

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 26 日現在

機関番号：10107

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26400424

研究課題名(和文) 生物体表面の濡れ：超撥水表面構造と浸み込み現象に関する理論的考察とその実験的評価

研究課題名(英文) Theoretical understanding for wetting phenomena of plants, insects and animals through experiments

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) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では植物、昆虫、動物の濡れ現象を実験と理論の両面から考え、半定量的な議論により現象のメカニズムを理解することを目指した。取り組んだ主要なテーマは、疎水性基板に開けた孔への水滴の浸透条件の解明、ロータス効果のメカニズムの解明、ハスの葉のダブルラフネス構造の物理的意味の解明である。結果として、生物表面の濡れ現象を理解するためには、液滴の表面エネルギーと界面エネルギー、液滴の位置エネルギー、表面構造に起因して液滴にかかっているピン止めエネルギー、液体の粘性に起因するエネルギー散逸、表面構造が作りだすラプラス圧、水滴が表面にぶつかる時に発生する圧力といった因子が重要であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We have tried to understand wetting phenomena on the surfaces of living matter such as plants, insects and animals from the viewpoints of static wetting and dynamic wetting. Actually, we have observed penetration of a water droplet into a hydrophobic cylindrical pore, rolling water droplets on lotus leaf, bouncing phenomena of water droplets on lotus leaf, and so on. To understand these phenomena, we found that several factors are essentially important. The factors are surface energy and interfacial energy of a water droplet, potential energy of a water droplet, pinning energy applied to a water droplet due to surface structure, energy dissipation due to viscosity in a water droplet, Laplace pressure due to surface structures and dynamic pressure generated by the impact of a water against a substrate. The semi-quantitative discussion based on the comparison between these factors allows us to understand the wetting phenomena on the surfaces of plants, insects and animals.

研究分野：ソフトマター物理

キーワード：濡れ現象 超撥水表面 ロータス効果 水滴の跳ね返り 浸透現象

1. 研究開始当初の背景

(1) 環境に配した持続可能な社会を実現するために、世界的なレベルで生物を模倣した機能性材料の研究開発が進展している。典型的な例として、魚類や鳥類の形状や骨格を模倣した自動車や高速列車の設計が挙げられる。有限要素法や流体力学を用いて研究開発が行われている。

(2) 一方、ハスの葉を模倣した超撥水性表面の開発も行われているが、有限要素法やナビエ-ストークス方程式に基づいた流体力学のような基本思想が確立されておらず、また、様々な表面形状に合わせて自由エネルギー計算する必要があり、濡れ現象に関する生物を模倣した材料の研究開発は経験的に行われている。その結果、後述のようにハスの葉表面で観察されるダブルラフネス構造の理由を理解できない状況が続いてきた。超撥水性だけを考えるとシングルラフネス構造で十分であるためである。

2. 研究の目的

ハスの葉の超撥水性によるセルフクリーニング、アメンボの脚先の超撥水等の植物と昆虫の濡れ現象を包括的に理解することを目的とした。

3. 研究の方法

研究の方法としては、共同研究で得られた実験結果を第一に位置づけた。実験結果から一般化した理論を考えるアプローチをとった。理論を考える上で、静的な濡れ現象では自由エネルギーを、動的な濡れ現象では表面構造がつくるラプラス圧と液滴が表面と衝突する際に生じる圧力に注目した。

