

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：30118

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2014～2017

課題番号：26712028

研究課題名(和文)自己組織化を利用した昆虫の鱗粉構造模倣低摩擦表面材料の開発

研究課題名(英文) Fabrication of low frictional surfaces mimicking firebrat scale by self-organization process

研究代表者

平井 悠司 (Hirai, Yuji)

千歳科学技術大学・理工学部・講師

研究者番号：30598272

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,100,000円

研究成果の概要(和文)：摩擦はエネルギーのロスや摩耗による損傷など現代社会において大きな課題である。それは生物にとっても同様であり、高摩擦状態では摩耗によって体表面が損傷してしまうため大きな問題となる。そこで我々は狭い空間に潜るようにして生息しているマダラシミに着目、その体表面を電子顕微鏡で観察し原子間力顕微鏡で摩擦力を測定したところ、マダラシミは全身を覆っている鱗片を利用して摩擦力を低減させているのではないかと示唆された。さらにマダラシミ鱗片は人工物と違いフェイルセーフも確保しており、様々な状況に対応できるようになっていた。これらの知見をもとに、自己組織化を利用することでマダラシミ鱗片模倣材料の作製にも成功した。

研究成果の概要(英文)：It is well known living organisms have functional surfaces, which are adapted for their living environments. Recent years, biomimetics attract much attention because of their possibility for creating novel functional materials. In this research, we focused on firebrat because firebrat lives in narrow spaces and their surfaces are frequently contacted to environmental surfaces. So, we speculate their body surface would be adapted to reduce friction and wear. As results of surface analysis of a firebrat, firebrats were completely covered by scales, which surfaces have periodic microgroove structures. And groove periods are almost uniform within each scale. However, groove periods around only the head vary between scales. Friction force measurements revealed that firebrat scale reduces friction by decreasing contact area. Further, the heterogeneous groove periods of the scales suggest that it is difficult to fix the whole body in particular rough surfaces and that lead to "fail-safe".

研究分野：バイオミメティクス

キーワード：昆虫ミメティクス 摩擦 自己組織化 鱗粉

1. 研究開始当初の背景

摩擦は生体においても機械においても常におこる非常に身近な現象であるとともに、時としてエネルギー損失や摩耗の原因にもなっており、エネルギーや環境など現代の人間社会が抱えている問題に直結している。近年、機械工学の分野では本来は平滑である金属表面にクロスハッチなどの“キズ”を導入することで“潤滑剤溜まり”を形成させ、摩擦低減や焼付き防止効果を得ようとしている。固体表面への微細構造の導入による摩擦制御は重要な課題であるが、どのようなテクスチャーが摩擦特性に有効であるかという点においては、いまだ模索の段階である。

一方、生物は長い進化と適応の歴史のなかで、様々な摩擦特性を持つ“表面”を獲得してきた。例えば、ヘビの体表面が摩擦を低減しているとの報告があり、その表面には微細な構造が有ることが確認されている^①。我々の研究グループでも、身近な昆虫であるセイヨウシミの体表面の微細構造が摩擦を低減しているのではないかとこの発見があった。通常蝶などの昆虫体表面にある鱗片には均一な周期の溝構造が形成していることが多いが、セイヨウシミの溝周期は不均一であった(図1)。蝶などの鱗片構造は構造色を発現するために均一性が必要になるが、セイヨウシミに関しては様々なところに潜って生活するため、構造色は必要性ない。一方で、様々なところに潜るためには摩擦や摩耗といった現象が起こるため、体の損傷を減らすためにこの鱗片構造を利用しているのではないかと示唆された。また構造の不均一性は特定の構造に引っかかることなく、一般的に摩擦力を低減させ様々な状況下でも生き抜けるように、ベストではない、ベターな構造として進化したのではないかと考えられた。従って、シミをはじめとした木や土中に潜って生活する昆虫体表面の摩擦力を測定することで、昆虫界における構造と摩擦の関係が明らかとなるのではないかと考え、シミの体表面の詳細な観察や体表面の摩擦力測定、模倣材料の作製を行うこととした。しかしなが

