

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 2 日現在

機関番号：20106

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05634

研究課題名（和文）模倣材料作製による魚類吸盤の吸脱着機構解明

研究課題名（英文）Investigation of the suckerfish adhesion mechanism via the preparation of the mimicked materials

研究代表者

下村 政嗣（Shimomura, Masatsugu）

公立千歳科学技術大学・理工学部・教授

研究者番号：10136525

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：本申請研究では水中でも可逆かつ素早く吸脱着可能なウバウオの吸盤に着目、人工的に模倣材料を作製することでその吸脱着メカニズムを材料科学的に解明し、水中でも可逆的に吸脱着可能なウバウオ模倣接着材料を開発することを目的とした。模倣材料の作製と接着力測定の結果、柔らかい粘液用物質の中に存在している硬い繊維状構造体が接着力を増強していることを確認され、柔らかさによる接触面積増加と硬さによる脱着時の変形応力分散が強い接着力を生み出していることが明らかとなった。さらに大気下および水中でも接着力は変化しないことから、多様な環境で応用可能な接着材料開発の指針を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は生物の優れた機能から学んで新規機能性材料を創り出すバイオミメティクス研究の一環であり、模倣構造の作製を通して得られたウバウオの接着機構は材料科学的な応用のみならず、生物学へフィードバックすることができる研究成果であった。すなわち、柔らかい材料によって接触面積を増やし、内部に埋め込まれた硬い材料によって剥離時の変形応力を分散させることで強い接着力を生み出すという接着機構は、生分解性高分子やエンジニアリングプラスチック、金属などの様々な材料で達成可能な条件であり、用途に合わせた材料設計により優れた吸脱着材料を開発することが可能な知見となった。

研究成果の概要（英文）：In this research, we had aimed the investigation of the rapid, reversible, and strong adhesion mechanism even under water of a suckerfish ventral sucker disk via the preparation of mimicked structures. The suckerfish mimicked materials had successfully prepared by using anodic aluminum oxide as the mold for polystyrene nanofilaments and a silicone elastomer as the soft top layer. According to the adhesive force measurements of the prepared suckerfish mimicked adhesive materials, it had revealed that the embedded nanofilament in soft materials enforces the adhesive force of the surface soft materials. In other words, increment of the contact area by softness and dispersion of the deformation stress by hard nanofilament embedded in soft materials during the detachment process are important for strong adhesion. This knowledge would be applicable for developments of strong adhesive materials for wide variety of fields including under water usage.

研究分野：バイオミメティクス

キーワード：バイオミメティクス ウバウオ 吸盤 吸着 接着 ナノフィラメント

1. 研究開始当初の背景

水中での接着は、通常接着界面に存在する水分子の影響で困難なことが多い。しかしながら自然界には優れた接着機構を有する生物が多数存在している。よく知られている例としては、タコやイカなどの吸盤を用いた接着(吸着)である。近年は他にもイガイなどが分泌する接着タンパク質に含まれるカテコール基に関する研究も盛んに行われており、水中のみならず生体内やフッ素樹脂にも接着することができる接着物質として注目を浴びている¹⁾。一方で、吸盤を持つ魚類についても研究例が散見されるようになった。ウバウオ等の魚類は腹部に大きな吸盤を持っており、急流においても素早く強固に吸脱着が可能となっている²⁾。そしてその吸盤表面には非常に細かい毛状構造が存在しており、この毛状構造が生み出すファンデルワールス力や、毛状構造が吸着面の凹凸と噛み合うことで発生する摩擦力により、吸盤がスリップせずに強固に吸着できるとされていた。しかしながら魚類の吸盤は粘液で覆われていることから、ファンデルワールス力や摩擦力が生み出されているとは考え難いとの指摘もあった。したがって、魚類吸盤の接着機構は完全に解明されている訳ではなかった。

