

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 27 日現在

機関番号：10107

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25870059

研究課題名(和文) 海洋付着生物に対する自己組織化表面微細構造を用いた防汚材料の創製

研究課題名(英文) Antifouling activities of self-assembled micro-structured surfaces against barnacles

研究代表者

室崎 喬之 (MUROSAKI, Takayuki)

旭川医科大学・医学部・助教

研究者番号：40551693

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、自己組織化表面微細構造のサイズと幾何的性質がフジツボ付着期幼生の着生に与える影響について調べた。その結果、ハニカム構造上では他構造上に比べ付着期幼生の着生が少なく防汚効果が認められた。一方、ピラー構造やマイクロレンズアレイ構造の場合防汚性は見られず、平滑面と同等の着生数であった。またハニカム構造の孔径が増大するに従って付着期幼生の着生が減少する傾向が見られた。付着期幼生の探索行動を動態追跡による解析を行った結果、ハニカム表面における探索行動の軌跡が他の基板に比べ少ない事が明らかとなり幼生の探索行動を阻害する事が防汚効果に重要である事が示唆された。

研究成果の概要(英文)：In this study, we prepared the honeycomb-structured and pillared-structured surfaces, and then we investigated antifouling properties of these surfaces against. In the results, honeycomb-structured surfaces reduced the barnacles settlements compared to flat and pillared surfaces. To investigate the antifouling mechanism of honeycomb-structured surfaces, we analyzed cypris exploring behavior on microstructured surfaces with image analyzing software. From the results of exploring behaviors, few exploring behaviors were found on the honeycomb surface. The result indicates that barnacle cypris larva hard to explore on the honeycomb and consequently the honeycomb shows antifouling activities.

研究分野：高分子材料

キーワード：海洋工学 高分子構造・物性 自己組織化 付着生物 防汚技術

1. 研究開始当初の背景

船舶などをフジツボなどの付着生物の付着から守る為、これまでトリブチルスズ (TBT) などの殺生作用のある薬剤徐放型防汚塗料が広く用いられてきたが、これらには海洋生物に対する深刻な内分泌かく乱作用があることが分かり、近年使用が禁止された。海洋汚染を引き起こさない次世代の防汚材料の開発が世界中で急がれている。

近年、材料表面に微細構造加工を施し、殺生作用に依らない海洋生物の付着防止技術が研究されてきている。Brennan 等は鮫の表皮に付着生物が少ない事に着目し、これを模倣した Sharklet AF という藻類に対し防汚効果を有する表面微細構造を開発した[1]。ある種の表面微細構造は海洋付着生物に対し防汚性を示す可能性があるものの、その加工にはフォトリソグラフィやエッチングといった、高コストかつ高エネルギーを要する手法や複雑なプロセスが必要となる。また多くの場合、表面微細構造が示す防汚メカニズムについても詳しく分かっていない。

近年、下村らは水滴を鋳型とする自己組織化ハニカム状の表面微細構造の作製に成功した[2]。これは溶媒蒸発時の結露で生じた微小水滴が自己組織的に規則配列する現象を利用したものであり、簡便かつ安価に数 μm ~ 数十 μm の細孔がハチの巣状に二次元に配置された構造を作製する事が可能な技術である。また、この表面微細構造をベースにピラー構造など様々な表面微細構造の作製が可能となっている。

2. 研究の目的

自己組織的に作製される表面微細構造を用い、環境負荷の少ない新規の防汚材料を開発する事を目標とし、以下の2つを研究目的とした。

- ① 優れた防汚効果を有する表面微細構造の創製：フジツボの付着期幼生 (キプリス) をモデル海洋付着生物として用い、自己組織的に作製されるハニカム、ピラーなどの様々な表面微細構造上において室内系での付着実験を行う。生物学的視点から、海洋付着生物の付着現象を解析し、結果を高分子科学的視点による防汚技術のデザインにフィードバックする。この手法により防汚効果に優れた自己組織化表面微細構造を創製する。
- ② 表面微細構造が防汚効果を示すメカニズムの解明：フジツボ付着期幼生は付着の前段階に、探索行動と呼ばれる付着に適しているかどうか確認する行動を取る事が知られている。室内実験系においてビデオを用いた動体追跡により、この探索行動と防汚効果の関係性を調べ、表面微細構造が示す防汚性との関係を探る。

3. 研究の方法

本研究ではモデル付着生物として1) 地域

による遺伝的特異性が見られない、2) 飼育方法が比較的容易であるという理由によりタテジマフジツボ (*Amphibalanus amphitrite*) を用いた。実験室内にてタテジマフジツボの成体を飼育し、必要に応じてノウプリウス幼生を得、これを人工気象器内で培養し付着期幼生を得た。