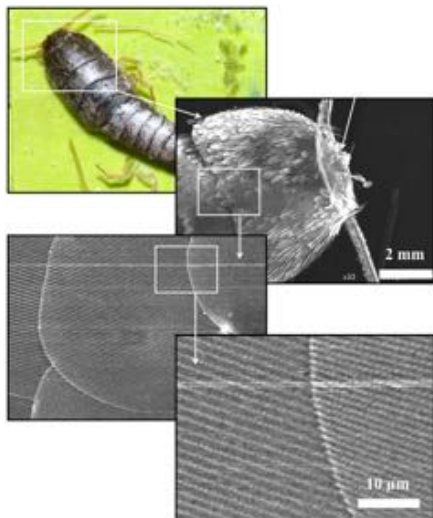


図1 セイヨウシミの写真と電子顕微鏡像。

らセイヨウシミは研究に必要な個体数の確保が困難であったため、研究室で飼育、繁殖が可能なマダラシミを用いて研究をすすめた。

2. 研究の目的

本研究では本棚の隙間や樹皮下などの狭い空間に生息し、常に外環境と接し、摩擦や摩耗が発生していると思われるマダラシミの体表面を観察、さらに摩擦力を測定することで、生物が進化の過程で獲得してきた摩擦低減テクスチャーの指標を得ることを目的とした。また、その微細構造を模倣した低摩擦材料の開発も目的にした。この時、作製手法としては持続可能性も考慮に入れ、なるべく省エネルギー、低環境負荷な技術である自己組織化や自己集合といった手法を利用することにした。実際に生物は自己組織化などによって微細構造を形成させているため、我々も簡単な微細構造であれば自己組織化を利用して作製できるのではないかと考えた。

3. 研究の方法

(1) マダラシミの体表面観察

マダラシミ体表面にはどのような微細構造が形成しているか確認するため、レーザ顕微鏡や走査型電子顕微鏡を用いてマダラシミ体表面の観察を行った。マダラシミを研究室で飼育し、常に新鮮な個体を用いて実験を行うことで、コンタミ等の影響を受けないようにした。生きているマダラシミをガラスシャーレに入れて冷蔵庫で70分冷やすことで麻酔をかけ、動かなくなったことを確認した後マダラシミにかからないように酢酸エチルをガラスシャーレに滴下し、さらに30分間冷蔵庫に入れることで、酢酸エチルの蒸気で屠殺した。その後マダラシミを電子顕微鏡用の試料台にカーボンテープで固定、白金を6 nm程度の厚みでスパッタリング(30 mA, 80 s)し、FE-SEMでその表面構造を観察した(加速電圧: 5 kV, エミッション電流: 90 μA)。またマダラシミの鱗片表面にはワックスが分泌されているのかどうかを確認するため、クロロホルムで洗浄する前後で表面状況がどのように変化するか、水滴の接触角測定や赤外分光測定(IR)することで確かめた。

(2) マダラシミの体表面の摩擦力測定①

マダラシミ体表面の特徴として、全身が完全に鱗片で覆われていること、また鱗片表面に溝構造が形成していることが挙げられる。そこで鱗片が体に固定されたままの状態では鱗片の重なりが摩擦に対してどのように影響するか、また鱗片を1枚剥がしとり、その鱗片表面の微細な溝構造がどのように影響するかに着目し、原子間力顕微鏡(AFM)を利用して2通りの方法で摩擦力の測定を行った。まずは鱗片の重なりがどのように摩擦に影響するかを調べるため、上述の通りにマダ

ラシミを屠殺後、マダラシミをカーボンテープでシリコン基板上に固定、4種類のカンチレバーを用いて摩擦力を測定した。1つ目のカンチレバーは先端曲率半径が8 nm 程度の針状プローブで、残りの3つのカンチレバーはより大きな表面で鱗片表面を擦り、摩擦力を測定するためコロイダルプローブを用いた。本測定ではボロシリケート製の微小球(直径はそれぞれ 5, 10, 20 μm)を有するコロイダルプローブを用いた。走査範囲は 50 μm 角で、走査方向はマダラシミの頭部から尾部の方向、尾部から頭部の方向、体長軸に対して垂直方向の3方向から、走査周波数 0.30 Hz、DIF感度 4.48 mV/nm、たわみ量・8.7 nm で測定した。

(3) マダラシミの体表面の摩擦力測定②

マダラシミ鱗片表面に形成している微細な溝構造がどのように摩擦に影響するかに着目し、上述と同様に屠殺したマダラシミから一枚の鱗片を剥離、シリコン基板上にポリビニルアルコール(PVA)を接着剤として用いて固定した。本測定では上述と同様に先端の曲率半径が 8 nm の針状プローブと溝構造周期と同程度の直径である、2.0、3.5、6.6 μm のシリカ製微小球を有するコロイダルプローブを用いた。走査範囲は 15 μm 角で、走査方向は鱗片の根元から先端に向けた一方向、走査周波数 0.30 Hz、DIF感度 4.48 mV/nm、たわみ量・8.7 nm で測定した。