4. 研究成果

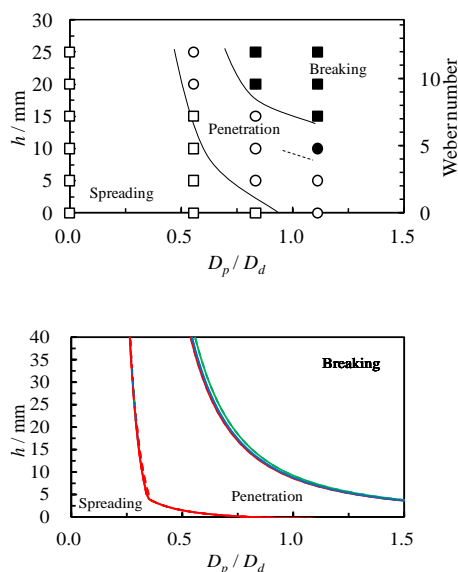


図1：実験結果（上）と理論（下）
縦軸：基板落下の高さ h 、横軸孔の直径 D_p と液滴の直径 D_d の比

本研究では多くの研究成果が得られた。ここでは、その中でも顕著な研究成果を報告する。

(1) 疎水性基板に開けた孔への水滴の浸透挙動（動的濡れ現象）（図1）：まだ定量的に理解されていない昆虫の気門や植物葉の気孔に水滴が浸透する条件と、その時の水滴の挙動を系統的な実験で調べ、理論的に明らかにした。具体的には、実験ではシリコンエラストマーで孔が開いた基板を作製し、孔の上に水滴を載せ、任意の高さから落として、浸透しない・浸透する・浸透して分裂するという、3つのパターンが観察された。その結果を相図にまとめた（図1上）。この結果を理解するために、現象を駆動する因子として液滴の位置エネルギー、抑制する因子として形状変化に伴う表面エネルギーの増大や粘性に起因するエネルギー散逸を考え、実験結果を半定量的に説明することができた。その結果、昆虫の気門や植物葉の気孔に水滴が浸透するためには粘性によるエネルギー散逸を上回る非常に大きなエネルギーが必要であることが確認された。世界的に見ても類似の研究が全くない状況での研究成果である。研究成果は Y. Nonomura, T. Tanaka and H. Mayama, Langmuir 32, 6328-6334 (2016) として論文にまとめた。

(2) 動的濡れ現象におけるハスの葉のダブルラフネス構造の模倣と物理的意味の解明（図2）：超撥水表面を作製するためには2つの戦略がある。第一は表面エネルギーの小さい物質で表面を覆うこと、第二は微細な表面構造で表面を覆うことである。これらの2つの戦略に倣うのであれば、ハスの葉の表面がダブルラフネス構造を形成する必要がないことが長い間指摘されてきた。

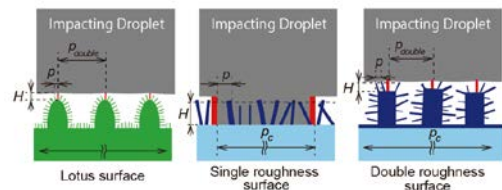


図2：ハスの葉（左）、DAE シングルラフネス（模倣表面）（中央）、DAE ダブルラフネス（模倣表面）（右）が上から落ちてきた水滴と衝突したときに模式図。赤で示した構造は上から落ちてくる水滴に対してほぼ直角に立っているものを示している。

今回、我々は光応答性物質ジアリルエーテン（以下、DAE）を用いてハスの葉を模倣した表面を作製し、静的・動的な超撥水性を確認し、動的な超撥水性に関して理論的にダブルラフネス構造が重要であることを明らかにした。ジアリルエーテンは可視光と紫外線

の照射に応じて分子構造を変え、それに伴って結晶構造を変えるという性質がある。また、結晶の育成温度と育成時間により、オストワルド熟成の程度を制御することができる。その結果、DAEを用いて、微細な針状結晶（直径約1 μm 、長さ約8 μm ）のみ平均間隔数 μm で表面を覆う DAE シングルラフネス表面（図2中央）と、大きい凸凹を形成した後にその表面に微細な針状結晶を育成した DAE ダブルラフネス表面（図2右）を作製した。

実験の結果、DAE シングルラフネス表面の針状結晶はほとんど表面に寝ている状況であったが、DAE ダブルラフネス構造では大きな凸凹が針状結晶を強制的に上を向ける役割を果たしていることがわかった。

