

平成 28 年 5 月 18 日現在

機関番号：13102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25287107

研究課題名(和文)二分子膜系ソフトマターの構造レオロジー

研究課題名(英文)Structural rheology in the bilayer membrane soft matter systems

研究代表者

藤井 修治 (FUJII, SHUJI)

長岡技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：40401781

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,800,000円

研究成果の概要(和文)：ソフトマターの代表である界面活性剤や液晶が形成する様々な秩序構造のレオロジー挙動は、構造の違いに依らず統一的に理解できるのだろうか？統一的理解を得るため、さまざまな秩序構造が内包する欠陥のダイナミクスに着目した。コレステリック・ブルー相という液晶について、流動による欠陥の再配置が構造転移を引き起こすことを示唆する結果を得た。これは、スメクチック相という異なる液晶について観察された結果と一致する。欠陥ダイナミクスが、秩序構造のレオロジーを統一するための重要な因子であることを見出した。また、細胞核内部の力学特性を初めて精密に測定した。

研究成果の概要(英文)：Our interest in this study is if rheological properties of the various meso-scale structure in soft matter systems can be understood in a unified manner. In this study, we focus on dynamics of defects which are included in the ordered phase of soft matter. In the smectic rheology, we elucidated that the defects are significantly related to the non-equilibrium structural transition and thus to its rheological behavior. As with the smectic rheology, cholesteric blue phase, which is one of the typical cubic phases, reveals the non-equilibrium structural transition under shear by re-aligning the defects. Our findings suggest that the rheological behavior of soft matter systems can be unified from the viewpoint of the defect dynamics.

We also succeeded to perform the rheological measurement in the nuclear interior of the living cell.

研究分野：ソフトマター物理

キーワード：ラメラ スメクチック ブルー相 液晶 レオロジー 欠陥 細胞核 マイクロレオロジー

1. 研究開始当初の背景

ソフトマターのレオロジーは、高分子からみ合い系における土井・エドワーズ理論など一部の例を除き、未だ発展途上にある魅力的な研究課題である。様々なメソ構造体のレオロジーは基礎・応用の両面から注目される重要課題の一つであるにも関わらず、そのあまりに多様なレオロジー挙動のために、物質や現象ごとに個別の課題として扱われ、普遍性の有無は十分に議論されてこなかった。ソフトマターのレオロジーを統一するため、申請者は好村滋行准教授(首都大学東京・共同研究者)とともにメソ構造や欠陥が関与する「構造レオロジー」概念を提案し、欠陥ダイナミクスの観点からラメラ相やスメクチック相など層状構造のレオロジーにおける普遍性を探索してきた。これまで、欠陥の生成・消滅ダイナミクスにより、線形・非線形レオロジーに加え、非平衡構造転移までも統一的に解釈できることを見出した。つまり、欠陥ダイナミクスに着目することにより、周期構造を形成するソフトマターのレオロジーに普遍性を見いだせる可能性を初めて指摘した。しかし、これはソフトマターの中でも最もシンプルなメソ構造について得られた知見であり、ソフトマターのレオロジーを統一するには、より複雑な系に対しても普遍性を検討しなければならない。本研究では、ラメラ相をはじめ、様々な周期構造を形成する界面活性剤溶液や液晶系を中心に、メソ構造の変化や欠陥ダイナミクスに基づき、レオロジー挙動における普遍性を探索する。そして、ソフトマターのレオロジーに新たな展開をもたらす。

2. 研究の目的

ソフトマターのメソ構造が関与するレオロジーを統一的に記述することは、基礎・応用の両面において重要な課題である。本研究の目的は、ソフトマターが形成する基本的なメソ構造であるラメラ相、ベシクル相、キュービック相の線形・非線形レオロジーとずり流動が誘起する非平衡構造転移を欠陥のダイナミクスに基づいて整理・統合し、レオロジーの普遍的性質を見出すことである。メソ構造や欠陥が関与するレオロジーを「構造レオロジー」と名付け、実験と理論の融合により新しいレオロジー体系を構築する。欠陥ダイナミクスの観点からソフトマターのレオロジーを理解する試みは本研究が初めてである。最終的な目標として、二分子膜系ソフトマターの枠を超えてその他のソフトマター群にも広く適用可能な新しいレオロジー分野を開拓する。またマイクロからメソ、マクロスケールまでに至る幅広い階層におけるレオロジー情報を獲得し、細胞内のレオロジー測定に

