

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 24 日現在

機関番号：10107

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23540473

研究課題名(和文) マルチピラー表面の濡れにおけるエネルギー障壁の理論的考察とその実験的評価

研究課題名(英文) Theoretical consideration and experimental investigation of existence of energy barrier in wetting of multi-pillar surface

研究代表者

眞山 博幸 (Mayama, Hiroyuki)

旭川医科大学・医学部・准教授

研究者番号：70360948

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：自然界では繊毛のような微細な表面構造を有する表面が生物や植物、昆虫などに普遍的に観察される。特にこのような表面は超撥水性を示すものが多いが、液体との接触時間や外部から摂動が加えられることによって表面構造に水がしみこむようになる。これは撥水と濡れの2つの状態の間にエネルギー障壁が存在しているために濡れの状態が不連続に変化することを意味しているが、そのような観点で濡れの現象は研究されていない。本研究ではこのような表面をマルチピラー表面(複数のピラーが配列した表面)と捉え、浸み込み現象が起こる際のエネルギー障壁の高さを理論と実験の両面から定量的に議論することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Various surfaces can be seen in nature such as plants, insects and living matter. These surfaces are usually covered by hairs and flakes of organic compounds. Among them, lotus effect observed on lotus leaf is well-known as a typical example of surface functions. Lotus leaves repel water completely and its surface is cleaned by rolling of water droplets (self-cleaning). On the other hand, one can find super-water-repellency on such surfaces in early stage, but, these show wettability by perturbation and passage of time. This physically means that the existence of an energy barrier between dewettable and wettable states. In this study, we have theoretically and experimentally studied wetting phenomena of multi-pillar surfaces as model surface of plants, insects and living matter to study the energy barrier.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学 生物物理・化学物理

キーワード：ソフトマターの物理 濡れ現象

1. 研究開始当初の背景

表面の濡れ性の制御はバイオミメティクスの研究や低環境負荷材料の開発において極めて重要であるため、材料開発の研究が世界的なレベルで続けられている。そこでは微細化講義銃を用いて様々な表面構造が作製さしかし、濡れ現象の本質的な理解が追いついていない状況である。

2. 研究の目的

本研究では微細な毛の上ののっている水滴が中に浸透してゆく濡れの現象におけるエネルギー障壁の存在を理論と実験の両面から明らかにすることを目的とした

3. 研究の方法

本研究では以下の方法で研究を進めた。

- (1) 1本のピラーの濡れ
マルチピラー表面のエネルギー障壁を考察する前の段階で1本の円柱状ピラーの濡れを自由エネルギーに基づいて理論的に考察した。具体的には円柱断面に液体を少しずつ乗せてゆき、側面に等方的に濡れ広がる状況を扱った。
- (2) ピラー間の液面のへこみの直接観察
シリコン樹脂を用いて3~4本の円柱状ピラーを直径と間隔が1ミリ程度で配列した表面を作製し、冷えると寒天ゲルになる寒天溶液のしずくをピラー間に配置し、液滴の凹みを直接観察した。従来の研究では微細加工技術を用いて直径とピラー間隔が数~数十マイクロメートルのマルチピラー表面が作製され、超撥水表面が作製されているが、超撥水状態がなぜ出現するかを理解するためにはピラー間の液滴のへこみを直接観察することが非常に困難なためである。
- (3) 単一孔への液滴の浸入条件
ピラー間の隙間での液滴の凹みの形状がわかれば、表面積を計算して孔に浸みこむ(浸入)際の自由エネルギー変化を理論的に評価することが可能になることから、液面のへこみから浸入条件を理論的に求めた。
- (4) ジアリルエテン(DAE)表面の表面構造と濡れの性質の相関
ジアリルエテンは紫外光(UV)と可視光(VIS)の照射で分子構造が変化するため、分子スイッチとして精力的に研究されている有機化合物である。UV照射によって表面に針状結晶が形成されるが、VIS照射によって平滑な表面に戻る。この表面を用いて水滴の接触角、滑落角を測定し、判定的に議論した。

