

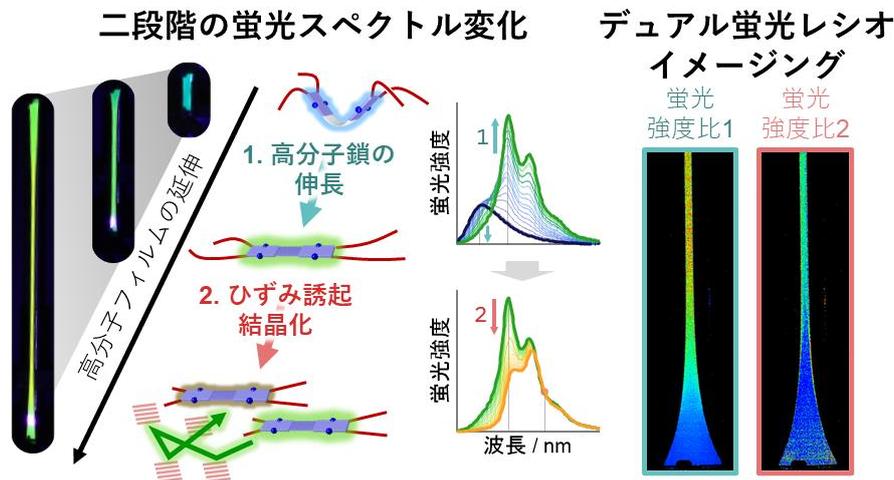
高分子鎖の「伸長」と「結晶化」が進行する度合いを 蛍光イメージングで同時並列的に追跡する手法を開発

概要

京都大学理学研究科の齊藤尚平准教授・須賀健介博士課程学生らの研究グループは、高分子材料を延伸した際における「高分子鎖の伸長」と高分子鎖の配向により発生する「ひずみ誘起結晶化」^{注1)}の度合いをそれぞれ定量的に追跡できる「デュアル蛍光レシオイメージング」の手法を開発しました。

ひずみ誘起結晶化は、天然ゴムを引っ張った際にも観測される現象で、古くから研究されてきました。近年、天然ゴムだけでなく人工の高分子材料を強靱化するメカニズムとして、ひずみ誘起結晶化が最先端研究において再注目されています。また、強靱な高分子材料を設計するためには、外部からの力がどのようにして高分子鎖一本一本に加わるかということを理解することが重要です。これまでに本研究グループでは、約 100 pN^{注2)}の力に可逆応答する独自の蛍光 Force Probe^{注3)}を開発し、これを高分子材料に組み込むことで、伸長した分子鎖の比率を定量的に解析する手法を報告してきました。今回、新たに本研究グループは、高分子鎖の伸長のみならず、続いて発生するひずみ誘起結晶化についても同時並列的に蛍光イメージングで追跡する手法を開発しました。この手法により、これまで単独の試験では解析が困難であった「高分子鎖の伸長」と「ひずみ誘起結晶化」の発生するタイミングのズレや、進行していく空間分布の違いを一度に定量解析することが可能になりました。今後はこの手法を活かして、ひずみ誘起結晶化に基づく強靱な材料の開発を加速させることが期待されます。

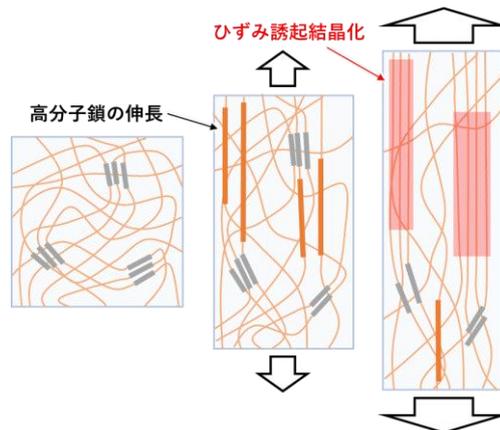
本研究成果は 2023 年 12 月 5 日に米国の国際学術誌「*Journal of the American Chemical Society*」にオンライン掲載されました。