も取り組む。これらの実験により、ソフトマターの構造レオロジーの基礎が、バイオまで含めた領域で適用可能であることを明らかにする。

3. 研究の方法

(1) レオロジー：線形・非線形レオロジーを計測するために、ストレス制御型のレオメーターを購入し、倒立顕微鏡を組合せ、レイメーキングシステムを構築した。また、流動下における小角散乱システムを導入した。これにより、レオロジー測定により得られる粘弾性に加え、組織観察、ミクロな構造変化などの情報を得ることが可能になった。

(2) 画像解析：マイクロレオロジー測定では、系内に導入した蛍光プローブをトラッキングする必要がある。共焦点レーザー顕微鏡を用いて、プローブ粒子の二次元、三次元拡散挙動より平均自乗変位を求め、マイクロレオロジーへと変換するソフトウェアを構築した。

4. 研究成果

(1) 三元ブロック共重合体ラメラ相の非平衡メソ構造形成

ブロック共重合体ラメラ相は、ずり流動下において複数の非平衡構造転移を示す。一つは、ラメラの配向方向が変化するラメラ配向転移であり、もう一つは微視的にラメラ構造を保持したままメソスケールの構造が変化するラメラ/オニオン転移である。では、これらの異なる構造転移がどのような理由により選択されるのか、その原因は明らかになっていない。構造転移の基本原則を明らかにするためには、異なる構造転移現象であっても同等に議論されるべきである。しかし、両方の構造転移を実験が容易な条件で発現する系を見出すことが難しいために、これらの構造転移の特徴について十分な議論がなされてこなかった。我々は、ブロック共重合体 P123 水溶液が形成するラメラ相が、これら両方の構造転移を発現することを明らかにしてきた。本研究では、作成した動的相図を基に、これらの構造転移が発現する原因を探った。

これまでの研究よりすでに得ていた動的相図では、低ずり速度ではラメラ/オニオン転移が発現し、ずり速度の増加によりオニオン相が破壊され、ラメラ相が再形成される。さらにずり速度を増加すると、ラメラ相の配向転移が発現する。この動的相図をもとに、レオロジー測定を行い、各構造転移の臨界ずり応力値を求めた。

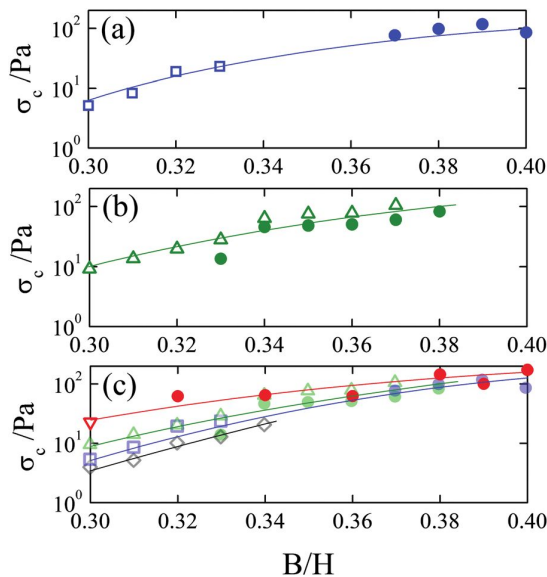


図1 異なる温度における配向転移とラメラ/オニオン転移の臨界ずり応力値.