(4) マダラシミ鱗片模倣表面の作製

マダラシミの鱗片模倣構造を作製するために自己組織化によって形成するシワ構造を利用した。シワ構造を形成させるための柔らかい基材として前駆体と触媒を重量比 10:1 で混合し、70°Cで 12 時間硬化させた Poly(dimethylsiloxane)(PDMS)を利用した。作製した PDMS 板にドット状に紫外線を透過可能なフォトマスクを被せ、UV-O₃ 処理することで表面を疎水/親水パターン化した。その後、PVA と架橋剤としてオルガチックス(TC-315, マツモトファインケミカル)を含む水溶液で PDMS をディップコート(100 mm/min)した。乾燥後、さらに PVA とオルガチックス混合水溶液を 6,500 rpm で PDMS 上にスピコートした。作製したサンプルは治具を用いて 20%収縮させ、収縮させたまま表面をレーザ顕微鏡で観察した。

4. 研究成果

(1) マダラシミの体表面観察

マダラシミの体表面を観察した結果を図2に示す。マダラシミ表面は完全に鱗片で覆われている様子が観察できた。またその鱗片表面を拡大して観察したところ、鱗片表面には数 μm 程度の周期の溝構造が形成している様子が確認された。さらに様々な部位の鱗片表面を観察してみると、その表面に形成している溝構造の周期は鱗片ごとに異なっており、

さらにその周期のばらつきは頭部周辺で大きく、尾部に向かっていくと均一になっていくことが明らかとなった。通常昆虫の鱗片表面には周期の揃った溝などの微細構造が形成しており、その周期によってモルフォ蝶等のように構造色を呈色することが良く知られている。一方でマダラシミの鱗片表面の溝周期は鱗片ごとに異なっており、さらに普段から狭い隙間で生活しているため、構造色を呈色する必要性は感じられない。従って、構造色以外の機能を持っているのではないかと示唆された。図3にクロロホルムで洗浄する前後のマダラシミ鱗片の FE-SEM 像と水滴の接触角、IR 測定結果を示す。クロロホルムで1時間洗浄しても全く変化がなく、少なくとも鱗片表面にはワックス状の分子は分泌されていないことが明らかとなった。ただし蛇のように鱗片表面に固定化されているワックス分子層などは存在している可能性が否定できず²⁾、確実なことを証明するためには詳細な測定が必要である。

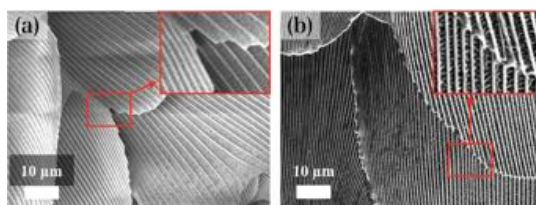


図2 マダラシミ体表の FE-SEM 像。
(a) は頭部付近、(b) は尾部付近の鱗片。

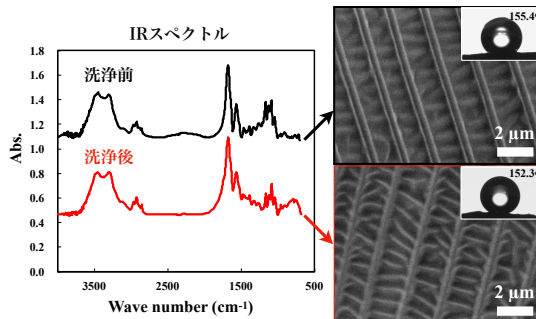


図3 マダラシミ鱗片をクロロホルムで洗浄する前後の IR スペクトルと FESEM 像、水滴の接触角の写真。

(2) マダラシミの体表面の摩擦力測定①

マダラシミは小さな昆虫であり大きな荷重をかけると潰れてしまい、また測定対象の構造体の大きさが μm スケールであったため、本研究では AFM を用いて摩擦力を測定することとした。鱗片の重なりが摩擦に対してどのように影響するか、マダラシミをシリコン基板上にカーボンテープで固定して背中部分をそのまま AFM で摩擦力測定して得られた結果の1例を図4に示す。測定された像から、鱗片の重なり部分において走査方向で摩擦力に違いがあることが明らかとなった。鱗片の根元から先端に向けて摩擦力を測定すると、鱗片の境目で針が浮いてしまうため摩擦力が低下、一方で逆方向から走査すると鱗片の境目でプローブが引っかかってしまう

