

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 24 日現在

機関番号：30118

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25600021

研究課題名(和文)バイオメテックプラストロンの作製と水中における酸素補給デバイスの開発

研究課題名(英文) Fabrications of artificial plastron devices and measurements of their oxygen permeability

研究代表者

平井 悠司 (Hirai, Yuji)

千歳科学技術大学・総合光科学部・講師

研究者番号：30598272

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：昆虫の持つプラストロンに着目し、その構造と酸素補給メカニズムを模倣することで、水中における酸素補給デバイスの作製を目指した。プラストロン模倣材料としては自己組織化により作製可能なハニカム状多孔質膜を利用した。ハニカム状多孔質膜を側面に穴を開けたボトルに張り付け、内部に脱酸素剤を入れて水中でボトル内部の酸素濃度を測定することで、ハニカム状多孔質膜の酸素透過性を評価した。その結果、ハニカム状多孔質膜を介して水中の溶存酸素がボトル内部に遊離してくることが確認され、プラストロン模倣デバイスとして利用可能であることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：Oxygen is an essential resource for action of humans or autonomous underwater vehicles in water. However, it is limited in the present situation because of a capacity of O₂ cylinders. In nature, there are some insects, which utilize superhydrophobic hair structures as physical gills, semipermanently living in water. We focused on this physical gill of the plastron and attempted to prepare artificial plastrons by using self-organized honeycomb-patterned films. In this report, we showed the preparation of artificial plastron and measurements of O₂ permeability in water. As a result, durable honeycomb films made from poly(Bisphenol-A-carbonate), which resists water pressure, were obtained. The polystyrene bottles with 3.5 mm diameter holes were covered by honeycomb films, and O₂ absorber was inserted into the bottles. By measuring inside O₂ concentration, it was suggested that O₂ was transferred from water to bottle inside via the films, and the film acted as artificial plastrons.

研究分野：ナノ・マイクロ科学

キーワード：ナノ表面・界面 生体模倣材料 プラストロン 自己組織化

1. 研究開始当初の背景

海洋開発や海難救助には水中で長時間活動するために酸素が必要である。近年では酸素ポンプなどのアクアラングの開発により、水中での自由な活動が可能となってきているが、その潜水時間は酸素ポンプの容量に依存し、長時間の自由な行動は制限されている。また、近年では海洋や河川における船舶の転覆事故が相次いでおり、酸素ポンプの時間的制約は救助における重要な課題となっている。

一方自然界に目を向けてみると、水中では呼吸できないはずの生物が水中で多くの時間生活をしている。例えば身近な昆虫であるマツモムシは、肺呼吸であるにもかかわらず、その一生のほとんどを水中で過ごしている。これらの昆虫の特徴は、プラストロンと呼ばれる超撥水性の毛の配列を腹部に持っていることである¹。この超撥水性を示すプラストロンは、水中に潜ったときその表面に空気層をトラップする。マツモムシはその空気層に含まれている酸素を利用することで、水中でも呼吸が可能になっている。さらにこのプラストロンは一般的な酸素ポンプと違い、永続的に酸素を取り込む機能を有している。プラストロンに付着している空気層は水と常に接しているため呼吸で出た二酸化炭素は直ぐに水中にとけ込み、空気層の体積は小さくなる。しかしながらこの空気層は超撥水性の毛で支えられているため潰れることができず、一方で水中の溶存酸素が酸素分圧により空気層に遊離してくる(図1)。この現象を利用することで、マツモムシなどは水中で長時間酸素を得ることができるシステムを進化の過程で獲得している。この物理鰓と呼ばれるプラストロンの構造および機能を模倣することで、水中での酸素補給機能を有するデバイスの開発が可能となる。