2. 研究の目的

本申請研究の目的は、水中でも強固かつ迅速に接着が可能なウバウオ吸盤の接着機構を、模倣材料を作製し、接着力の測定を通して解明することである。ウバウオの吸盤は階層的な構造を有しており、腹鰭が変形したカップ状吸盤の周辺部表面に六角形のタイルで覆われたような構造があり、その構造内部には微細な毛状構造が存在している(図1)。これは、ナノスケールの毛状構造が粘液で覆われることで六角形のタイル状になっていると考えられ、それぞれの構造には以下の効果があるのではないかと推測されている。

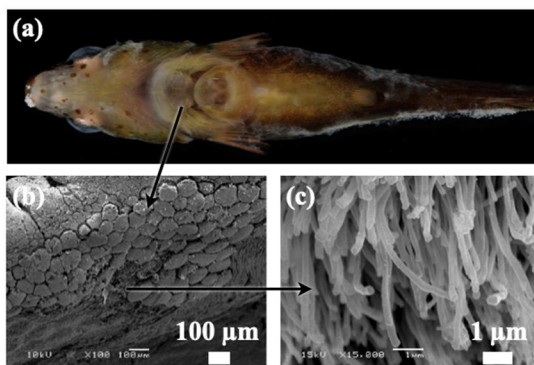


図1 (a) ウバウオを腹面側から撮影した写真、(b) 吸盤表面および(c)内部の電子顕微鏡像

- (1) 微細毛状構造：剥離時の変形によって生じる応力を分散する「硬さ」を生み出す機能。
- (2) 六角形構造体表面：鱗がないウバウオの表面細胞は粘液で覆われており、細胞表面の粘性軟構造による「柔らかさ」を生み出す機能。
- (3) 六角形構造体の配列構造：ハイドロプレーニング現象を防止するタイヤの溝のような、六角形構造体間隙を介した排水機能。

一般的なファン・デル・ワールス力などの分子間相互作用による物理的結合を利用した接着では、接着面積を確保するための「柔らかさ」と、剥離時に発生する変形応力を長距離で分散させる事ができる「硬さ」という、相反する材料物性が要求される³⁾。事実、ヤモリや昆虫の肢先に密生するセタと呼ばれる剛毛は「硬い」クチクラからなる「柔軟な」微細毛として相反する材料物性を満たしている。したがって、上述のように柔軟な粘液様物質内部に硬質な毛状構造を形成させることで、ウバウオの吸盤は相反する材料物性を実現させているのではないかと考えられる⁴⁾。これらの仮説を実証するため、本研究ではウバウオの吸盤が有する階層的なナノ・マイクロ構造を模倣した表面構造材料を、硬さ、柔らかさ、毛の長さ、材質の組み合わせなどの各種パラメータを系統的に変えて作製し、接着力に及ぼす効果を検討するとともに、簡易的なシミュレーションによってそれら構造の機能が妥当かを判断、ウバウオ型吸盤構造による可逆的吸脱着機構のモデルを提案する。

3. 研究の方法

図2に作製方法の概略を示す。規則的な nm スケールの孔が空いた陽極酸化アルミナ(AAO)を鋳型とし、ポリスチレン(PSt)を熱プレスした。その後、1% 水酸化ナトリウム水溶液に浸漬することでAAOを溶出させ、PStのナノフィラメン