- ① 自己組織的に作製される表面微細構造の種類と防汚効果の関係：加湿雰囲気下において疎水性ポリマーと両親媒性ポリマーの混合溶液をキャストする事により、ポリマー溶液表面において自己組織的に規則配列した水滴が鋳型となる事でマイクロサイズの細孔がハチの巣状に二次元配置された構造をもつ多孔質のハニカム状表面微細構造を作製する事が可能である。また、このハニカム状表面微細構造をベースにし、機械的延伸によって延伸ハニカム構造を、ハニカム構造の表面を粘着テープによって剥離する事でピラー構造を、ハニカム構造を鋳型としポリジメチルシロキサン (PDMS) のネガコピーを作製することによってマイクロレンズアレイ構造を作製した。その後、それぞれの表面においてフジツボ付着期幼生を用いた付着試験を行い、微細構造の構造またはサイズとフジツボに対する防汚性との関係を調べた。
- ② フジツボ付着期幼生探索行動と防汚メカニズムの関係：付着の前段階としてフジツボ付着期幼生は基板上を二本の感覚器官を用いて、歩行のような「探索行動」を繰り返し行う事が知られており、この行動はその後の固着生活にその基板が適しているかどうかを確かめるものであると考えられている。このキプリス幼生の探索行動と基板の防汚性の間にどのような関係があるのか調べる為、ビデオによる付着期幼生の動体追跡を行い、画像解析ソフトを用いて探索行動の軌跡や速度、時間について解析を行った。
- ③ ハニカム状表面微細構造の幾何的特徴と防汚効果の関係：本研究が進むにつれ、様々な自己組織化表面微細構造の中でもハニカム状表面微細構造が防汚効果を有する事、またその孔径と防汚効果が関係ある事が明らかとなってきた。ハニカム構造の防汚メカニズムを詳細に調べる為、ハニカム構造に特徴的な孔径・リム幅・深さといった幾何的パラメータに注目し、これら幾何的パラメータの異なるハニカムフィルムと類似の表面微細構造基板をモルディングにより作製し、これらの基板の表面形状とキプリス幼生の着生の関係について調べた。

4. 研究成果

- ① 自己組織的に作製される表面微細構造の種類と防汚効果の関係：Fig. 1 に作製したハニカム状微細構造の SEM 画像を、

Fig. 2 に各微細構造上における規格化着生数 (平滑面に対する付着数を 1 とする) を示す。ハニカム構造の場合、ハニカムの孔径 ($5\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$) が増加するに従って着生率が減少する傾向が見られ、防汚効果が認められた。一方、ピラー構造、マイクロレンズアレイ構造の場合にはそのサイズに関わらず平滑面同様の着生数を示し、防汚効果は認められなかった。また、ハニカム構造を延伸した場合には、その延伸率が增大するに従って付着数が増加する傾向が見られた。このように微細構造の形状を変化させる事によってフジツボの付着をコントロールできる事を見出した。

ハニカム構造の場合、孔径サイズと防汚効果の間に正の相関が見られたが、これにはフジツボ付着期幼生の付着器官サイズ (約 $25\mu\text{m}$) の関係が示唆された。また延伸したハニカムの場合に付着数が増加したことは、ハニカム構造の高さが減少した事が関与した可能性が考えられた。

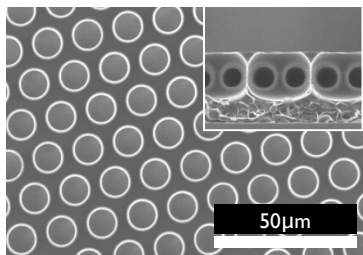


Fig. 1 ハニカム状微細構造の SEM 画像

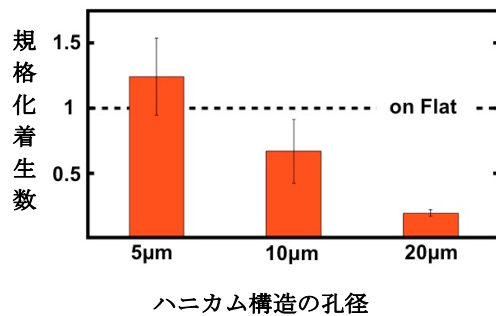


Fig. 2 ハニカム状微細構造の孔径と規格化着生数の関係

- ② フジツボ付着期幼生探索行動と防汚メカニズムの関係: Fig. 3 に着生実験開始から10時間におけるハニカム状表面微細構造上のキプリス幼生の全探索行動の軌跡を示す。その結果、ハニカム構造表面では付着期幼生の探索行動の距離が他の基板に比べ短い事が明らかとなった。また付着期幼生の探索行動中における行動様式を、“Pivoting (片足を軸に回転する行動)”, “Walking (二足歩行のような行動)” に分類した結果、探索初期には全ての個体で Pivoting を取る事が分かった。