ため摩擦力が増大することが確認された。さらに鱗片の長軸に対して横方向に走査した場合、微細な溝の頂点付近でプローブが引っかかってしまうために摩擦力が増大している様子が確認できた。コロイダルプローブを用いた場合も、針状プローブほど顕著ではないものの走査方向によって鱗片の重なり部分で摩擦力に違いが現れることが明らかとなった。また、コロイダルプローブの直径が大きくなるほど、鱗片の形状が摩擦力に与える影響が小さくなっていくことも確認された。これはプローブ先端直径が大きくなるほど、接触部分が平面に近づき、鱗片やその表面の溝構造の影響が小さくなったためと考えられる。以上の結果から、多数の鱗片が重なるようにして存在することで、摩擦力に異性が生じることが明らかとなった。

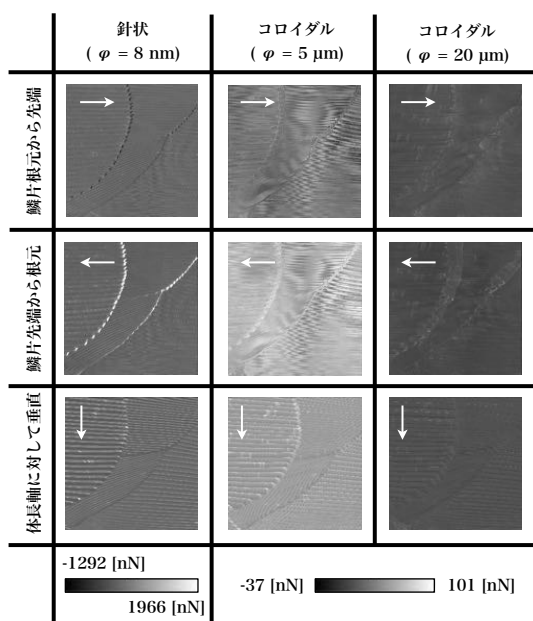


図4 針状プローブとコロイダルプローブを用いて AFM で摩擦力を測定し得られた摩擦像。白い矢印が走査方向を示す。

(3) マダラシミの体表面の摩擦力測定②

鱗片表面の微細な溝構造が摩擦にどのような影響を与えるか調査するため、鱗片表面の溝構造と同程度の微小球が付いたコロイダルプローブを用いて摩擦力測定した結果を図5に示す。針状プローブでは微細な溝内部の凹凸まで測定できていたのに対し、コロイダルプローブではプローブの先端直径が大きくなるほど溝に入らなくなり、完全な形状像を得ることはできなかった。またそれぞれの摩擦像を比較してみると、プローブの先端直径が大きくなるほど摩擦力が小さくなっていく様子が確認できた。これはプローブ直径が大きくなると鱗片表面の溝構造内部に入り辛くなり、溝の上部のみで接するようになるため接触面積が低下し、その結果摩擦力が小さくなったと考えられる。しかしながら溝の周期とほぼ同一な直径 $2.0 \text{ }\mu\text{m}$ のコロイダルプローブを用いた時、プローブが溝に

“嵌まって”しまい、接触面積が他のコロイダルプローブの場合と比べて大幅に増大、摩擦力も大きくなったと考えられる。以上の結果から、鱗片表面の溝構造により摩擦対象の大きさによって摩擦力に違いが出るということが明らかとなった。特に溝構造の周期と同様の場合は摩擦力が非常に大きくなることを確認された。

