

令和元年6月21日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(A)（一般）

研究期間：2015～2018

課題番号：15H02220

研究課題名（和文）氷成長抑制ポリペプチドと温度応答性物質を用いた水・氷・霜の付着しない機能面の研究

研究課題名（英文）Studies on functional, hydrophobic, anti-freezing and anti-frost surfaces by using ice-growth inhibition polypeptide and a temperature response material

研究代表者

萩原 良道（HAGIWARA, Yoshimichi）

京都工芸繊維大学・機械工学系・教授

研究者番号：50144332

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 29,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、ガラス面に不凍タンパク質から着想を得たポリペプチドをコーティングすることにより、氷や霜のつきにくい機能表面を創製することを目的とする。得られた機能表面の防水性と除氷性を評価した。その結果、創生した機能表面が有望であることを示した。その理由として、ポリペプチド会合体が表面に固定されたことが考えられる。また、ガラス面に格子状の微細溝を設けて、水滴の凍結に影響を与える霜層の拡大を観察した。その結果、霜層の発生・発達が遅らされることが明らかになった。さらに、冷却面上の水滴および冷却面に衝突する水滴の凍結の数値シミュレーションを行った。その結果、実現象を再現できることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

透明な低温面に水滴が付着して凍結する現象は、鉄道や自動車の窓の視認性の低下、交通信号機や監視カメラの視認性の低下、ソーラーパネルの効率低下などのトラブルの原因となる。本研究で開発した機能表面は、これらのトラブルの解決に寄与できる。また、従来の研究で検討されなかった耐久性と透明性の検討も行い、開発した機能表面の有効性が明らかになった。

研究成果の概要（英文）： This study aims at the developing of new functional surfaces for anti-freezing and anti-frost. The anti-icing and deicing were examined. The measurement results show the new functional surfaces are promising. It is considered the reason that many aggregates of the polypeptides were adhered. We also observed frost layers on the micro-grooved surfaces. The delay in the generation and growth of the frost layers was observed. In addition, we conducted numerical simulation on the deposited droplets on a cooling surface. The computational results showed the real phenomena could be predicted.

研究分野：熱工学

キーワード：ポリペプチド 機能表面 着氷防止

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

低温面に水滴が付着して凍結し氷層を形成する、あるいは低温面に水蒸気が接して凝縮凍結して霜が発生する現象は、以下のような多くのトラブルの原因となる。鉄道や自動車の窓の視認性の低下、交通信号機や監視カメラの視認性の低下、ソーラーパネルの効率低下、送電線の切断、船や飛行機の運行性能の低下、熱交換器の効率低下など。したがって、氷や霜の着きにくい面を開発・確立することは喫緊の課題である。

低温面が金属あるいは不透明プラスチック面の場合には、先行研究において表面の微細加工、コーティング、油などをしみこませた多孔質面などの開発や評価がなされた。しかしながら、透明でかつ氷や霜の着きにくい面はほとんど開発されていない。

そこで、本研究では、透明な基板表面に氷の成長を抑制する効果のある物質を固定する方法により、新規な氷・霜の着きにくい機能表面を作成することに焦点を当てた。固定される物質として、研究代表者が取り扱いの経験があり新規な物質であるポリペプチドを用いることとした。なお、計画段階では、温度に応じて長さの変わる高分子も考慮することとしていたが、試行した限りでは適切な物質が見つからなかったため、温度による表面の変化については今後の研究に委ねる。

2. 研究の目的

透明な基板表面に氷の成長を抑制する効果のある物質をコーティングすることにより、氷や霜のつきにくい機能表面を創製することを目的とする。この目的を達成するために、以下の目標を設定する。まず透明基板の表面に不凍タンパク質から着想を得たポリペプチドを固定して機能表面を作成する方法を確立する。作成した機能表面の防水性、すなわち面上の水滴の氷になりにくさを評価する。つぎに機能表面の除氷性、すなわち水滴の凍結によりできた氷粒子の剥がしやすさを評価する。なお、実用化に重要な指針となる、耐久性や透明度の確認を行うことも目標とする。

また、測定が困難な水滴内部の温度分布と氷の成長の詳細、およびポリペプチドと氷の相互作用の詳細について、数値シミュレーションの結果を基に考察することを目的とする。

さらに、機能表面を冷却することにより、空気中の水蒸気から発生する霜が水滴に触れることにより、水滴の凍結を促進する可能性がある。そこで、ガラス面に微細な溝を設けた新たな面を作成し、霜の発達への微細溝の影響を調べることも目的とする。