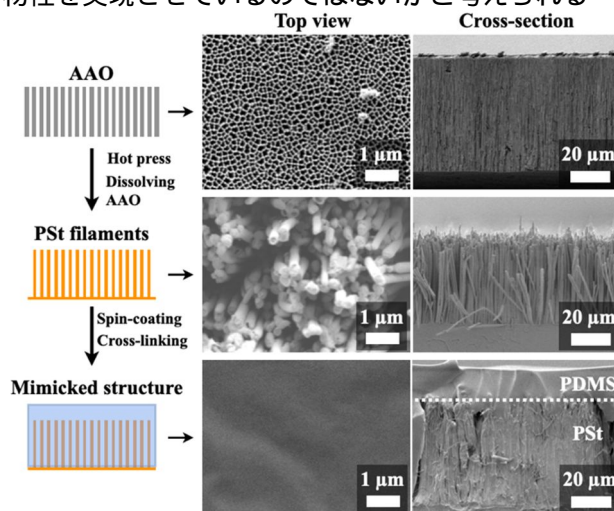


図2 ウバウオ模倣構造の作製方法模式図および各段階におけるサンプルの電子顕微鏡像

トを作製した。PSt ナノフィラメント上に架橋剤を混合した未架橋状態のポリジメチルシロキサンを滴下、スピンコート後、70 °C で 12 時間熱架橋することで、ウバウオ模倣構造を作製した。作製した構造は白金をスパッタ後、電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM)によって観察した。作製したサンプルの接着力は、電動ステージ付き引張試験機を用いてサンプルを 5 N で 10 秒間、大気下もしくは水中において紫外オゾンで洗浄済みのガラス表面に押し付け、垂直に引き剥がすときの力を接着力として測定した。接近及び引き剥がし時の速度は 10 mm/分で行った。

接着力がどのようなメカニズムで増強されているかを可視化するため、COMSOL Multiphysics (The structural mechanics module, COMSOL Multiphysics 5.6, COMSOL Inc., USA)を用いた有限要素法(FEM)シミュレーションによって解析した。FEM シミュレーションでは、Flat PDMS/PSt とウバウオ模倣構造のモデルを作成し、全ての材料界面は一体化させた条件において、上部 PSt フィルムの上面を 100 kPa で引っ張った時の変形応力を計算した。

4. 研究成果

作製したサンプルの各過程における FE-SEM 像を図 2 に示す。AAO を鋳型として PSt を熱プレスし、AAO を水酸化ナトリウム水溶液で溶解させることで、PSt のナノフィラメントが作製可能であることが確認された。PDMS をコーティングしたウバウオ模倣構造の表面は PSt ナノフィラメントが PDMS によって完全に覆われているため平滑であり、断面像から PSt ナノフィラメント間も PDMS によって完全に埋まっている様子が観察された。これらの PSt ナノフィラメントの長さやナノフィラメント上の PDMS 厚みは、PSt の熱プレス温度や未架橋 PDMS のスピンコート回転数などによって制御可能であった。また PSt だけでなく、ポリエチレン(PE)等の高分子でも同様に、熱プレス温度と時間を変えてナノフィラメントを作製することが可能であった。

作製したサンプルの接着力測定の結果を図 3 に示す。PSt ナノフィラメントは全く接着力が発生しなかったのに対し、平滑な PSt 上に PDMS をコートした Flat PSt/PDMS は若干接着力が生じ、ウバウオ模倣構造は強い接着力を示した。この接着力は大気下及び水中どちらでも同程度の値を示し、疎水性の PDMS をガラス表面に押し付けることで界面の水を追い出し、ファンデルワールス力によって接着力が生じていると示唆された。PSt ナノフィラメントが接着力を示さなかった理由としては、断面の FE-SEM 像よりナノフィラメントの長さが均一ではなく表面は凸凹しており、さらにナノフィラメント同士が相互に結合していることで接着面積を増やすだけの柔軟性が十分に生じなかったため、ヤモリのセタのような接触面積増加による接着力が発現しなかったと考えられる。一方で Flat PSt/PDMS とウバウオ模倣構造の接着力を比較すると、ウバウオ模倣構造の方が強い接着力を示した。これは剥離時の変形応力をナノフィラメントが分散することによって接着力が増強されたと推測されたため、FEM シミュレーションによってどのようにナノフィラメントに変形応力が分散されているのかを解析した(図 4)。まずはじめにナノフィラメントがない Flat PSt/PDMS の系において、ガラスから引きはがす際の変形応力を調査した。ガラスに接着させた Flat PSt/PDMS モデルを上方に引き剥がしていくと、PDMS が徐々に引き伸ばされるように変形し、次いで PDMS 界面付近の PSt に応力が強く集中する様子が確認された。一方でガラスに接着したウバウオ模倣材料モデルを引きはがすと、Flat PSt/PDMS モデルと同様に始めは柔軟な PDMS が変形を始めたが、その後は PDMS 内部に埋め込まれたナノフィラメントに徐々に応力がかかっていく様子が観察された。最終的にはナノフィラメントに強く応力がかかっており、それ以外の部位にはほとんど応力集中は見られなかった。本 FEM シミュレーションは全ての材料界面を結合させ、分離しない条件での解析であるため、実物の材料の結果とは異なる条件であるが、Flat PSt/PDMS モデルとウバウオ模倣材料モデルにおける応力の集中度合いを比較すると、Flat PSt/PDMS の方が引き剥がしに対して強い応力集中が見られることから、より剥離しやすいことが示された。また、Flat PSt/PDMS においては PDMS と PSt の界面付近に強い応力集中が見られることから、ガラスと PDMS の間ではなく、PDMS と PSt の間での剥離、すなわち材料破壊も容易に起きうるという結果でもあった。以上の結果より、内部のナノフィラメントが PDMS の接着力を増強していることと示唆されたため、さらにその仮定を証明すべく以下の実験を行った。