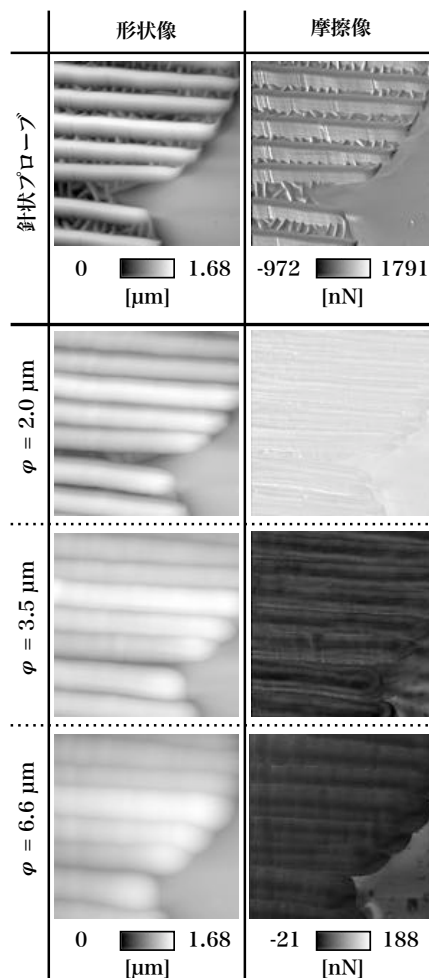


図5 針状プローブと鱗片の溝周期と同程度の直径を持つコロイダルプローブを用いて AFM で摩擦力を測定し得られた摩擦像。

(4) マダラシミ鱗片模倣表面の作製

図6に自己組織化によって形成するシワ構造を利用して作製したマダラシミ鱗片模倣構造のレーザ顕微鏡像を示す。親水/疎水パターン化した PDMS をディップコートすることで、親水化されたドット状部位にのみ PVA がコートされ、圧縮することでその部位のみシワ構造が形成した。その後さらに PVA をスピコートすると、PDMS 表面全体が PVA で覆われ、圧縮することで全表面にシワ構造が形成した。ただし、先にディップコートで PVA が塗布されていた部分は他の部分と比べて PVA が厚いため周期が大きくなっていた。また、フォトマスクのドット状構造のサイズを変えることで、マダラシミの鱗片と同様の大きさ毎にシワ周期を変えることにも成功した(図7)。現状ではマダラシ

ミの鱗片表面に形成している溝構造の周期よりは多少大きいものの、原理的には部位毎に周期を変えて微細構造を作製可能であることが示されたため、今後 PVA の厚みを変えることで任意の周期性を有するマダラシミ鱗片模倣構造を作製、摩擦力を測定していくことで、マダラシミ鱗片表面の溝構造と摩擦力の関係を明らかにすることが可能となる。

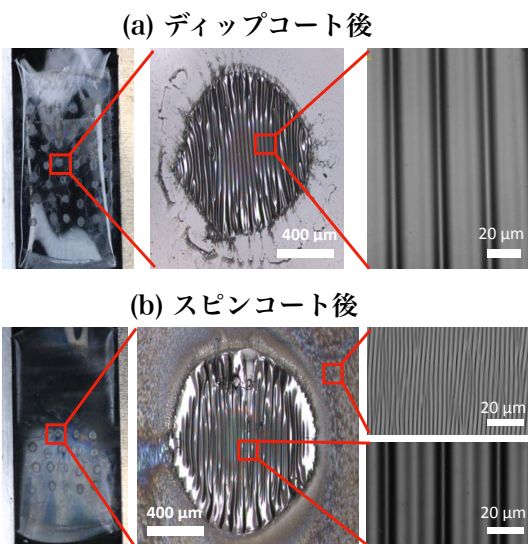


図6 自己組織化シワ構造を利用して作製された鱗片模倣表面の写真とレーザー顕微鏡像。

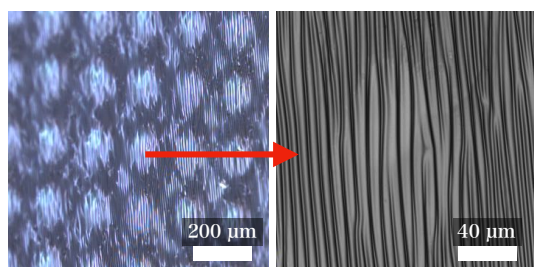


図7 マダラシミ鱗片と同程度の大きさでシワ周期を変えたサンプル表面のレーザー顕微鏡像。

(5) 本研究のまとめと今後の展望

本研究では常に体表面が擦れた状態で生息しているマダラシミに着目、マダラシミの体表面はどのように摩擦を低減させ、摩擦から身を守っているかを調査することで、現代の人間社会が抱えているエネルギーや環境などの問題を解決するための一助として必要な低摩擦表面を開発するための指針を得ることを目的とした。その結果、マダラシミの体表面は完全に鱗片で覆われており、さらにその鱗片表面には溝構造が形成していた。この溝構造は単一の鱗片内では周期がほぼ一定であったものの、鱗片間では溝周期にばらつきがあった。マダラシミは鱗片の表面に溝構造を形成させることで外界との接触面積を減らし、摩擦を低減しているのではないかと考えられる。またマダラシミ鱗片の溝周期にばらつきがある理由は、特定の環境凹凸に対して多くの鱗片が同時に噛み合っ