3. 研究の方法

(1) 機能表面の作成については、基盤をガラス面とし、まず表面に強固に固定されるシランカップリング剤をコーティングする。つぎにポリペプチドをシランカップリング剤に結合するための結合剤をコーティングする。最後にポリペプチドをコーティングする。

(2) 防水性の評価には、機能表面上の水滴の温度を用いる。水滴内に極細熱伝対を挿入し、水滴を冷却したときに水滴内に氷が成長する直前の温度、すなわち過冷却温度を測定して比較する。

(3) 除氷性の評価には、機能表面上の水滴の凍結によりできた氷粒子を横からゆっくり押しながら、その力を測定し、はがれた時のせん断応力を求めて比較する。力の測定には自作の装置を用いる。なお、機能表面の耐久性の評価には、この方法を用いる。同じ位置に水滴を置きそれを凍らせて、繰り返しせん断力を求める。

(4) コーティングによる表面の性状および表面粗さの評価には、原子間力顕微鏡の測定結果を用いる。

(5) コーティング面の透明度の確認は、専用の測定器により分光透過率を測定することにより行う。

(6) 冷却面上の水滴および冷却面に衝突する水滴の凍結の数値シミュレーションには、固液界面すなわち凍結前面の時間変化予測、および気液界面すなわち水滴表面の時間変化予測にフェーズフィールド法を用いる。また、氷の部分の表現に、埋め込み境界法を用いる。ポリペプチドと氷表面との相互作用には、分子動力学シミュレーションを用いる。

(7) レーザー加工により、ガラス面に数十マイクロメートルの格子状の微細溝を設けた。ピデオマイクロスコブを用いて、低温ステージ上に置かれたこの新しい試料面を撮影する。撮影した連続画像を処理することにより、霜結晶の成長と霜層の拡大に関する測定を行う。

(8) 得られる結果を比較検討して、考察した上で、学会発表、国際会議発表、学術誌投稿を行う。また、成果の発信にも務める。

4. 研究成果

(1) 冬カレイ由来不凍タンパク質から着想を得たポリペプチドの氷成長抑制効果を調べるために、ポリペプチド水溶液の一方方向凍結実験を行った。その結果、氷/水溶液界面が櫛歯状になり(図1参照)界面温度が低下したことから、不凍タンパク質より弱いものの、ポリペプチドの一方方向氷成長抑制効果が明らかになった。60あるいは80になるように水溶液を短時間予熱したところ、熱変性により効果がなくなるという予想に反して、界面速度と界面温度がより低下し、氷成長抑制効果は高まった。水溶液の分析により、その原因が、短時間加熱によって生成されたポリペプチドの会合体であることを明らかにした。

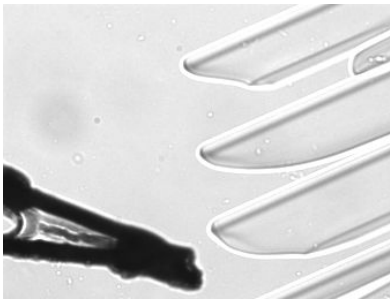


図 1

(2) ガラス基板にポリペプチドをコーティングした試料の試面に水を滴下し、冷却して水滴の凍結に関する測定を行った。その結果、未処理のガラス面と比べて、過冷却温度が低下し、水滴凍結後の氷の付着応力が低くなった(図 2 参照)。したがって、創製したコーティング面は氷結晶成長をより遅らせるのみならず、付着した氷の除去がより容易である有望な面であることが明らかになった。原子間力顕微鏡を用いた観察により、表面に多くの突起があることがわかった(図 3 参照)。これらの突起の大きさは、ポリペプチドの会合体の大きさとほぼ同じであることから、ポリペプチド会合体が表面に固定されていると考えられる。会合体の表面は親水性アミノ酸残基が露出し、会合体のない表面は疎水性アミノ酸残基が露出していると考えられることから、nm オーダーの凹凸とぬれ性の差が、過冷却温度と氷付着応力の低下の原因である結論付けられる。

