

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006 ～ 2010

課題番号：18068003

研究課題名（和文）

ソフトマターにおける連鎖構造・ネットワーク構造のダイナミクスとレオロジー

研究課題名（英文）

Dynamics and Rheology of Chain and Network Structures in Soft Matter.

研究代表者

瀧本 淳一 (TAKIMOTO JUN-ICHI)

山形大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：50261714

研究分野：レオロジー、計算機シミュレーション

科研費の分科・細目：物理学 生物物理・化学物理

キーワード：高分子レオロジー、絡み合い、剛体分子、会合性高分子、脂質二重膜

### 1. 研究計画の概要

多くのソフトマターが示す特徴的な粘弾性は、分子鎖などの連鎖構造や、それらが作るネットワーク構造に由来する。本研究では、これらの構造のダイナミクスとそれによるレオロジーを、主に以下の系を例に調べ、統一的理解を試みる。熱平衡のみならず、流動下での構造の変形・破壊・再構成ダイナミクスと非線形レオロジーをも対象とする。

(1) 絡み合い高分子、化学ゲル、環動ゲル、会合性高分子など、広い意味の高分子系。連鎖構造（化学結合で繋がった分子鎖）は永続的だが、それが作るネットワーク構造は永続的（ゲル）・一時的（その他）の両方がある。

(2) 平板分子が積層して作る一時的連鎖構造（カラム状構造）。熱平衡構造（液晶相など）とその流動による変化を明らかにする。

(3) 当初計画に無かったものとして、多成分脂質二重膜（2次元の連鎖構造）の変形のダイナミクスをモデル化し、実験で見いだされている現象の起源を解明する。

### 2. 研究の進捗状況

(1) 分子鎖間の絡み合いや会合、ゲルの架橋を、分子鎖の間の一時的あるいは永続的結合としてモデル化することで、ダイナミクスの統一的理解を目指している。①絡み合い高分子系について既に開発済みだったスリッリンクモデル（絡み合いをスリッリンクでモデル化）に対し、絡み合い点間のセグメント運動の効果を取り入れる拡張を行い、高速流動下ではこのような運動が重要であることを示した。②環動ゲルに対

しては、レプテーション運動の無いスリッリンクモデルでモデル化し、さらにスリッリンクでの力学平衡の効果を取り入れて、非線形弾性を計算した。現在その拡張を絡み合い高分子にも取り入れようとしている。③会合性高分子については、これまでほとんど理論的研究が無い分子鎖中に複数の会合部位がある場合について、単一鎖モデルの範囲内で厳密に扱う手法を開発し、会合部の解離確率と再結合確率の比を広い範囲で変化させて計算を進めるとともに、スリッリンクモデルとの対応を調べている。④これらに関連し、絡み合いの無い2次元系をブラウニアンダイナミクスで調べることで、分子鎖の形態は理想鎖とは異なるが、ダイナミクスはラウスモデルと良く一致することを示した。また、高分子ゲルに磁性粒子を分散させた系で、磁場により粒子が作るネットワークが変形で崩壊することにより強い磁場・ひずみ依存性が生じることを示した。

(2) ①剛体平板粒子系のモンテカルロシミュレーションにより、高濃度で平板粒子がカラム状に並んだ連鎖構造が形成することを確認している。熱平衡相図の作成を目的に、モンテカルロ法で自由エネルギーを評価する方法の開発を進めてきたが、この手法では一次相転移の前後での不連続を超えて評価を続けることは困難であることがわかってきた。②一方、ずり流動の効果モンテカルロシミュレーションに取り入れる新しい手法を開発し、種々の問題に適用出来る段階に至っている。剛体平板系では、ずりにより連鎖構造形成が促進されることなどを確認している。

(3)本特定領域 A02 班今井グループでの実験の進展にあわせ、多成分膜の内部自由度（各成分の分率）と膜の変形が結合した系のダイナミクスを記述するモデルを構築し、数値計算を行うことで、実験で観測された興味深い膜変形現象の起源の解明に取り組んだ。数値計算の結果は実験結果を再現し、このような変形の起源として「各成分脂質が有する硬さの違いが膜の形状を介して相分離と結合し、形状に由来する異方的な相分離が引き起こされること」が分かった。

### 3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

（理由）高分子系については、分子鎖間の結合（絡み合い、会合、架橋など）が一時的か永続的か、結合が分子鎖に沿って移動出来るか出来ないか、の全ての場合を対象とし、スリッリンクモデルの拡張による統一的理解へと進めている。絡み合い高分子と会合高分子の類似点・相違点が明らかになりつつある。

平板状分子系については、ずり流動の効果をモンテカルロ法で扱う手法を提案したが、これは平板に限らず棒状分子等にも適用可能な一般的なものである。

多成分脂質二重膜の研究は当初計画には無かったが、今井グループの興味深い実験結果を受けて対象に加えたものであり、インパクトファクターの高い雑誌への掲載など、成果が上がっている。

### 4. 今後の研究の推進方策

(1)高分子系については、これまで対象として来た系に加え、結合解離の際に連鎖構造の組み替えが生じる系として紐状ミセルを対象に加え、応力の起源とその緩和機構について、広い視点からの統一的理解と、それぞれの個性の理解を目指す。

(2)流動を考慮したモンテカルロ法を開発したので、それを用いて流動下での平板粒子の連鎖構造のダイナミクスを調べる。さらに棒状粒子系へ適用を広げる。(1)(2)については論文発表が遅れているので、着実な発表につとめる。

(3)膜のダイナミクスに関しては、最近A02 班の今井グループの実験で発見された、ある種のベシクルに温度ジャンプを与えると自発的に穴が開き、穴の周辺がめくわれてロール状の形状を示すという、従来理論では理解出来ない現象についても、新しいモデルの提案と数値計算により起源の解明を行っていく。

### 5. 代表的な研究成果

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 11 件）

- ① Takashi Taniguchi, “Self-Consistent Field Theory and Density Functional Theory for Self-Organization in Polymeric Systems”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 査読有り, **78** 041009 (11 pages) (2009)
- ① Miho Yanagisawa, Masayuki Imai, and Takashi Taniguchi, “Shape Deformation of Ternary Vesicles Coupled with Phase Separation”, *Phys. Rev. Lett.*, 査読有り, **100** 148102 (4 pages), (2008)
- ① Daisuke Fukuzawa, Akihiro Nishioka, Tomonori Koda and Susumu Ikeda, Monte Carlo Simulation of a Model System for Ferroelectric Phase Transition in Polymers, *Polymer Journal*, 査読有り, **39**, pp.259-266, (2007)
- ① T. Mistumata, K. Sakai and J. Takimoto, “Giant reduction in dynamic modulus of kappa-carrageenan magnetic gels”, *J. Phys. Chem. B*, 査読有り, **110**(41), 20217-20223 (2006)

〔学会発表〕（計 15 件）

- ① J. Takimoto, Y. Ogawa, T. Mitsumata, “Statics and Dynamics of 2-dimensional Polymers -- a Simulation Study” (invited), 8<sup>th</sup> International Symposium on Applied Rheology (May17, 2007) Seoul