造による力学特性向上の有効性を示唆する結果である。

本研究により、筋タンパク等に見られる分子内折りたたみ構造を模倣した構造モチーフを有する合成高分子材料を創製するための指針が確立された。これまで明らかでなかった折りたたみ構造による力学特性への影響を、より深く理解するための先駆的な知見が得られた。今後、より多様な高分子種・結合種を用いた折りたたみ構造を実現・検証することで、優れた力学機能を有する材料の開発につながると期待される。

#### 【参考文献】

- [1] Lee, E. H. et al. *Biophys. J.* **2007**, 93, 1719.
- [2] Guan, Z. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 2058.
- [3] Kawana et al. *J. Mater. Chem. A* **2019**, 7, 21195.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 中川 慎太郎, 吉江 尚子
2. 発表標題 筋タンパクにヒントを得た局所的折りたたみ構造を有する熱可塑性エラストマーの合成および物性
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中川 慎太郎, 吉江 尚子
2. 発表標題 筋タンパク質にヒントを得た折りたたみ構造を有する熱可塑性エラストマーの創製
3. 学会等名 平成30年度 繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 兼村 夏姫, 中川 慎太郎, 吉江 尚子
2. 発表標題 水素結合の集約による分子内折りたたみを有する熱可塑性エラストマーの力学特性
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------