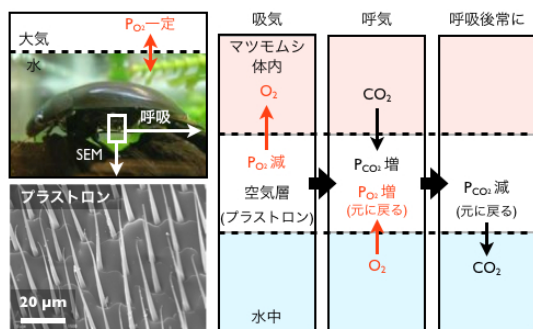


図1 マツモムシの写真とプラストロンの電子顕微鏡像、および空気層内の酸素供給機構の図

2. 研究の目的

本研究の目的は、水中での酸素補給デバイスを開発するために昆虫の持つ超撥水性プラストロンの構造を模倣・作製し、その酸素補給能力を測定することである。

一般的に報告されている超撥水性材料は酸素消費部位との間に貫通孔を作製することが困難であり、またトップダウン型の技術

で作製されていることが多く、今後の持続可能な社会の構築を考えるとエネルギー的にも大きな課題となる。そこで、より昆虫などの微細構造形成技術である自己組織化現象の利用を考えた。特に、自己組織化微細構造としてハニカム状に空孔の配列したハニカム状多孔質膜に着目した²。ハニカム状多孔質膜は、高分子溶液を塗布・製膜する際に結露させることで、水滴を鋳型として膜表面に空孔を有する薄膜として作製することができる。この空孔は作製条件により貫通させることが可能であり、疎水性材料から作製されるため空孔内部への水の侵入は困難であり、さらにエンジニアリングプラスチックを含む、様々な疎水性高分子から作製することが可能である。そこで、自己組織化ハニカム状多孔質膜を利用してプラストロン模倣デバイスを作製、その酸素透過性の測定を行った。

3. 研究の方法

自己組織化ハニカム状多孔質膜を構成する主成分として、エンジニアリングプラスチックである Poly(Bisphenol A carbonate) (図2(a)PC)を両親媒性化合物である Cap(図2(b)Cap)と体積比 10 : 1 で混合し、4.4 mg/ml のクロロホルム溶液を調整、溶液を 20×10 cm のガラス基板に 17 ml 程度塗布し、38 °C、湿度 90%の加湿空気を 51 L/min 吹き付けるこ

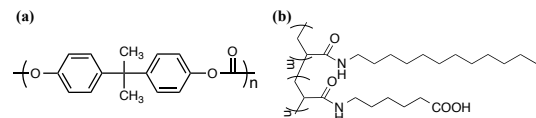


図2 ハニカム状多孔質膜に利用した高分子の構造式。(a) Poly(Bisphenol-A-Carbonate)と(b) Cap

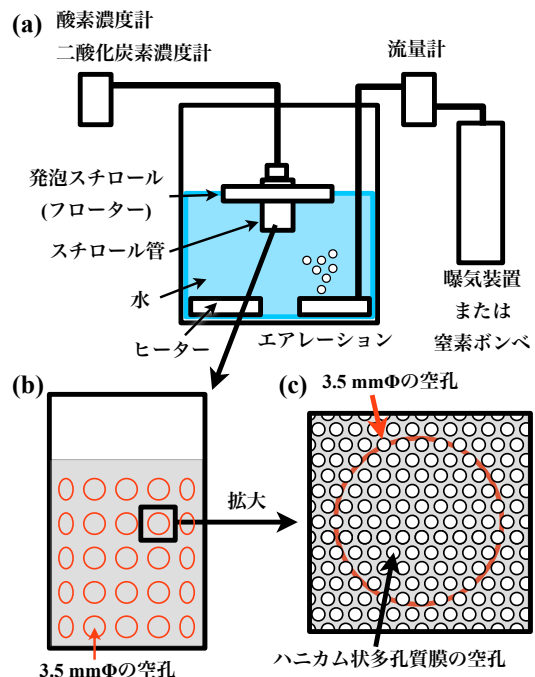


図3 酸素透過性を評価するための実験系概略図。

(a) 全体のイメージ図、(b) スチロール管の拡大イメージ図、(c) スチロール観測面の拡大イメージ図。

とでハニカム状多孔質膜を作製した。作製したハニカム状多孔質膜をガラス基板から剥がしとり、直径 3.5mm の穴を複数あけたスチロール管の側面に接着剤で張付け、プラスチック模倣デバイスを作製した。このとき、スチロール管側面には直径 3.5mm を 36 個(計 346 mm²)、80 個(計 770 mm²)、144 個(計 1385 mm²)空けたものを準備した。

ハニカム状多孔質膜の酸素透過性を評価するために、図 3 に示すような実験系を用意した。スチロール管内部の酸素濃度を減少させつつ二酸化炭素濃度を上昇させるために、酸素を吸収し炭酸ガスを出す脱酸素剤(エージレス® GE タイプ)を入れた。スチロール管内部の酸素と二酸化炭素の濃度の推移を測定するためスチロール管の蓋に酸素濃度計と二酸化炭素濃度計を取り付けた。上記スチロール管を水槽内に浸漬させ、水温はヒーターを用いて 26 °C にした。また、水槽内の溶存酸素を曝気により飽和、あるいは窒素バブリングにより除去した 2 通りの方法で測定を行った。

4. 研究成果

本実験で用いたハニカムフィルムの光学顕微鏡像を図 4(a)に示す。孔径 5.8 μm の空孔がハニカム状に配列している様子が観察できる。またその表面の水滴の接触角を測定したところ、117 度と超撥水性ではないが水滴を弾いていることがわかった(図 4(b))。測定に使用したスチロール管の写真を図 5 に示す。ハニカム状多孔質膜は光を散乱させるため白濁して見え、スチロール管側面を完全に覆っていることがわかる(図 5(b))。このスチロール管を水に浸漬させたところ、水-空気界面で見られる全反射が観察でき、ハニカム状多孔質膜はその内部に空気をトラップしていることが明らかとなった(図 5(c))。また、水に浸漬させても内部に水が侵入しなかったことから、ハニカム状多孔質膜の材質として PC を用いることで十分な耐久性も有していることが確認された。