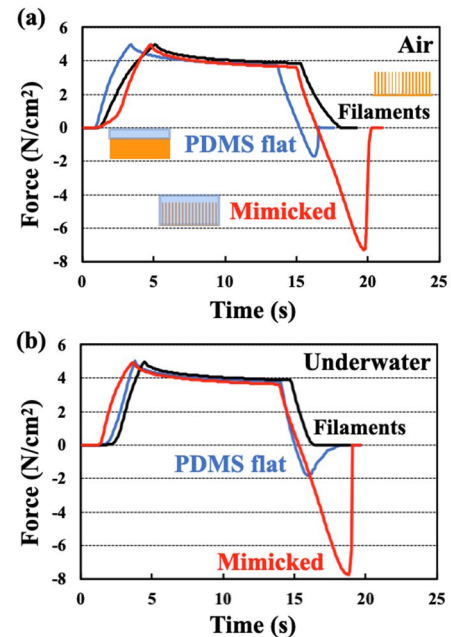


図 3 各構造の接着力測定の結果。
(a) 大気下、(b)水中で測定

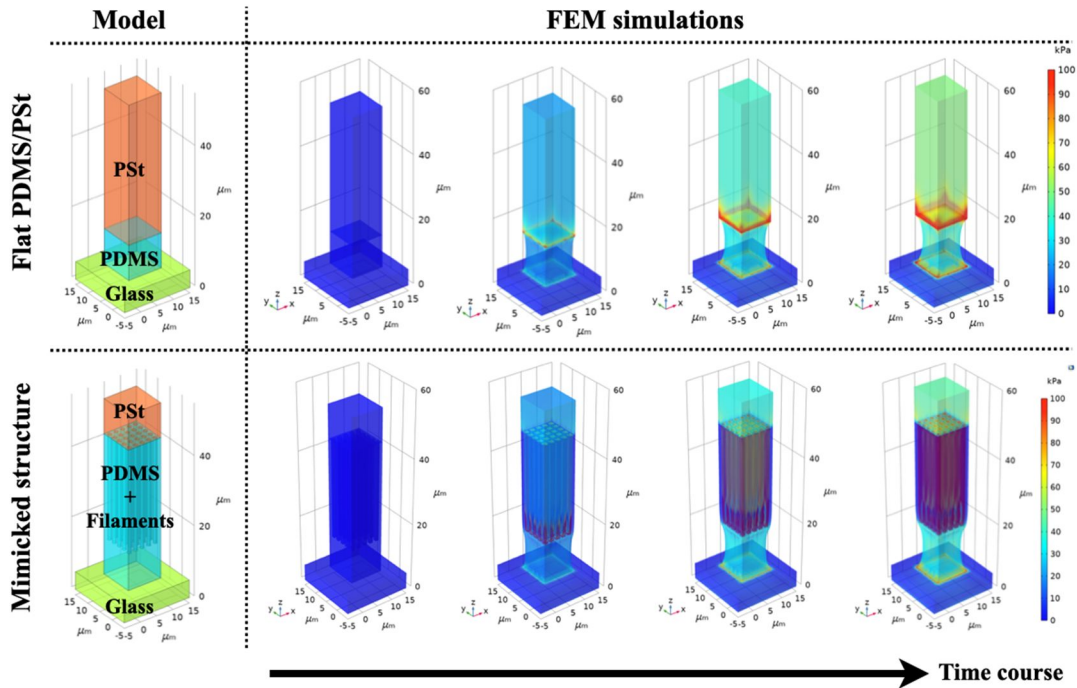


図4 FEMシミュレーションによる応力変化

予測しているウバウオ吸盤表面の接着メカニズムにおいては、表面粘液模倣層が柔らかいほど接触面積が大きくなり、そして内部のナノフィラメントが硬いほど剥離時の変形応力が分散されるため、柔軟かつ硬いほど接着力が増すと考えられている。そこで、ナノフィラメントにPDMSをコーティングする際にPDMSの主剤と架橋剤の割合を変えることでその柔軟性を変化させ、粘液模倣層の柔軟性と接着力の関係性を調査した。その結果、表面PDMS層が柔らかければ柔らかいほど、ウバウオ模倣材料の接着力が増すことが明らかとなった(図5)。さらに内部にナノフィラメントを有していないFlat PSt/PDMSも同様の接着力増強傾向が見られたため、PDMSの粘弾性などに起因する接着力の増強であると示唆された。次にナノフィラメントの硬さと接着力の関係について調査した。