図：研究概要。高分子材料を延伸した際の「高分子鎖の伸長」と、続いて起こる「ひずみ誘起結晶化」の時空間分布を同時並列的に定量追跡できる「デュアル蛍光レシオイメージング」の手法を開発した。

1. 背景

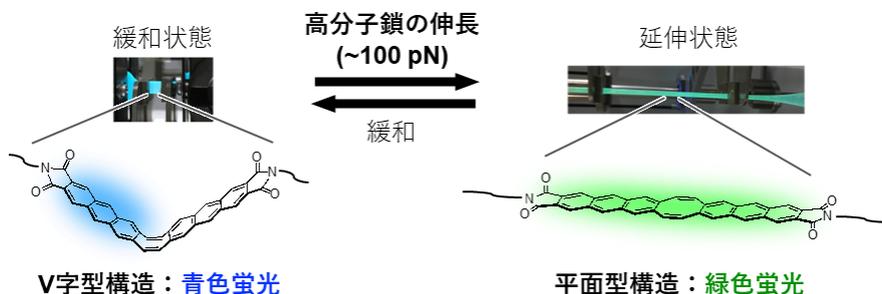
ひずみ誘起結晶化は高分子材料の破断強度を高める自己補強メカニズムであり、近年注目を集めています(参考文献 1,2)。この現象は天然ゴムのみならず合成ゴムにおいても観測されており、最近ではひずみ誘起結晶化に基づく強靱ゲルの開発も報告されています。しかしながら、どのような高分子がひずみ誘起結晶化を起こすのか、またどのようにしてひずみ誘起結晶化が発生するのかという点で未だ謎が多い現象です(参考文献 3)。様々な測定技術によって、延伸された高分子材料の結晶化が起こる際のナノ～マイクロスケールの構造変化が追跡されてきましたが、分子鎖にかかる局所的な力の情報と同時にナノ・マイクロ構造の変化を追跡することは、いまだ困難でした。



図：ひずみ誘起結晶化の概念図。セグメント化ポリウレタンなどの高分子材料は延伸に伴うひずみ誘起結晶化によって自己補強され破断強度が高まる。

一方、蛍光 Force Probe は絡み合った高分子鎖に伝わるナノスケールの力の集中を理解するために用いられる便利な化学ツールです。これまでに多くの応力応答性分子が開発されており、メカノケミストリー分野やメカノバイロロジー分野の発展に大きく貢献してきました。これまでに開発されたいくつかの応力応答性分子は、迅速かつ可逆的な応答を達成しています。これらの分子の中でも、京都大学の齊藤准教授らの研究グループで研究されている二重発光性の羽ばたく分子 (FLAP) は、高分子材料における分子鎖レベルの応力集中を定量的にレシオメトリック蛍光分析^{注4)}するのに最適な Force Probe の一つです(参考文献 4,5)。

従来の二重発光Force Probe (FLAP)の力に対する応答



図：過去に報告した二重発光性の蛍光 Force Probe (FLAP)の力学応答機能。高分子フィルムの分子鎖に FLAP を組み込んで光励起すると、緩和状態では V 字型構造からの青色蛍光を発する。高分子フィルムを延伸することで分子鎖がピンと張られると、平面型構造から緑色蛍光を発するようになる。

2. 研究手法・成果

本研究では、ナノスケールの高分子鎖の伸長の度合いを定量的にマッピングするだけでなく、マイクロスケールで起こるひずみ誘起結晶化の進行の度合いも同時並列的にマッピングする新しい解析手法、すなわち、二重発光 Force Probe を用いたデュアル蛍光レシオイメージングの手法を開発しました。高分子フィルムの延伸によって発生する蛍光 Force Probe (N-FLAP) の V 字型構造から平面型構造への構造変化（青から緑への蛍光スペクトル変化）に加え、N-FLAP の濃度を少しだけ高くした場合には、続いてひずみ誘起結晶化の発現に伴う緑から黄色への蛍光スペクトル変化が観察されました。2段階目の蛍光変化（緑→黄）のメカニズムを詳細に調べたところ、結晶化の進行によって緑色の蛍光が高分子内部で散乱され、短波長領域での自己吸収が促進されたことがわかりました。この鮮明な2段階の蛍光スペクトル変化はそれぞれ「分子鎖の伸長」と「ひずみ誘起結晶化」に対応しており、この2つの重要な現象に対応する異なる蛍光レシオ値（青/緑および緑/黄）を基に同時並列的な定量イメージングによる追跡が可能となりました。これにより、ひずみ誘起結晶化が起り始める段階では約70%の分子鎖（架橋部位）が伸長しているの見積もられるなど、新たな高分子物理（レオロジー）の知見が得られました。