図1にそれら臨界ずり応力値を溶媒であるブタノールと水の組成比に対してプロットした。(a), (b), (c)はそれぞれ23、25、27 °Cのデータである。白抜きと塗りつぶしたシンボルは、それぞれ配向転移とオニオン破壊が生じるずり応力を示す。図1では、配向転移とオニオン破壊はどちらもほぼ同じずり応力曲線上に乗っているように見える。また、25 °Cではどちらの構造変化も同じずり応力で起きている。この結果は、異なるトポロジーの構造転移であっても、実はその臨界ずり速度が、ずり応力と二分子膜の曲げ弾性、または表面張力とのバランスによって決まっていることを示唆する。つまり、ラメラ相における非平衡構造転移は、膜のゆらぎとずり流動場との動的結合によって誘起されるのではなく、力学的に誘起される構造転移であることを示している。

これまで、ラメラ相において観察される非平衡構造転移の原因は、ゆらぎと速度場の動的結合により発現する不安定性にあると考えられてきた。この結果は、通説とは異なる新たな構造転移メカニズムを示している。

(2) リン脂質 DMPG 分散系の構造レオロジー

リン脂質 DMPG 分散系は、水溶液中において球状ベシクルを形成する。DMPG 脂質膜のゲル/液晶転移点近傍では、ベシクル構造に変化が生じ、異常な粘弾性挙動が観察される。本研究では、詳細なレオロジー測定をもとに、DMPG ベシクル分散系の相図を作成した。これまで、ゲル/液晶転移点では、粘性率の異常増大が報告されている。低 DMPG 濃度では粘性率に一つのピークが観測されるだけであったが、濃度の増加により、ピークが二つ出現することを見出した。Rheo-SAXS 測定によ

り流動下にあるベシクル構造の配向度を計算すると、粘性率のピーク時には高配向が観察され、ベシクル構造が破壊されている可能性が示唆された。一方、ピークが二つ観察されるような DMPG 濃度では、ベシクル構造破壊-ベシクル再形成-ベシクル構造破壊の経路を辿って構造が変化することを示唆するデータを得た。ベシクル構造が崩壊後、ベシクルを再形成してから再度崩壊するという挙動は、この構造転移が二分子膜の力学特性に強く関与することを示唆している。また、構造転移にあわせてレオロジー挙動も大きく変化するため、ベシクル分散系のレオロジーは、二分子膜の力学特性によって整理できる可能性があることをも示唆している。

(3) コレステリック・ブルー相の非線形レオロジー

コレステリック・ブルー相は、液晶分子が捻れながら形成したシリンダーが、格子状に積層したキュービック相である。シリンダー感では分子の捻れを連続させることが出来ないため、位相欠陥が三次元的に連結した欠陥ネットワークが形成される。この欠陥ネットワークの種類に応じて、ブルー相はI, II, IIIの三種類に分類される。これらのブルー相のうち、ブルー相Iを用いたレオロジー測定を行った。ブルー相Iは欠陥ネットワークが周期的規則性を持った秩序相である。その結果、ブルー相I (BP-I)は降伏応力を持つのに対し、ブルー相IIは降伏応力を持たないこと、さらに、ブルー相Iは、ずり速度の増加によりカイラルネマチック相(N*)へと非平衡構造転移を示すことが明らかになった。これらの現象はHenrich博士らのシミュレーションにより“定性的”に再現されている(Henrich *et al.*, *Soft Matter*, (2013))が、詳細な欠陥ダイナミクスは明らかになっていない。さらに実験では、N*相への非平衡構造転移後、流動を停止しても容易にブルー相Iへは回復しないことがわかっている。これは、欠陥の再配置により系が準安定状態に変化したためと解釈できるが、その遅い緩和の起源も不明である。今後の課題として、低ずり速度における降伏挙動、中間の定常流動、高ずり速度における非平衡構造転移まで、全ずり速度範囲における欠陥ネットワークの組換え・再配置ダイナミクスを明らかにする必要がある。