表面化学組成を変えることなく結晶性の度合いによって硬さを変える事ができるポリエチレン(PE)を用いてナノフィラメントを作製し、ウバウオ模倣材料の接着力を測定した。その結果、PEの結晶性が高いほど、すなわちPEナノフィラメントが硬いほど、ウバウオ模倣構造の接着力が増加することを確認した(図6)。

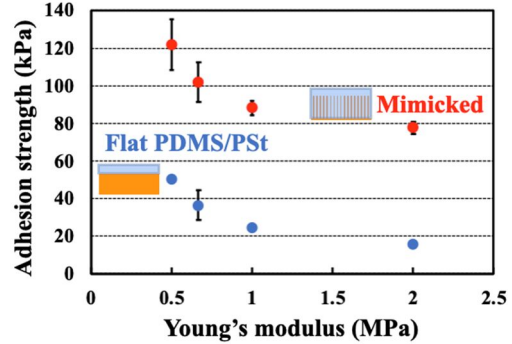


図5 粘液模倣層であるPDMSの柔軟性を変化させて測定した接着力のグラフ

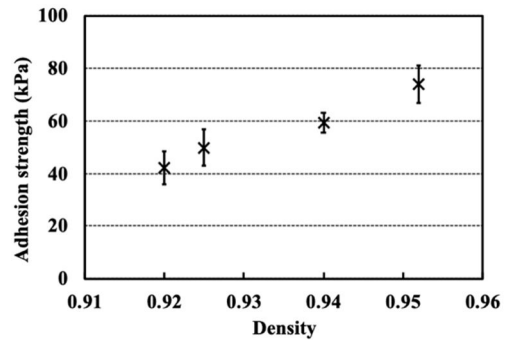


図6 密度の違うPEを用いて作製されたウバウオ模倣構造の接着力測定結果

以上の結果から、ウバウオ吸盤に存在する毛状構造と粘液は強固な接着に必要なものであることが材料科学的な実験とシミュレーションによって証明された。通常では相反する材料物性を構造的に実現することで、強い接着力を生み出すことができる本接着メカニズムは様々な材料、例えば生分解性高分子や生体適合性高分子、金属などにも適応可能であり、さらにその形状は毛状構造に限定されることではないと推測される。したがって、本研究で得られた知見は医療分野を含めた幅広い分野での応用が期待される成果である。