実際に数ミリの高さから水滴を落としても DAE シングルラフネス表面では濡れ広がったのに対して、DAE ダブルラフネス表面では高さ10 cmから水滴を落としても水を弾いた。ハスの葉は高さ10 cmから水滴を落としても水を弾いた（図2左）ので、DAE ダブルラフネス表面はハスの葉に近い撥水性を示したことが分かった。

この実験結果を理解するために、動的濡れ現象ととらえ、表面構造がつくりだすラプラス圧と、落下する水滴が表面と衝突したときに発生する圧力を計算して比較した。その結果、微細な針状結晶の特徴的なサイズとダブルラフネス構造の特徴的なサイズが複数のラプラス圧をつくりだし、超撥水性に寄与することが分かった。

ダブルラフネス構造が針状結晶の乱れた生え方をキャンセルして、動的濡れ現象では本質的な役割を果たしている。これがダブルラフネス構造の物理的な意味である。大きなエネルギーを使った微細加工技術で規則的な表面構造を作成することは可能であるが、自然はそのような戦略は採用していない。乱れた構造でも優れた性能を発揮する。ダブルラフネス構造はそのような自然が選択した戦略の1つであると考えられる。本研究により、ハスの葉のダブルラフネス構造の物理的な意味が明らかになった。研究成果は Ryo Nishimura, Kengo Hyodo, Haruna Sawaguchi, Yoshiaki Yamamoto, Yoshimune Nonomura, Hiroyuki Mayama, Satoshi Yokojima, Shinichiro Nakamura and Kingo Uchida, Fractal Surfaces of Molecular Crystals Mimicking Lotus Leaf with Phototunable Double Roughness Structures, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 10299-10303 (2016)として論文にまとめた。

(3) 静的な濡れ現象と動的な濡れ現象の両面からみたロータス効果（図3）：ハスの葉は 150° よりも大きな接触角を示すと同時にわずかに $2\sim 3^\circ$ 傾くだけで水滴が転がる（転落角）。水滴が接触角 150° 以上の接触角を示し、 5° 以下の転落角で転がる現象をロータス効

果という。ロータス効果はよく知られた現象ではあるが、定量的な理解はされていなかった。実験では生きたハスの葉、乾燥させたハスの葉、生きたハスの葉をエタノールに浸漬した後の葉の3種類を用いて接触角と転落角の測定を行うとともに、走査型電子顕微鏡でそれぞれの表面を観察した。生きた葉と乾燥させた葉ではダブルラフネス構造が観測され、 160° 以上の接触角と $2\sim 3^\circ$ の転落角というロータス効果を示したのに対し、エタノール浸漬後の葉はロータス効果を示さなかった。ダブルラフネス構造の微細な構造が除去されており、 120° 程度の接触角を示し、水滴が転がらなかった。

理論的には傾けた斜面上の液滴の位置エネルギーが転がす駆動力になるのに対し、液滴が表面構造に引っかかっているピン止めエネルギーと濡れた表面を引き剥がすための仕事が転がるのを抑制すると考え、各表面の特徴的なサイズを用いて計算した。その結果、ロータス効果を説明することに初めて成功した。研究成果は N. Nishikawa, H. Mayama, Y. Nonomura, N. Fujinaga, S. Yokojima, S. Nakamura, K. Uchida, Theoretical Explanation for the Photoswitchable Superhydrophobicity of Diarylethene Microcrystalline Surfaces, *Langmuir*, **30**(35), 10643-10650 (2014)として論文にまとめた。