3. 波及効果、今後の予定

近年、ひずみ誘起結晶化を伴って強靱化する高分子材料は、飛行機のタイヤに使われている天然ゴムだけでなく、人工靱帯やソフトロボット、3D プリンティング技術への応用が期待されています。本手法は、そのような最新の高分子材料の分析・設計を加速させることが期待されます。また、実験から得られるナノスケールの応力集中の情報と、マイクロスケールの結晶化の情報について、高分子の粗視化シミュレーションの計算結果とそれぞれ比較解析することで、複雑に絡まった高分子構造のダイナミックな変形挙動の全貌解明に貢献します。すでに我々の研究室では高分子の光重合を専門とする海外の研究者との共同研究を進めており、3D プリンティングで用いる光重合高分子に蛍光 Force Probe を組み込むことで、精巧な3D造形物の局所応力集中や結晶化の評価に挑戦しています。今後は材料力学を専門とする機械工学者らと分野を超えた融合研究を展開する予定です。

4. 研究プロジェクトについて

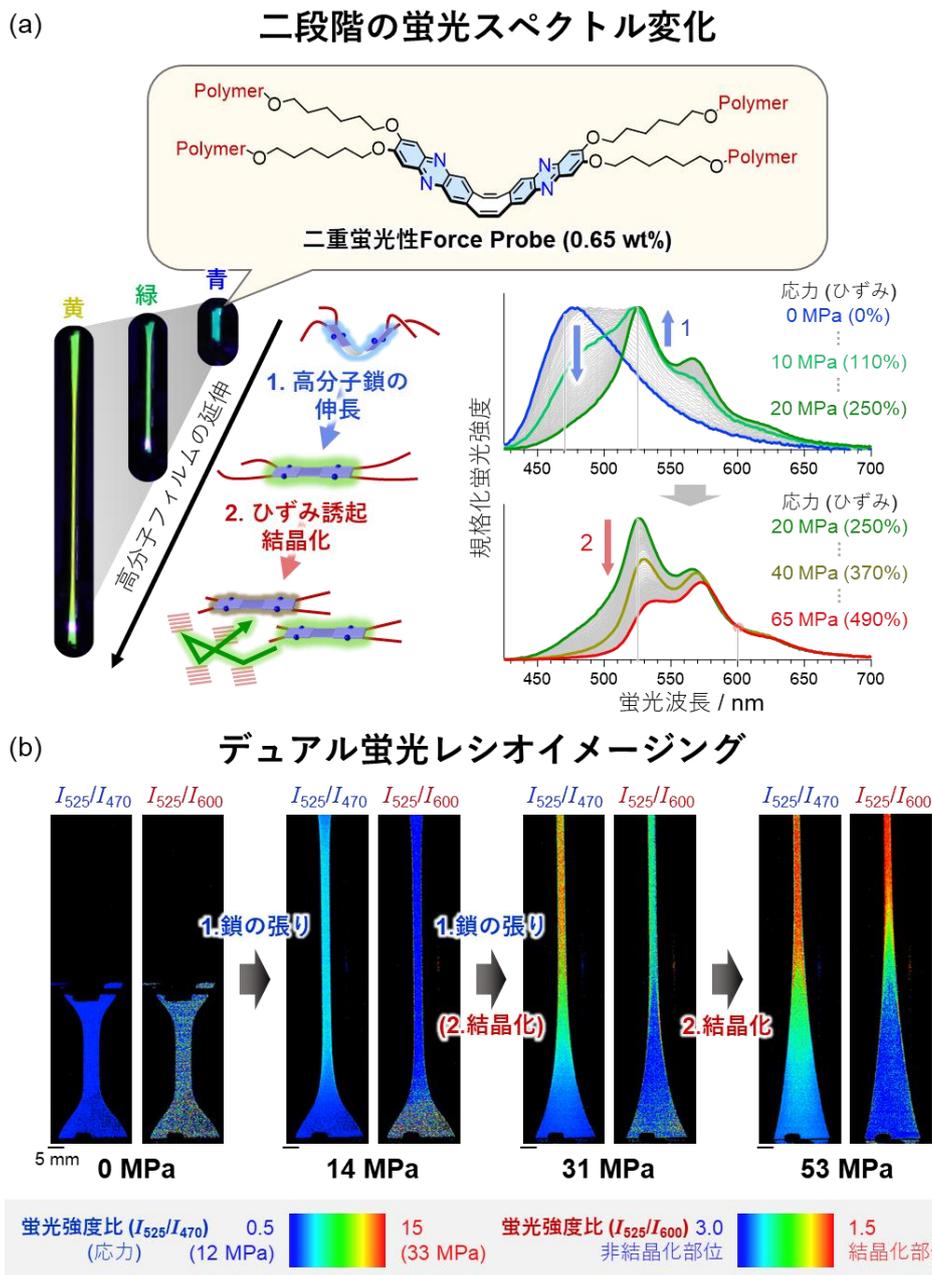
本成果は、京都大学大学院理学研究科 齊藤尚平 准教授、須賀健介 同博士課程学生らの研究グループにおいて得られました。また、齊藤研究者による JSPS 科学研究費助成事業 基盤研究(B)および創発的研究支援事業「分子技術によるπスタック機能分子系の刷新」(JPMJFR201L)、須賀研究者の JSPS 特別研究員研究制度 (DC1) の一環として行われました。