5 . 参考文献

- 1) Ryu, J. H.; Hong, S.; Lee, H. *Acta Biomater.* **2015**, 27, 101–115.
- 2) Wainwright, D. K. et al., *Biol. lett.* **2013**, 9 (3), 20130234.
- 3) King, R. D.; Crosby, A. J. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2015**, 7, 27771–27781.
- 4) Bartlett, M. D. et al., *A. J. Adv. Mater.* **2012**, 24 (8), 1078–1083.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tsujioka Kazuma, Matsuo Yasutaka, Shimomura Masatsugu, Hirai Yuji	4. 巻 38
2. 論文標題 A New Concept for an Adhesive Material Inspired by Clingfish Sucker Nanofilaments	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 1215 ~ 1222
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.langmuir.1c02972	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 平井悠司, 辻岡一眞	4. 巻 70
2. 論文標題 ウバウオの吸盤に学ぶ接着材料	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 高分子	6. 最初と最後の頁 365+366
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件（うち招待講演 2件/うち国際学会 6件）

1. 発表者名 Kazuma Tsujioka, Yuji Hirai, Masatsugu Shimomura, Yasutaka Matsuo
2. 発表標題 Investigation of the friction on <i>Necrophila japonica</i> surface microstructure
3. 学会等名 35th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yohei Shimada, Yuji Hirai, Masatsugu Shimomura
2. 発表標題 Friction force measurements of the anisotropic metal microgroove structures
3. 学会等名 35th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kazuma Tsujioka, Yasutaka Matsuo, Yuji Hirai, Masatsugu Shimomura
2. 発表標題 Analysis of resistance against deformation stress of nanofilaments inside clingfish mimicked tape by using FEM simulation
3. 学会等名 The 22nd International Conference on Nanoimprint and Nanoprint Technology(NNT2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 島田 陽平, 平井 悠司, 下村 政嗣
2. 発表標題 微小溝構造を有する金属表面の摺動方向における摩擦力異方性
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 平井悠司, 辻岡一眞, 松尾保孝, 下村政嗣
2. 発表標題 ウバウオ吸盤の微細毛状構造による接着力増強メカニズム
3. 学会等名 第71回高分子学会討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 辻岡 一眞, 平井 悠司, 下村 政嗣, 松尾 保孝
2. 発表標題 オオヒラタシデムシの表面微細構造における濡れ・摩擦特性の調査
3. 学会等名 第71回高分子学会討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 島田 陽平, 平井 悠司, 下村 政嗣
2. 発表標題 周期的な金属微小溝構造の構造パラメータが摩擦力に与える影響
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 島田 陽平, 平井 悠司, 下村 政嗣
2. 発表標題 周期的な金属微小溝構造における摩擦挙動の解明
3. 学会等名 第57回 高分子学会北海道支部研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 平井悠司
2. 発表標題 生物の有する機能性水中接着表面
3. 学会等名 粘着研究会 第186回例会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 平井悠司
2. 発表標題 生物に学ぶ微細構造による高機能化
3. 学会等名 2023年第1回ナノインプリント技術研究会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kazuma Tsujioka, Yasutaka Matsuo, Yuji Hirai, Masatsugu Shimomura
2. 発表標題 A new adhesive mechanism learning from the nanofilaments and mucus of a clingfish sucker
3. 学会等名 34th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kazuma Tsujioka, Yasutaka Matsuo, Yuji Hirai, Masatsugu Shimomura
2. 発表標題 The effect of the deformation stress dispersion to the nanofilaments for strong adhesion in clingfish
3. 学会等名 21st Chitose International Forum on Science & Technology (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kazuma Tsujioka, Yuji Hirai, Masatsugu Shimomura
2. 発表標題 Investigation of the influence of the clingfish sucker nanofilament on adhesion
3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 辻岡一眞, 松尾 保孝, 平井悠司, 下村政嗣
2. 発表標題 有限要素法シミュレーションを用いたウバウオ接着メカニズムの解明
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 辻岡一眞、平井悠司、下村政嗣
2. 発表標題 ウバウオから着想を得た新規接着メカニズムの解明
3. 学会等名 2020年度 第55回北海道支部研究発表会
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
研究分担者	平井 悠司 (Hirai Yuji) (30598272)	公立千歳科学技術大学・理工学部・准教授 (20106)	

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
---------	---------