- (5) 液滴の濡れ広がりのダイナミクス(派生研究)

(1)-(4)は熱力学的な観点での研究であるが、濡れ広がりのダイナミクスについても研究を行った。表面構造のある表面とない表面を寒天ゲルで作製し、水、アルコール水溶液、コロイド分散液の液滴の濡れ広がりを観察し、理論的に考察した。

- (6) 表面エネルギーと生体高分子の自己組織化(派生研究)

表面エネルギーはmmよりも小さいスケールで支配的因子になることから、生体高分子の自己組織化現象を扱った。

4. 研究成果

本研究で得られた研究成果を以下に列挙する。番号は前節の研究の方法と対応している。研究成果は17件の論文にまとめたが、現時点で投稿している論文と執筆中の論文がある。

- (1) 接触線(三相線)での表面張力の釣り合いから求められると直感的に説明されてきたYoungの式を濡れの自由エネルギーの最小条件から厳密に導出することに成功した。また、ピラーのエッジで起こる液滴のピン止め現象において定性的な説明しかされてこなかったピン止めエネルギーを定量的に議論するための道筋を見出した。
- (2) ピラーとピラーの間での液面の凹みが球面になることを世界で初めて実験的に証明した。
- (3) (2)で得られた結果は隣り合う表面構造の隙間に気液界面が存在していれば、界面が球面であることを意味している。このことから、浸みこむ際の液面がへこみを表面に対する角度で記述することが可能となる。この結果、しみこみの際の臨界角度をピラー間隔、液滴体積で定式化し、実験結果を説明することに成功した。
- (4) DAE表面での水滴の接触角を表面フラクタル次元で記述するとともに、表面構造と滑落角の関係について、ピン止めエネルギーとポテンシャルエネルギーのつりあいから半定量的に説明できることを見出した。
- (5) 平滑な表面の液滴の濡れ広がりではアルコールの蒸発やコロイド粒子の凝集によって著しく影響されることを見出した。これに対して表面構造がある親水性表面では、液体の種類によらず一定の濡れ広がり挙動を示すことを見出し、表面構造

が濡れのダイナミクスで果たす役割を明らかにした。これは、異なる組成の液体でも表面構造をもつ消化器官の内壁の濡れはほぼ一定であることを意味している。

- (6) 生体高分子の1つである微小管の表面エネルギーと高分子鎖の曲げエネルギー、体積エネルギーを考慮することで微小管のリング形成を説明できることを見出した。さらに新しく表面が形成される微小管の破壊現象を表面エネルギーと弾性エネルギーのつりあいを考慮することで微小管の弾性率を評価することに成功した。

雑誌論文](計17件)