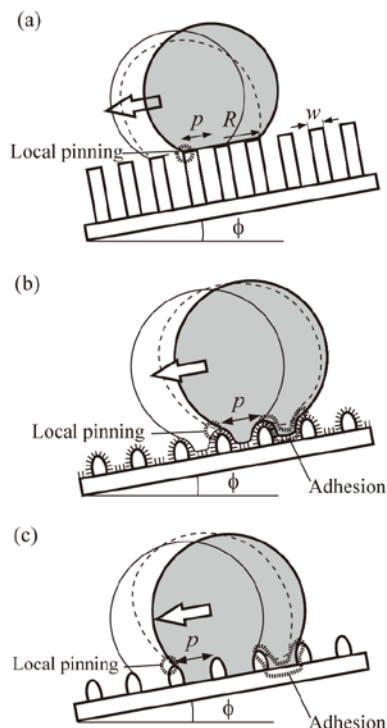


図3 マルチピラー表面上の水滴（上）、ハスのダブルラフネス構造をもつ葉の上を転がる水滴（中央）、ハスのダブルラフネス構造の微細構造を除去した葉の上を転がる水滴（下）。

まとめ

生物の濡れ現象を理解するためには、静的な濡れ現象だけではなく、動的な濡れ現象を理解することが不可欠であることが、本研究の半定量的な議論で明らかとなった。その際の考える尺度は、液滴の表面エネルギーと界面エネルギー、液滴の位置エネルギーによる仕事、表面構造に起因して液滴にかかっているピン止めエネルギー、液体の粘性に起因するエネルギー散逸、表面構造がつくるラプラス圧、水滴が表面にぶつかる時に発生する圧力である。これからの因子に着目することで、表面構造の詳細によらず、現象の理解と現象の設計が可能となる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 11 件)

- ① Yuji Hirai, Hiroyuki Mayama, Yasutaka Matsuo, Masatsugu Shimomura, Uphill Water Transport on a Wettability-Patterned Surface: Experimental and Theoretical Results, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**(18), 15814-15821 (2017). DOI: 10.1021/acsami.7b00906. 査読有
- ② Yuuki Aita, Natsumi Asanuma, Akira Takahashi, Hiroyuki Mayama, Yoshimune Nonomura, Nonlinear friction dynamics on polymer surface under accelerated movement, *AIP ADVANCES* **7**(4), 045005 (2017). DOI:10.1063/1.4979883. 査読有
- ③ Kana Kikegawa, Kyuuichirou Takamatsu, Masaru Kawakami, Hidemitsu Furukawa, Hiroyuki Mayama, Yoshimune Nonomura, Evaluation of 3D printer accuracy in preparing geometric structure, *J. Oleo Sci.* **66**(4), 383-389 (2017). DOI: 10.5650/jss.ess16151. 査読有
- ④ Ryo Nishimura, Kengo Hyodo, Haruna Sawaguchi, Yoshiaki Yamamoto, Yoshimune Nonomura, Hiroyuki Mayama, Satoshi Yokojima, Shinichiro Nakamura and Kingo Uchida, Fractal Surfaces of Molecular Crystals Mimicking Lotus Leaf with Phototunable Double Roughness Structures, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 10299-10303 (2016). DOI: 10.1021/jacs.6b05562. 査読有
- ⑤ Y. Nonomura, T. Tanaka and H. Mayama, *Langmuir* **32**, 6328-6334 (2016). DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b01509. 査読有
- ⑥ Kazuki Takase, Kengo Hyodo, Masakazu Morimoto, Yuko Kojima, Hiroyuki Mayama, Satoshi Yokojima, Shinichiro Nakamura, and Kingo Uchida, Photoinduced reversible

formation of a superhydrophobic surface by crystal growth of diarylethene, *Chem. Comm.* **52**, 6885-6887 (2016). DOI: 10.1039/c6cc01638c. 査読有