て摩擦力が高くなり、身動きが取れなくなる可能性を防ぐためではないかと考えられる。実際に、マダラシミが一番環境の凹凸と接する頭部に生えている鱗片の溝周期のばらつきは大きく、体節が小さくなっていく尾に向けてそのばらつきが小さくなっていった。以上の結果から、たんに鱗片や溝構造を形成させて接触面積を減らして摩擦を低減させるだけでなく、その溝周期をあえてばらつかせることで特定の環境凹凸に対して高摩擦状態になるのを防いでいるのではないかと推測される。このような戦略は人工物と決定的に違う点であり、生物は何が起こるかかわからないために「ベスト」ではなく「ベター」な戦略によってフェイルセーフを確保、どのような状況にも対応できるようなロバストネスを備えていると考えられる。さらに生物は生きるために省エネルギーでなくてはならず、モルフォ蝶の鱗片のように構造色という機能を持ちつつ超撥水性も発現させているなど、一つの構造を多岐にわたる機能発現に利用していることが多い。実際にマダラシミの体表は非常にきれいなことが多いため、もしかすると表面にゴミが付着しづらい、防汚性といった機能を有している可能性が示唆された。今後はこのような視点からも研究を進めていく予定である。

<引用文献>

- ① R. A. Berthe, et al., "Surface structure and frictional properties of the skin of the Amazon tree boa *Corallus hortulanus* (Squamata, Boidae)", *Journal of Comparative Physiology a-Neuroethology Sensory Neural and Behavioral Physiology*, **195**, 311-318 (2009)
- ② J. E. Baio, et al. "Evidence of a molecular boundary lubricant at snakeskin surfaces", *Journal of The Royal Society Interface*, **12**(113), (2015).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計1件)

- ① 奥田直人, 平井悠司, 下村政嗣, "原子間力顕微鏡を用いたマダラシミ鱗片表面の摩擦力測定", *表面科学*, **37**, 369-373, (2016), 10.1380/jsssj.37.369, 査読有

[学会発表] (計23件)

- ① Yuji Hirai, Naoto Okuda, Masatsugu Shimomura, "Surface analysis of a firebrat, *Thermobia domestica*", ISNIT2017, Cebu, Philippine, 2017.6.30
- ② Yuji Hirai, "AFM friction measurements of the insect scale surface", 5th Nagoya Biomimetics International Symposium (NaBIS), Nagoya, Japan, 2016.10.21, **Invited speaker**

- ③ Yuji Hirai, Naoto Okuda, Masatsugu Shimomura, “Friction measurements of Thermobia domestica’s scales by using colloidal-probe atomic force microscope”, the Western Pacific Colloids Meeting 2015, Siem Reap, Cambodia, 2015. 11. 17
- ④ 平井 悠司, “自己組織化を利用した生物模倣トライボロジー表面の作製”, 第 64 回高分子学会年次大会, 札幌市, 2015. 5. 27, **若手招待講演**

[図書] (計 2 件)

- ① 平井悠司, “PartII 2 章 生物体表面のトライボロジー特性と摩擦力測定”, 持続可能性社会を拓くバイオミメティクス生物学と工学が築く材料科学, 化学同人, 2017, ISBN978-4-7598-1388-3
- ② 平井悠司, 奥田直人, “第 2 章 昆虫体表面の摩擦力測定～微細構造と摩擦の関係”, インスツルメンテーションの視点からみたバイオミメティクス, (株)シーエムシー・リサーチ, 2016, ISBN978-4-904482-29-2

6. 研究組織

(1) 研究代表者

平井 悠司 (HIRAI, Yuji)
千歳科学技術大学・理工学部・専任講師
研究者番号 : 30598272

(2) 研究協力者

下村 政嗣 (SHIMOMURA Masatsugu)
奥田 直人 (OKUDA Naoto)
植村 駿 (UEMURA Shun)
百々瀬 愛 (MOMOSE Ai)