1. Arif Kabir, D. Inoue, Y. Hamano, H. Mayama, K. Sada, A. Kakugo, Biomolecular Motor Modulates Mechanical Property of Microtubule, *Biomacromolecules*, doi:10.2021/bm5001789 (appeared on web, April 23).
2. 齊藤里奈、鈴木誠、前野隆司、眞山博幸、野々村美宗：人工皮膚表面の水の触感と摩擦特性、計測自動制御学会論文集、50 (1), 2-8 (2014).
3. Y. Nonomura, E. Seino, S. Abe and H. Mayama, Preparation and Characterization of Fractal Elastomer Surfaces, *J. Oleo Sci.* 62 (8), 587-590 (2013).
4. T. Oyama, H. Mayama and Y. Nonomura, Wetting Dynamics of Oil-in-Water Emulsion on Agar Gel Surfaces, *Chem. Lett.* 42 (8), 871-872 (2013). doi:10.1246/cl.130307.
5. E. Hirose, H. Mayama and A. Miyauchi, Does the aquatic invertebrate nipple array prevent bubble adhesion?: an experiment using nanopillar sheets, *Biology Letters*, 9 (5), 20130552 (2013). doi:10.1098/rsbl2013.0552
6. T. Naito, H. Yamamoto, K. Okuda, K. Konishi, H. Mayama, D. Yamaguchi, S. Koizumi, K. Kubo, T. Nakamura, Magnetic ordering of spin systems having fractal dimensions, *Eur. Phys. J. B*, 85 (10), 410-418 (2013). doi:10.11400/eljbe2013-40353-3.
7. N. Nishikawa, S. Sakiyama, S. Yamazoe, Y. Kojima, E. Nishihara, T. Tsujioka, H. Mayama, S. Yokojima, S. Nakamura, K. Uchida, Photoinduced Self-Epitaxial Crystal Growth of a Diarylethene Derivative with Antireflection Moth-Eye and Superhydrophobic Lotus Effects, *Langmuir*, 29 (25), 8164-8169 (2013). doi:10.1021/la4014834.
8. Daisuke Inoue, Arif Md. R. Kabir, Hiroyuki Mayama, Jian Ping Gong, Kazuki Sada and Akira Kakugo, Growth of Ring Shaped Microtubule Assemblies through Stepwise Active Self-Organization, *Soft Matter*, 9 (29), 7061-7068 (2013).
9. N. Nishikawa, H. Kiyohara, S. Sakiyama, S. Yamazoe, H. Mayama, T. Tsujioka, Y. Kojima, S. Yokojima, S. Nakamura, K. Uchida, Photoinduced formation of superhydrophobic surface on which contact angle of a water droplet exceeds 170 deg by reversible topographical changes on a diarylethene microcrystalline surface, *Langmuir*, 2012 Dec. 21; 28(51); 17817-17824.
10. Y. Kawamura, H. Mayama, Y. Nonomura, Edible liquid marbles and capsules covered with liquid crystals, *J. Oleo. Sci.* 2012; 61(3); 477-482.
11. Arif Md. Kabir, S. Wada, D. Inoue, Y. Tamura, T. Kajihara, H. Mayama, K. Sada, A. Kakugo, J. P. Gong, Formation of ring-shaped assembly of microtubes with a narrow size distribution at an air-buffer interface, *Soft Matter* 2012 Sep. 4; 8(42); 10863-10867. Selected as Journal Cover
12. T. Tanaka, H. Mayama, Y. Nonomura, Direct Geometric Observation of an Agar Gel Droplet on a Multipillar Surface, *Chem. Lett.* 2012 Sep. 01; 41(9); 960-961.
13. Y. Nonomura, S. Chida, E. Seino, H. Mayama, Anomalous spreading with Marangoni flow on agar surfaces, *Langmuir* 2012 Feb. 28; 28(8); 3799-3806.
14. Y. Tamura, R. Kawamura, K. Shinkawa, A. Kakugo, Y. Osada, J. Gong and H. Mayama, Dynamic self-organization and polymorphism of MT assembly through active interaction with kinesin, *Soft Matter*, 11, 5654-5659 (2011).
15. N. Nishikawa, A. Uyama, T. Kamitanaka, H. Mayama, Y. Kojima, S. Yokojima, S. Nakamura, K. Tsujii and K. Uchida, Photoinduced Reversible Topographical Changes on Diarylethene Microcrystalline Surfaces with Bio-mimetic Wetting Properties, *Chem. Asian J.*, 6, 2400-2406 (2011).
16. A. Uyama, S. Yamazoe, S. Shigematsu, M. Morimoto, S. Yokojima, H. Mayama, Y. Kojima, S. Nakamura and K. Uchida, Reversible photo-control of surface wettability between hydrophilic and superhydrophobic surfaces on an asymmetric diarylethene solid surface, *Langmuir*, 27, 6395-6400 (2011).

17. H. Mayama and Y. Nonomura, Theoretical Consideration of Wetting on a Cylindrical Pillar Defect: Pinning Energy and Penetrating Phenomena, *Langmuir*, **27**, 3550-3560 (2011).