<用語解説>

- 注1) **ひずみ誘起結晶化**：複雑に絡み合った高分子鎖が一方向に引っ張られることによって高分子鎖が同じ方向に並び、寄せ集まって結晶化する現象。延伸された高分子材料が破断しづらくなる自己強靱化メカニズムとして、近年再注目されている。
- 注2) **pN (ピコニュートン)**：力の単位であり、1 N (ニュートン) の1兆分の1に相当する。原子間力顕微鏡 (AFM) の研究から、通常の共有結合が1本切断されるのに必要な力は数 nN (= 数千 pN) オーダーであり、特に切れやすい共有結合でも 200 pN の力が必要であることがわかっている。
- 注3) **蛍光 Force Probe**：力に応答して蛍光シグナルを変化させる物質。一般に、目に見えない観察対象や

現象を可視化するために、蛍光 Probe を対象に微量添加する。蛍光 Force Probe を観察対象に化学的に組み込むと、対象の化学構造にかかる力を可視化できる。

注4) **レシオメトリック蛍光分析**：2つの異なる波長における蛍光強度の比をとることで、その蛍光 Probe が置かれている環境を定量的に評価する分析手法。蛍光 Probe の局所濃度のムラや変化に依存しない分析ができる。



図：本研究の概要。(a) 二重発光性 Force Probe (N-FLAP) を 0.65 質量%の濃度でセグメント化ポリウレタンに化学的に組み込んだところ、ポリウレタンの延伸により、青から緑へ、そして緑から黄色へと 2 段階の蛍光スペクトル変化を示した。これらのスペクトル変化は、それぞれ高分子鎖の伸長とひずみ誘起結晶化に対応している。(b) ハイパースペクトルカメラで取得した画像の各ピクセルで、延伸中のポリウレタンの蛍光スペクトルを取得した。この 1 回の引張試験から 2 種類の蛍光レシオ値 (I_{525}/I_{470} および I_{525}/I_{600}) に基づいた蛍光レシオイメージング、すなわちデュアル蛍光レシオイメージングを行った。これによりピンと張られた高分子鎖の時空間分布と、それに続くひずみ誘起結晶化の発生と進行の度合いが定量的に評価された。