- ⑦ M. Yamamoto, N. Nishikawa, H. Mayama, Y. Nonomura, S. Yokojima, S. Nakamura, K. Uchida, Theoretical Explanation of the Lotus Effect: Superhydrophobic Property Changes by Removal of Nanostructures from the Surface of a Lotus Leaf, *Langmuir*, **31** (26), 7355-7363 (2015). doi:10.1021/acs.langmuir.5b00670. 査読有
- ⑧ H. Sawaguchi, H. Nishida, T. Kawai, H. Mayama, Y. Nonomura, Apatite/polymer composite materials with fractal rough surfaces, *Chem. Lett.*, **44**(5), 613-614 (2015). doi:10.1246/cl150005. 査読有
- ⑨ E. Hirose, D. Sakai, T. Shibata, J. Nishii, H. Mayama, A. Miyauchi, J. Nishikawa, Does the tunic nipple array serve to camouflage diurnal salps?, *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom* (March 17, 2015), DOI:10.1017/S00251515000119. 査読有
- ⑩ N. Nishikawa, H. Mayama, Y. Nonomura, N. Fujinaga, S. Yokojima, S. Nakamura, K. Uchida, Theoretical Explanation for the Photoswitchable Superhydrophobicity of Diarylethene Microcrystalline Surfaces, *Langmuir*, **30**(35), 10643-10650 (2014). doi:10.1021/la502565j. 査読有
- ⑪ Eri Seino, Shigeki Chida, Hiroyuki Mayama, Jun-ichi Hotta, Yoshimune Nonomura, Wetting dynamics of colloidal dispersions on agar gel surfaces, *Colloids & Surfaces B*, **122**, 1-6 (2014). doi:10.1016/j.colsufb. 査読有

〔学会発表〕(計 17 件)

- ① 眞山 博幸、会田 悠城、野々村 美宗: 1次相転移としての界面接触現象: 濡れ・接着・摩擦の再考察、日本化学会第 97 春季年会 2017、慶應大学(日吉キャンパス)、2017 年 3 月 16-19 日
- ② 西村 涼、眞山 博幸、野々村 美宗、横島 智、中村 振一郎、内田 欣吾: ジアリルエーテンの光誘起結晶成長を用いてシロアリの翅を模倣した超撥水表面の形成、日本化学会第 97 春季年会 2017、慶應大学(日吉キャンパス)、2017 年 3 月 16-19 日