またフラットおよびピラー構造上では約 6~7 割の付着期幼生が Pivoting 行動から Walking 行動へ移行したのに対して、ハニカム構造上では 2 割程度しか移行しなかった。この事からハニカム構造は、キプリス幼生探索行動の “Walking” 行動を阻害する事で防汚効果を示すものと考えられる。本結果は、防汚材料設計において長期間に及ぶ実海洋における付着実験を行わずとも、初期の探索行動を検討すればフジツボの付着度合いを予想できる可能性を示した。

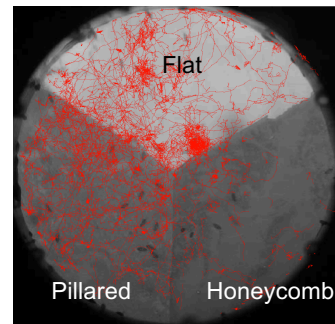


Fig. 3 各微細構造表面における探索構造の全軌跡

- ③ ハニカム状表面微細構造の幾何的特徴と防汚効果の関係: ハニカム構造の幾何的パラメータ (孔径・リム幅・深さ) を包括する値として、roughness factor (= 基板の真表面積 / 投影表面積) を定義した。着生個体数と roughness factor の関係を Fig. 4 に示す。深さ $5.2\mu\text{m}$ の基板において、roughness factor が増加するほど着生個体数が増加する傾向が見られたが、これは roughness factor の大きい基板ほどフジツボ接着時の接地面積が増大することが影響しているのではないかと考えられる。一方で深さ $16.1\mu\text{m}$ の基板に関しては、roughness factor との相関性は見られなかったが、ほとんどの基板においてフラットよりも着生個体数は少なかった。これらの結果よりハニカム構造の深さパラメータは防汚効果に関し重要である事が示唆された。

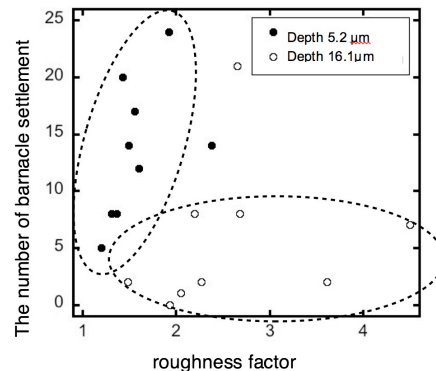


Fig. 4 フジツボ着生数と roughness factor の関係

<引用文献>

- [1] A. B. Brennan et. al., *Biointerphases* 2, pp. 89-94 (2007)
[2] M. Shimomura et. al., *Langmuir*, 16, pp 6071-6076 (2000)

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計2件)

- ① 室崎喬之, ハイドロゲル上におけるフジツボの付着と成長, *日本接着学会誌*, 52 (2), pp. 38 - 43, (2016)
② N. Ahmed, T. Muroasaki, T. Kurokawa, A. Kakugo, S. Yashima, Y. Nogata, J. P. Gong, "Prolonged morphometric study of barnacles grown on soft substrata of hydrogels and elastomers", *Biofouling*, 30(3), pp. 271 - 279 (2014)

[学会発表] (計18件)

- ① 室崎喬之, 阿部賢太郎, 神野達哉, 野方靖行, 下村政嗣 *日本化学会 第96春季年会アドバンスト・テクノロジー・プログラム (ATP)* (The Chemical Society of Japan The 96th Annual Meeting, Advanced Technology Program (ATP)), 2016年03月, 同志社大学 京田辺キャンパス, 自己組織化表面微細構造のフジツボ付着期幼生に対する抗付着効果 (招待)
② Takayuki MUROSAKI, Kentaro ABE, Tatsuya JINNO, Yasuyuki NOGATA, Masatsugu SHIMOMURA, 14th PACIFIC POLYMER CONFERENCE (14th PACIFIC POLYMER CONFERENCE), 2015年12月, Grand Hyatt Resort and Spa Kauai, [Invited] Antifouling properties of microstructured surfaces against barnacles
③ 室崎喬之, 野方靖行, 平井悠司, 下村政嗣, 第25回 非線形反応と協同現象研究会, 2015年10月, 旭川医科大学, フジツボに対する自己組織化微細表面構造の抗付着効果
④ 室崎喬之, 小川知哉, 神野達哉, 野方靖行, 下村政嗣, 日本マリンエンジニアリング学会 第4回ワークショップ「船底塗料と海洋環境に関する最新の話題」, 2015年09月, 函館国際水産・海洋総合研究センター, フジツボの付着前行動と付着基質選択性との関係について
⑤ Takayuki MUROSAKI, 第14回日米先端科学 (JAFoS) シンポジウム (The 14th Japanese-American Frontiers of Science Symposium), 2014年12月, ホテルニューオータニ (東京都), Antifouling activity of honeycomb-structured porous films against barnacles (招待)
⑥ Takayuki MUROSAKI, Kentaro ABE, Yasuyuki NOGATA, Masatsugu SHIMOMURA, 17th International Congress on Marine Corrosion and Fouling (ICMCF)