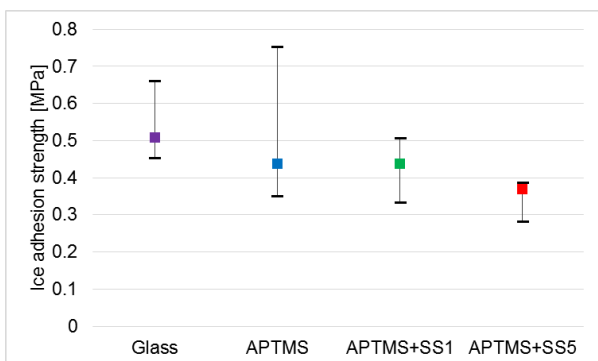


図 2

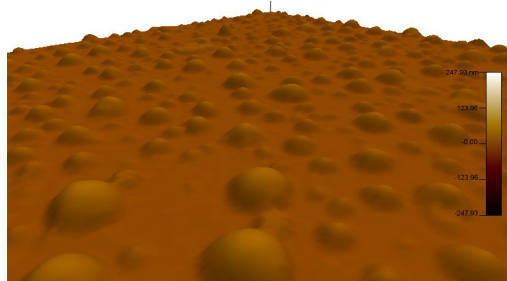


図 3

(3) (2)の結果を踏まえ、水滴の接触面積を同一にしたり、表面温度を一定にしたり、ポリペプチドのコーティング法を変えたりして、同様の測定を行った。その結果、過冷却温度はコーティングにあまり依存しないこと、ガラス面と異なりコーティング面では表面温度が低いほど付着応力が増加するが付着応力が減少すること、法を変えることによって氷付着応力がさらに低下すること、さらに 100 回まで繰り返して氷除去できる耐久性があること、透明性はコーティングによって損なわれなかったことを明らかにした。

(4) レーザー加工により、ガラス面に数十マイクロメートルの格子状の微細溝を設けて、面上の水滴の凍結に影響を与える霜結晶の成長と霜層の拡大を観察した。その結果、突起部上面において水蒸気の凝縮滴が発生し、その表面から微小な霜結晶が発生するものの、霜の合体、及びそれに伴う大規模な霜層の発生が遅らされることが明らかになった。また、この溝付き面に結合剤をコーティングした機能表面上の衝突水滴の凍結に関する測定を行った。その結果、表面に霜がない場合には、まず氷殻が現れ、そののち氷層が成長して凍結が完了した。他方霜がある場合には、氷殻は現れずに氷層が成長した。なお、霜があって過冷却の水滴が衝突する場合には、衝突直後に氷殻が現れた。さらに、微細加工面をコーティングすることにより、氷殻の形成が抑制され、過冷却水滴の凍結時間が長くなった。

(5) フェーズフィールド法と埋め込み境界法を用いて、冷却面上の水滴および冷却面に衝突する水滴の凍結の数値シミュレーションを行った。その結果、静置水滴の場合には、表面に沿ってまず氷殻が成長し、そののち氷層が成長する実現象を再現できることが明らかになった(図 4 参照)。また衝突水滴の場合には、衝突後の水滴表面の振動の周波数や収束時間は定性的に実験結果と一致したが、定量的には実験結果と異なった。この原因は、計算条件と実験条件の差のみならず、二次元計算によって生じる振動のモード数の違いと冷却面に沿う氷の成長率の違いにあると考えられる。さらに、潜熱移動のみならず、液滴衝突で引き起こされた循環流によって、温度場が擾乱されることも明らかにした。なお、水滴の凍結による体積増加を定量的に予測することにも成功した。

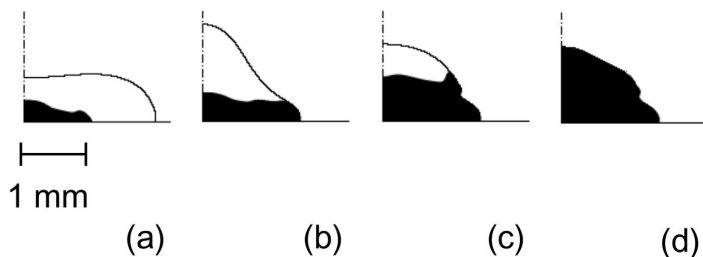


図 4

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 15 件)

K. Koshio, K. Arai, T. Waku, P. W. Wilson and Y. Hagiwara, Suppression of droplets freezing on glass surfaces on which antifreeze polypeptides are adhered by a silane coupling agent, PLOS ONE, Vol. 13 (2018), No. 10, article no. e0204686, pp. 1-15. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0204686>

Y. Hagiwara, S. Ishikawa, R. Kimura and K. Toyohara, Ice growth and interface oscillation of water droplets impinged on a cooling surface, J. Crystal Growth, Vol. 468 (2017), pp. 46 – 53. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.12.095>

N. Nishi, T. Miyamoto, T. Waku, N. Tanaka and Y. Hagiwara, Ice growth inhibition in antifreeze polypeptide solution by short-time solution preheating, PLOS ONE, Vol. 11(2016), paper no. e0154782, pp. 1 – 15. doi:10.1371/journal.pone.0154782