- 日
- ③ Kazuki Takase, Kana Kawasaki, Masakazu Morimoto, Hiroyuki Mayama, Yuko Kojima, Satohi Yokojima, Shinichiro Nakamura, Kingo Uchida: Photoinduced Reversible Formation of a Superhydrophilic Surface by Crystal Growth of Diarylethenes and the Ligand Effect, 日本化学会第 97 春季年会 2017、慶應大学 (日吉キャンパス)、2017 年 3 月 16-19 日
- ④ 会田 悠城、浅沼 夏海、眞山 博幸、野々村 美宗: 正弦運動下における摩擦現象の非線形ダイナミクス、第 67 回コロイドおよび界面化学討論会、北海道教育大学旭川校、2016 年 6 月 22-24 日
- ⑤ 工藤 綾乃、佐藤 毬嘉、澤口 晴奈、堀田 純一、眞山 博幸、野々村 美宗: フラクタル寒天ゲル表面における接着・破壊現象、第 67 回コロイドおよび界面化学討論会、北海道教育大学旭川校、2016 年 6 月 22-24 日
- ⑥ 眞山 博幸、田中倫哉、野々村 美宗: 撥水性表面にあいた孔への水滴の浸み込み条件(2)、日本物理学会 2016 年秋季大会、金沢大学 (角間キャンパス)、2016 年 9 月 13-16 日
- ⑦ 高瀬一希、森本正和、眞山 博幸、小島優子、横島智、中村振一郎、内田欣吾: 超親水性表面を形成するジアリールエテンの可逆的な光誘起結晶成長、日本化学会第 96 春季年会 2016、同志社大学 (京田辺キャンパス)、2016 年 3 月 24-27 日
- ⑧ 西村涼、眞山 博幸、野々村 美宗、澤口晴奈、小島優子、横島智、中村振一郎、内田欣吾: ダブルラフネス構造を有するジアリールエテン微結晶膜の光形成と撥水性、日本化学会第 96 春季年会 2016、同志社大学 (京田辺キャンパス)、2016 年 3 月 24-27 日
- ⑨ Kana Kawasaki, Hiroyuki Mayama, Tsuyoshi Tsujioka, Satohi YOkojima, Shinichiro Nakamura, Kingo Uchida: Crystal Patterning of Deposited Film of Diarylethene Derivatives Having Crystal Substituents, 日本化学会第 96 春季年会 2016、同志社大学 (京田辺キャンパス)、2016 年 3 月 24-27 日
- ⑩ Y. Nonomura, T. Tanaka, H. Mayama: Penetration Dynamics of a Water Droplet into a Cylindrical Pore, The 15th Conference of the International Association of Colloid and Interface Scientists (IACIS 2015), Convention Center, Rheingoldhalle, Rheinstrasse 66, 55116, Mainz, Germany, May 25-29, 2015
- ⑪ H. Mayama, Y. Nonomura, N. Nishikawa, N. Fujinaga, S. Yokojima, S. Nakamura, K. Uchida: Lotus and Petal Effects: Model Experiments and Theory, The 15th Conference of the International Association of Colloid and Interface Scientists (IACIS 2015), Convention Center, Rheingoldhalle, Rheinstrasse 66, 55116, Mainz, Germany, May 25-29, 2015
- ⑫ Y. Nonomura, Y. Kawamura, H. Mayama: Edible Hydrophobic Liquid Marbles and Capsules Covered with Lipid Crystals, The 15th Conference of the International Association of Colloid and Interface Scientists (IACIS 2015), Convention Center, Rheingoldhalle, Rheinstrasse 66, 55116, Mainz, Germany, May 25-29, 2015
- ⑬ 大山太郎、眞山 博幸、野々村 美宗: パスタ表面における濡れのダイナミクス、日本化学会第 95 春季年会 (2015)、日本大学理工学部 (船橋キャンパス/薬学部)、2015 年 3 月 26-29 日
- ⑭ 眞山 博幸、西川直樹、野々村 美宗、藤永典子、横島智、中村振一郎、内田欣吾: ロータス効果とペタル効果: 超撥水表面における液滴の滑落性、日本物理学会第 70 回年次大会、早稲田大学 (早稲田キャンパス) 2015 年 3 月 21-24 日
- ⑮ 眞山 博幸: 生物模倣表面の濡れの性質の理論的考察とその実験的検証、高分子学会第 63 回高分子討論会、長崎大学、2014 年 9 月 24-26 日
- ⑯ 眞山 博幸: エネルギーの次元から見た濡れ現象の理解、高分子学会第 63 回高分子討論会、長崎大学、2014 年 9 月 24-26 日
- ⑰ 眞山 博幸、田中倫哉、野々村 美宗: 液滴の孔への浸み込み現象に関する研究、第 65 回コロイドおよび界面化学討論会、東京理科大学、2014 年 9 月 3-5 日
- [図書] (計 4 件)
- ① 眞山 博幸、ソフトマター物理からみた昆虫と植物の濡れ現象、月刊雑誌「アグリバイオ」3 月号 (北隆館)、78-80 ページ (2017 年)。
- ② 眞山 博幸、昆虫と植物の濡れ現象: 気門や気孔への水の浸透について、月刊雑誌「昆虫と自然」11 月号 (ニューサイエンス社)、34-35 ページ

(2016年).

- ③ 眞山博幸、昆虫と植物の濡れ現象：
動的な濡れ現象について、月刊雑誌
「昆虫と自然」10月号（ニューサイ
エンス社）、37-38 ページ（2016
年）.
- ④ 眞山博幸、昆虫と植物の濡れ現象：
静的な濡れ現象について、月刊雑誌
「昆虫と自然」9月号（ニューサイ
エンス社）、33-35 ページ（2016年）.

[その他]

ホームページ等

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

(3) 連携研究者

野々村 美宗 (NONOMURA, Yoshimune)
山形大学大学院・理工学部・教授
研究者番号：50451662