- Satellite Symposium, 2nd International Symposium "Current Topics on Barnacle Biology", 2014年07月, Tropical Marine Science Institute, National University of Singapore, Singapore, Barnacle settlement on honeycomb-patterned microstructured surfaces with different geometric parameters
⑦ Takayuki MUROSAKI, Kentaro ABE, Tatsuya JINNO, Yasuyuki NOGATA, Masatsugu SHIMOMURA, 17th International Congress on Marine Corrosion and Fouling (ICMCF), 2014年07月, The Stephen Riady Centre, University Town, National University of Singapore, Singapore, Antifouling properties of self-assembled honeycomb-structured porous films against barnacles
⑧ 室崎喬之, 阿部賢太郎, 野方靖行, 下村政嗣, 第63回高分子討論会 (63rd Symposium on Macromolecules, SPSJ), 2014年09月, 長崎大学文教キャンパス, ハニカム状微細構造表面におけるフジツボの着生 (Barnacle settlement on honeycomb-patterned microstructured surfaces)
⑨ 阿部賢太郎, 室崎喬之, 野方靖行, 下村政嗣, 2014年度日本付着生物学学会研究集会, 2014年03月, 東京海洋大学, 東京都, ハニカム状微細構造とフジツボキプリス幼生の着生の関係
⑩ T. Muroasaki, K. Abe, T. Jinno, Y. Nogata and M. Shimomura, AIMR International Symposium (AMIS) 2014, 2014年02月, 仙台国際センター (仙台市), Antifouling activities of microstructured surfaces against barnacles
⑪ T. Muroasaki, K. Abe, T. Jinno, Y. Nogata and M. Shimomura, 第23回日本MRS年次大会, 2013年12月, 横浜市開港記念会館, Antifouling activities of honeycomb-structured porous surfaces against barnacles
⑫ 室崎喬之, 第2回ネイチャーインダストリーアワード, 2013年11月, 大阪科学技術センタービル, 大阪市, 自己組織化現象を用いたフジツボに対する防汚表面微細構造の創製
⑬ T. Muroasaki, K. Abe, T. Jinno, Y. Nogata and M. Shimomura, International Symposium on Advanced Soft Materials, 2013年10月, Hokkaido University, Sapporo, Antifouling properties of microstructured surfaces against barnacles
⑭ 室崎喬之, 神野達哉, 阿部賢太郎, 野方靖行, 下村政嗣, 第58回高分子夏季大学, 2013年07月, 広島国際会議場, 広島市,

フジツボに対する自己組織化表面微細構造の抗付着効果とそのメカニズム

- ⑮ 室崎 喬之、神野達哉、阿部賢太郎、野方靖行、下村政嗣、第 15 回マリンバイオテクノロジー学会大会，2013 年 06 月，沖縄県市町村自治会館、那覇市，表面微細構造上におけるフジツボキプリス幼生の探索行動
- ⑯ 阿部賢太郎、神野達哉、室崎 喬之、野方靖行、下村政嗣、第 15 回マリンバイオテクノロジー学会大会，2013 年 06 月，沖縄県市町村自治会館、那覇市，表面微細構造上におけるフジツボキプリス幼生の着生
- ⑰ 室崎 喬之、神野達哉、阿部賢太郎、野方靖行、下村政嗣、第 62 回高分子学会年次大会，2013 年 05 月，京都国際会館、京都市，微細構造表面におけるフジツボの着生(2) -微細構造表面におけるキプリス幼生の探索行動-
- ⑱ 阿部賢太郎、神野達哉、室崎 喬之、野方靖行、下村政嗣、第 62 回高分子学会年次大会，2013 年 05 月，京都国際会館、京都市，微細構造表面におけるフジツボの着生(1) -微細構造表面の防汚効果-

[図書] (計 2 件)

- ① 篠原 現人，野村 周平，室崎 喬之 他，東海大学出版部，生物の形や能力を利用する学問 バイオミメティクス，2016，153 ページ
- ② 下村 政嗣，室崎 喬之 他，日刊工業新聞社，トコトンやさしいバイオミメティクスの本，2016，160 ページ

[その他]

新聞報道

“フジツボ付着防ぐ材料 東北大、塗料より割安に” 日本経済新聞 (2013. 8. 6)，2013 年 08 月

<http://www.nikkei.com/article/DGXNZ058149080V00C13A8TJM000/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

室崎 喬之 (MUROSAKI, Takayuki)

旭川医科大学・医学部・助教

研究者番号：40551693