Y.-J. Kim, Y.-H. Lee, S. Lee, H. Nada, G. W. Lee, Shock growth of ice crystal near equilibrium melting pressure under dynamic compression, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., Vol. 116 (2019), pp. 8679-8684 <https://doi.org/10.1073/pnas.1818122116>

T. Waku, N. Hirata, M. Nozaki, K. Nogami, S. Kunugi and N. Tanaka, Morphological transformation of peptide nanoassemblies through conformational transition of core-forming peptides, Polymers Vol. 11 (2019), no. 39, pp. 1-11, <https://doi.org/10.3390/polym11010039>

〔学会発表〕(計 48 件)

Y. Hagiwara et al., Inhibition of ice layer growth of droplets and frost layer formation by micro-grooved glass surfaces coated with a silane coupling agent, Gordon Research Conference micro and nanoscale phase change heat transfer, 2019 年.

H. Agui et al., Frost layer growth on glass or copper surfaces with micro-scale lattice-patterned grooves, Gordon Research Conference micro and nanoscale phase change heat transfer, 2019 年.

K. Toyohara and Y. Hagiwara, Ice growth and air/water interface motion of water droplets impinged on a horizontal cooling surface, 14th Int. Conf. on the Physics and Chemistry of Ice, 2018 年.

T. Kajjima et al., Molecular dynamic simulation on the interaction between ‘antifreeze’ polypeptide, water and an ice, 14th Int. Conf. on the Physics and Chemistry of Ice, 2018 年.

K. Arai et al., Icephobic surfaces produced with an antifreeze polypeptide and a silane coupling agent, 6th Int. Symp. on Micro and Nano Technology, 2017 年.

T. Miyamoto et al., Effects of preheating on ice growth in antifreeze polypeptides solutions in a narrow space, 7th European Thermal Science Conference, 2016 年.

〔図書〕(計 5 件)

P. W. Wilson, Y. Hagiwara, 生物の優れた機能から着想を得た新しいものづくり - バイオミメティクスからの発展 - 第 1 編第 2 章 ,Bio-inspired slippery and ice-repellent coatings-fast growing fields in materials science, シーエムシー出版(2018), pp.16-25.

小塩和弥, 萩原良道, 生物の優れた機能から着想を得た新しいものづくり - バイオミメティクスからの発展 - , 第 3 編第 2 章 , 冬カレイ由来の不凍タンパク質の代替物質であるポリペプチドを用いた着氷を抑制する機能表面シーエムシー出版(2018), pp.122-130

T. Yasui, T. Kajjima, K. Nishio and Y. Hagiwara, Molecular dynamics analysis of synergistic effects of ions and winter flounder antifreeze protein adjacent to ice-solution surfaces, Advances in Computer Simulation Studies on Crystal Growth (ed. by H. Nada) (2018), pp. 178-195, MDPI

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ：京都工芸繊維大学輸送現象制御学研究室 <http://www.cis.kit.ac.jp/~kitagawa/>

新聞報道 1：日刊工業新聞 2018 年 10 月 24 日「たんぱく質でガラスの氷結防ぐ 京都工織大が新技術」

毎日新聞 2018 年 11 月 20 日「不凍タンパク質で凍結防止」

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：田中 直毅（2015 年 4 月 1 日～2018 年 8 月 8 日）

ローマ字氏名：(TANAKA, Naoki)

所属研究機関名：京都工芸繊維大学

部局名：分子化学系

職名：教授

研究者番号（8 桁）：60243127

研究分担者氏名：大久保 英敏

ローマ字氏名：(OHKUBO, Hidetoshi)

所属研究機関名：玉川大学

部局名：工学部

職名：教授

研究者番号（8 桁）：80152081

研究分担者氏名：灘 浩樹

ローマ字氏名：(NADA, Hiroki)

所属研究機関名：産業技術総合研究所

部局名：エネルギー・環境領域

職名：主任研究員

研究者番号（8 桁）：90357682

研究分担者氏名：和久 友則（2018 年 8 月 9 日～2019 年 3 月 31 日）

ローマ字氏名：(WAKU, Tomonori)

所属研究機関名：京都工芸繊維大学

部局名：分子化学系

職名：助教

研究者番号(8桁): 30548699

(2)研究協力者

研究協力者氏名：三浦 均

ローマ字氏名：MIURA, Hitoshi

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、研究者個人に帰属されます。