(4) 細胞核内のマイクロレオロジー

細胞核内部のレオロジー特性は、その研究例も少なく、いまだ明確ではなく、粘弾性流体的であるのか、粘弾性固体的であるのかすら不明のままである。細胞核内部のレオロジー測定を行うには、マイクロレオロジー法を用いる必要がある。これまで細胞核内におけるマイクロレオロジー測定では、核内部にどのようにプローブを導入するのかが問題に

なっていた。マイクロレオロジーのプロープには、コロイド粒子が用いられるのが一般的である。ところが、細胞核内部にコロイド粒子を取り込む際に、細胞は大きなダメージを受けてしまうため、コロイド粒子はプロープとして適さない。そこで、細胞が有する蛋白質を凝集させて生体プロープとして活用することを考えた。

図 2(a)は、細胞核内部において蛍光標識された蛋白質を示す。さらに、これらの蛋白質の運動の軌跡を図 2(b), (c)に示す。この軌跡より蛋白質の平均自乗変位を求め、一般化アインシュタインの関係式を適用することにより、媒体である細胞核内部の力学特性を求めることに成功した(論文準備中)。

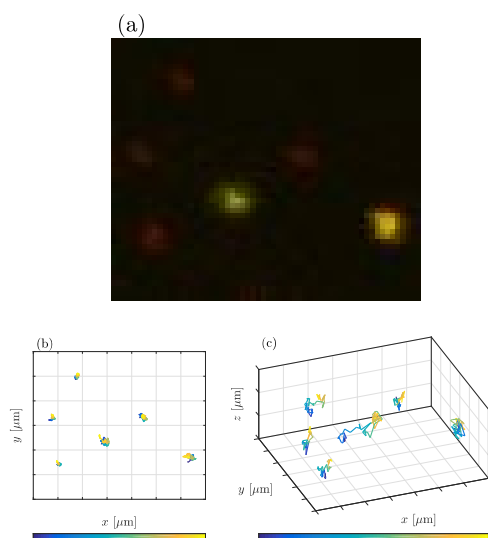


図 2 細胞核内部における蛋白質の顕微鏡写真(a)と、その運動の二次元と三次元の軌跡(b), (c)。

求めた細胞核内部の粘弾性関数を図 3 に示す。得られた細胞核内部の粘弾性関数では、高周波領域では貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' の傾きが 0.5 になるなど、高分子溶液に類似した性質が見られた。このことは、細胞核内部に DNA が密に詰まっているという事実と直感的にも一致し、DNA の高分子的特性が、細胞核内部のレオロジー挙動を決定していることの証左である。高分子性が細胞核内部のダイナミクスを支配しているということは、生細胞であっても高分子の物理が、その生理活性にも影響していることを示唆する。物理的側面から細胞のダイナミクスを詳細に検討することが可能になったとも言える。

今後、生体プロープ間の相互相関関数解析を行い、さらに詳細に高分子性が細胞のダイナミクスにどこまで関与しているのか、その限界を探る予定である。現在、相互相関関数解析を行うためのプログラムを準備している段階である。

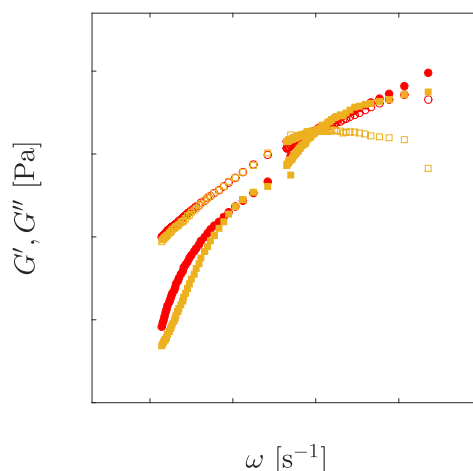


図 3 蛋白質の軌跡から計算した、細胞核内部における粘弾性関数。貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' 。

5. 主な発表論文等

(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)

T. G. P. Galindo, T. Kataoka, S. Fujii, M. Okuda, M. Tagaya, Preparation of nanocrystalline zinc-substituted hydroxyapatite films and their biological properties, *Colloids and Interface Science Communications*, 査読有 10-11, 15-19, (2016)