<研究者のコメント>

化学構造を操作することで、分子物性やバルク物性まで操作する研究に興味があります。有機分子を基盤とし、研究の入口と出口にはこだわらずに新しい方向を目指して研究を進めています。現在 JSPS の若手研究者海外挑戦プログラムに支援いただき、オーストラリアの高分子化学の研究者 Prof. Cyrille Boyer のもとに留学中です。そこでは化学構造を工夫した高分子を 3D プリントし、造形物における微視的な力のかかり方を調べる研究を行っています。(須賀)

須賀君は驚異的なバイタリティをもった鬼才です。どんなスキルでもすぐに吸収するので、私が地道に 40 歳くらいまでかけて得た多分野の知識やスキルを高速でほぼ習得し終わっています。しかも令和の研究者らしくプログラミングにも非常に強いので、機械学習や MD 計算にも手を伸ばしています。最近出会った、若い分子生成 AI の共同研究者とも楽しそうに飲んでいました。唯一、英会話だけが未習熟でしたが、コロナ禍が去り海外に行けるようになったので、世界的にも勢いがあるオーストラリアの若き高分子研究者のもとに送り出しました。今後、どんな傑物に育つのか楽しみです。(齊藤)



写真左：須賀健介 博士課程学生、写真右：齊藤尚平 准教授

<論文タイトルと著者>

タイトル：Dual Ratiometric Fluorescence Monitoring of Mechanical Polymer Chain Stretching and Subsequent Strain-Induced Crystallization

日本語訳：デュアル蛍光レシオ分析による高分子鎖の伸長とひずみ誘起結晶化の定量イメージング

著者：Kensuke Suga, Takuya Yamakado, and Shohei Saito*

掲載誌：Journal of the American Chemical Society

DOI：10.1021/jacs.3c09175

公開版プレプリント URL：

<https://chemrxiv.org/engage/chemrxiv/article-details/6556dbc32c3c11ed718e7a20>

<参考文献>

1. 引っ張ると頑丈になる自己補強ゲル

“Tough hydrogels with rapid self-reinforcement”

Science, 2021, 372, 1078.

Chang Liu, Naoya Morimoto, Lan Jiang, Sohei Kawahara, Takako Noritomi, Hideaki Yokoyama, Koichi Mayumi*, Kohzo Ito*

2. 3分岐構造のゲル：30倍以上伸ばしても破断しない強靱なゲル

“Tri-branched gels: Rubbery materials with the lowest branching factor approach the ideal elastic limit”

Science Advances, 2022, 8, eabk0010.

Takeshi Fujiyabu, Naoyuki Sakumichi, Takuya Katashima, Chang Liu, Koichi Mayumi, Ung-il Chung, and Takamasa Sakai*

3. 延伸された cis-1,4-ポリイソプレンゴムの高速亀裂伸展に及ぼすひずみ誘起結晶化の影響

“Impact of Strain-Induced Crystallization on Fast Crack Growth in Stretched cis-1,4-Polyisoprene Rubber”

ACS Macro Letters, 2022, 11, 747.

Ryosuke Osumi, Tomohiro Yasui, Ruito Tanaka, Thanh-Tam Mai, Hideaki Takagi, Nobutaka Shimizu, Katsuhiko Tsunoda, Shinichi Sakurai, and Kenji Urayama*

4. ピンと張られた分子鎖を定量する「羽ばたき型蛍光 Force Probe」

“Bridging Pico-to-Nanonewton with a Ratiometric Force Probe for Monitoring Nanoscale Polymer Physics Before Damage”

Nature Communications, 2022, 13, 303.

Ryota Kotani, Soichi Yokoyama, Shunpei Nobusue, Shigehiro Yamaguchi, Atsuhiko Osuka, Hiroshi Yabu* and Shohei Saito*

5. 溶媒が共存する環境でも Force Probe 機能を示す FLAP 蛍光分子の開発と高分子ゲルへの応用

“Ratiometric Flapping Force Probe That Works in Polymer Gels”

Journal of the American Chemical Society, 2022, 144, 2804.

Takuya Yamakado and Shohei Saito*