〔学会発表〕(計 31 件)

1. 眞山博幸, 原雄介: BZ ゲルの力発生に関する理論的考察、日本化学会第 94 春季大会(2014)、名古屋大学(東山キャンパス)、2014 年 3 月 27-30 日
2. 澤口春奈, 川井貴裕, 眞山博幸, 野々村美宗: 超凸凹表面を持つアパタイト/高分子複合材料、日本化学会第 94 春季大会(2014)、名古屋大学(東山キャンパス)、2014 年 3 月 27-30 日
3. 眞山博幸, 千田茂樹, 西岡昭博, 野々村美宗: 平らな表面での非ニュートン液体の濡れ広がりダイナミクス、日本物理学会第 69 回年次大会、東海大学湘南キャンパス、2014 年 3 月 27 - 30 日
4. 山本峰秀, 西川直樹, 眞山博幸, 中村振一郎, 横島智, 内田欣吾: マイクロ構造の変化による濡れ性への影響、日本化学会第 94 春季大会(2014)、名古屋大学(東山キャンパス)、2014 年 3 月 27-30 日
5. 眞山博幸, 原雄介: BZ ゲルの力学的性質に関する理論的考察、第 23 回「非線形反応と協同現象」研究会、北海道大学学術交流会館、2013 年 12 月 7 日
6. 眞山博幸: 液滴の孔への浸透、高分子基礎研究会 2013-2、休暇村(広島県竹原市忠海町)、2013 年 11 月 22 - 24
7. Hiroyuki Mayama and Yusuke Hara: Spatio-temporal change of BZ Gel, Joint Conference on Informatics in Biology, Medicine and Pharmacology, Tower hall Funabori (4-1-1 Funabori, Edogawa-ku, Tokyo), Oct. 28-30, 2013
8. 眞山博幸, 原雄介: 化学振動反応場を内包する高分子ゲルのダイナミクス、日本物理学会 2013 年秋季大会、徳島大学常三島キャンパス、2013 年 9 月 25 - 28 日
9. 眞山博幸, 田中倫哉, 野々村美宗: 液滴の孔への浸透、日本物理学会 2013 年秋季大会、徳島大学常三島キャンパス、2013 年 9 月 25 - 28 日
10. 眞山博幸, 田中倫哉, 野々村美宗: 寒天液滴の浸入角度とエネルギー障壁、第 64 回コロイドおよび界面化学討論会、名古屋工業大学、2013 年 9 月 18 - 20 日
11. 眞山博幸, 原雄介: BZ 反応場を内包する高分子ゲルのダイナミクスの理論的考察、第 64 回コロイドおよび界面化学討論会、名古屋工業大学、2013 年 9 月 18 - 20 日
12. 大山太郎, 眞山博幸, 野々村美宗: 寒天ゲル表面における O/W エマルジョンの濡れダイナミクス、第 64 回コロイドおよび界面化学討論会、名古屋工業大学、2013 年 9 月 18 - 20 日
13. 秋田谷龍男, 眞山博幸, 津村直美, 樫本紀夫, 神戸俊夫, 出村誠, 山口秀明, ジンチェンコ アナトーリ, 村田静昭, 吉川研一: 長鎖 DNA は環境によって異なるモードを示す、第 64 回コロイドおよび界面化学討論会、名古屋工業大学、2013 年 9 月 18 - 20 日
14. 津村直美, 眞山博幸, 樫本紀夫, 神戸俊夫, 出村誠, 山口秀明, ジンチェンコ アナトーリ, 村田静昭, 吉川研一, 秋田谷龍男: DNA 結合タンパク質が誘起する長鎖 DNA の折り畳み、第 64 回コロイドおよび界面化学討論会、名古屋工業大学、2013 年 9 月 18 - 20 日
15. 田中倫哉, 眞山博幸, 野々村美宗: 自由落下による液滴の細孔への浸透ダイナミクス、日本物理学会第 68 回年次大会、広島大学東広島キャンパス、2013 年 3 月 26-29 日
16. 齋藤里奈, 鈴木誠, 眞山博幸, 前野隆司, 野々村美宗: 触覚による水認知プロセスのトライポロジー、日本化学会第 93 春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、2013 年 3 月 22-25 日
17. 内田欣吾, 崎山慎吾, 西川直樹, 山添誠司, 小島優子, 山岡強, 眞山博幸, 横島智, 中村振一郎, 日本化学会第 93 春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、2013 年 3 月 22-25 日
18. 梅本和敏, 大島健太郎, 渡邊俊一, 眞山博幸, 吉川研一: レーザー照射による非平衡場を利用した cm サイズ物体の運動制御、日本物理学会第 68 回年次大会、広島大学東広島キャンパス、2013 年 3 月 26 - 29 日
19. 眞山博幸, 岩城貴史, 馬籠信之, 市川正敏, 吉川研一: レーザーによる非平衡場形成を利用した cm サイズ物体の輸送、日本物理学会 2012 年秋季大会、横浜国立大学、2012 年 9 月 18-21 日
20. 眞山博幸, 田中倫哉, 野々村美宗: 単一孔が開いた基板の濡れの熱力学的状態、日本物理学会 2012 年秋季大会、横浜国立大学、2012 年 9 月 18-21 日
21. 野々村美宗, 情野恵莉, 阿部沙耶, 眞山博幸: フラクタルエラストマー表面の濡れと摩擦、日本物理学会 2012 年秋季大会、横浜国立大学、2012 年 9 月 18-21 日
22. Hiroyuki Mayama, Shigeki Chida, Eri Seino, Tomoya Tanaka, Yoshimune Nonomura: Wetting of rough surface: Thermodynamics and spreading dynamics International Association of Colloid and Interface Scientists, Conference (IACIS 2012), Sendai, May 13-18, 2012.
23. Shigeki Chida, Eri Seino, Hiroyuki Mayama, Yoshimune Nonomura:

Anomalous spreading induced by Marangoni flow, International Association of Colloid and Interface Scientists, Conference (IACIS 2012), Sendai, May 13-18, 2012.

24. Yuki Kawamura, Hiroyuki Mayama, Yoshimune Nonomura: Edible hydrophobic liquid marbles covered by liquid crystals, International Association of Colloid and Interface Scientists, Conference (IACIS 2012), Sendai, May 13-18, 2012.
25. 眞山博幸、田中倫哉、野々村美宗：マルチピラー表面の濡れ、日本物理学会第67年次大会、関西学院大学西宮上ヶ原キャンパス、2012年3月24-27日
26. 田中倫哉、眞山博幸、野々村美宗：マルチピラー上における水滴の三次元観察、日本化学会第92春季大会、2012年3月25-28日
27. 眞山博幸、千田茂希、情野恵莉、野々村美宗：フラクタル寒天ゲルにおける濡れ挙動、第5回分子科学討論会 札幌コンベンションセンター 2011年9月20-23日
28. 眞山博幸、野々村美宗：円柱状欠陥における自由エネルギー変化、第63回コロイドおよび界面化学討論会 京都大学吉田キャンパス 2011年9月7-9日
29. 情野恵莉、千田茂希、眞山博幸、野々村美宗：寒天ゲル表面におけるコロイド分散液の濡れダイナミクス、第63回コロイドおよび界面化学討論会 京都大学吉田キャンパス 2011年9月7-9日
30. 千田茂希、情野恵莉、眞山博幸、野々村美宗：マランゴニ対流によるゲル表面における濡れの促進、第63回コロイドおよび界面化学討論会 京都大学吉田キャンパス 2011年9月7-9日
31. 眞山博幸、野々村美宗：円柱状欠陥の濡れ、ナノ学会第9回大会 北海道大学学術交流会館 2011年6月2-4日

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

http://www.asahikawa-med.ac.jp/dept/ge/chemical/staff_mayama.html

6. 研究組織

(1)研究代表者

眞山 博幸 (MAYAMA, Hiroyuki)

旭川医科大学・医学部・准教授

研究者番号：70360948

(2)研究分担者 なし

()

研究者番号：

(3)連携研究者

野々村 美宗 (NONOMURA, Yoshimune)

山形大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：50451662