S. Fujii, Y. Yamamoto, Kinetics of the orientation transition in the lyotropic lamellar phase, *J. Biorheol.*, 査読有 in print, (2016)

S. Fujii, Y. Yamamoto, Dynamic orientation transition of the lyotropic lamellar phase at high shear rate, *Soft Matter*, 査読有 11, 9330-9341, (2015)

S. Fujii, Structural Rheology of Composite Onion Phase, *J. Biorheol.*, 査読有 29, 28-35, (2015)

S. Fujii, H. Morikawa, M. Ito, T. Takahashi, Transient Behavior of Stress in A Wormlike Micellar Solution Under Oscillatory Shear, *Colloid Polym. Sci.*, 査読有 293, 3237-3248, (2015) Invited Article

伊藤雅利、吉武裕美子、藤井修治、高橋勉、相川徹、大振幅せん断振動によるひも状ミセル水溶液の非線形レオロジー, 日本機械学会論文集, 査読有 81 巻, 14-00615 頁, (2015)

S. Fujii, S. Komura, C.-Y. D. Lu, Structural Rheology of Smectic Phase, (Review Article) *Materials*, 査読有 7, 5146-5168, (2014)

S. Fujii, Y. Yamamoto, Orientation transition of defective lyotropic triblock copolymer lamellar phase, *J. Biorheol.*, 査読有 28(14), 55-60, (2014)

S. Fujii, S. Komura, C.-Y. D. Lu, Structural Rheology of Focal Conic Domains: A Stress-Quench Experiments, *Soft Matter*, 査読有 10, 5289-5295, (2014)

S. Fujii, W. Richtering, Shear Quench-Induced Disintegration of Nonionic Surfactant C10E3 Onion Phase, *Soft Matter*, 査読有 9, 5391-5400, (2013)

S. Fujii, D. Mitsumasu, Y. Isono, Shear-Induced Onion Formation of Triblock Copolymer-Embedded Surfactant Lamellar Phase, *J. Soc. Rheol. Jpn.*, 査読有 41, 29-34, (2013)

〔学会発表〕(計 9 件)

スメクチック・レオロジー, 白樺夏季大学, 2013 年 08 月 25 日

リオトロピック・ラメラ相の欠陥ダイナミクス, 第 61 回レオロジー討論会, 2013 年 09 月 25 日

ずり応力降下によるスメクチック液晶の欠陥生成, 第 61 回レオロジー討論会, 2013 年 09 月 27 日

スメクチック相における非平衡配向相からの欠陥形成, 第 3 回ソフトマター研究会, 2013 年 12 月 15 日

Shear-induced onion structure as a non-equilibrium defect? Dynamics of surfactant solutions under shear flow, 2014 年 03 月 06 日

Dynamics of protein assemblies in the nuclear interior, 第 4 回国際シンポジウム「4is」4th International Symposium of the Mathematics on Chromatin Live Dynamics, 2015,

2015 年 12 月 07 日

細胞核内における蛋白質凝集体のダイナミクス, 第 5 回ソフトマター研究会, 2015 年 12 月 17 日

細胞核内部における蛋白質凝集体のダイナミクス, 日本物理学会, 2016 年 03 月 19 日

ソフトマターからみた細胞のマイクロレオロジー, 日本セラミックス協会 ナノバイオセラミックスによる細胞機能制御テクノロジー研究会, 2016 年 03 月 28 日

〔図書〕(計 1 件)

Nonequilibrium Structure Transformation of Complex Bilayer Membranes, Springer Japan, 2015年07月01日, Shuji Fujii

〔その他〕
ホームページ等

<http://mst.nagaokaut.ac.jp/~sfujii/home.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤井 修治 (FUJII, Shuji)
長岡技術科学大学・工学部・助教
研究者番号: 40401781

(2) 研究分担者

好村 滋行 (KOMURA Shigeyuki)
首都大学東京・理工学研究科・准教授
研究者番号: 90234715