酸素透過性の測定にはハニカム状多孔質膜を貼付けた上記 3 種のスチロール管の他に、比較として穴の空いていないスチロール管も準備した。スチロール管内部の酸素濃度変化を測定した結果を図 6 に示す。曝気装置により水槽内の溶存酸素を飽和させた系では、スチロール管の側面に空けた穴の総面積が大きいものほど酸素濃度の低下が遅く、最終的に一定の値となった(図 6(a))。このことより昆虫の有するプラスチックと同様に、スチロール管内部にハニカム状多孔質膜の空孔を介して水中から酸素が供給されていることが示唆された。一方で水槽内の溶存酸素を窒素バブリングにより除去した系では、酸素濃度の減少速度に差が見られず、スチロール管内部の酸素濃度は最終的にほぼ 0% になった(図 6(b))。水槽内の溶存酸素の有無による測定結果の違いから、ハニカム状多孔質膜

を介して水中の溶存酸素からスチロール管内部に酸素を供給していることが明らかとなり、酸素補給デバイスの作製に成功した。

以上の結果から、自己組織化ハニカム状多孔質膜をプラスチック模倣材料として利用することで、水中の溶存酸素を酸素消費部位へ取り込むことが可能であり、酸素補給デバイスとして応用可能であることが示唆された。今後は酸素補給能力の計算と膜の最適化を行い、水中で使用される自律式無人潜水機(AUV)に搭載されている燃料電池への酸素供給源などとしての応用を検討する。

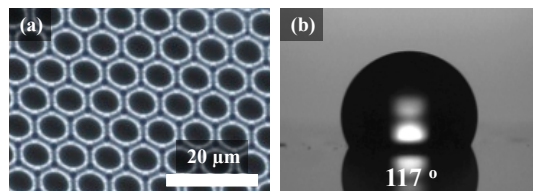


図 4 (a)ハニカム状多孔質膜の光学顕微鏡像と(b)水滴の接触角測定結果

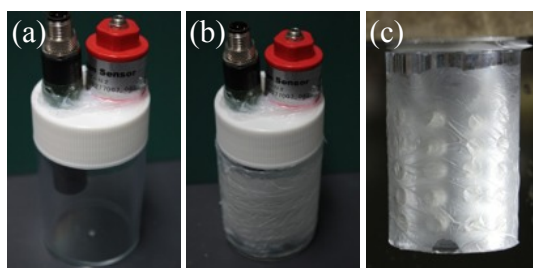


図 5 (a)穴を空けていないスチロール管の写真、(b)直径 3.5 mm の穴を開けた後、ハニカム状多孔質膜を貼付けたスチロール管の写真、(c) 水中におけるスチロール管(b)の写真

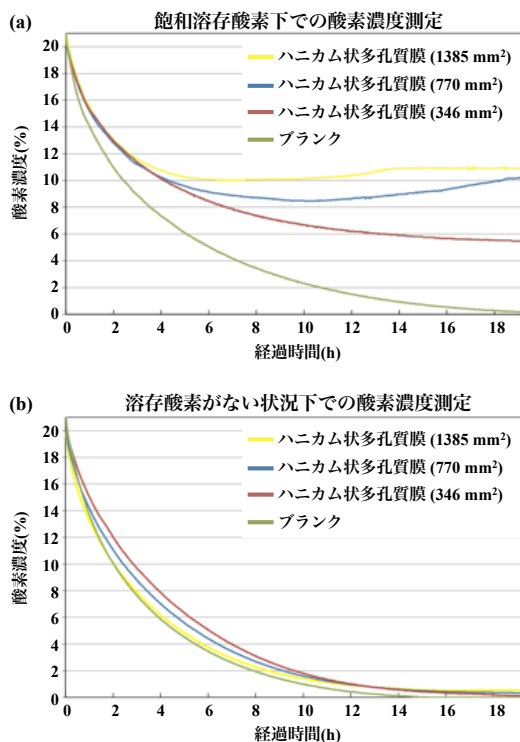


図 6 スチロール管内部の酸素濃度測定結果。(a) 曝気装置により水中の溶存酸素を飽和、(b) 窒素バブリングにより水中の溶存酸素がない状況。

<引用文献>

- ① M. R. Flynn and J. W. M. Bush, *J. Fluid Mech.*, **608**, 2008, 275
- ② H. Yabu, Y. Hirai, M. Shimomura, *Langmuir*, **22**(23), 2006, 9760-9764.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① Yuji Hirai, Naoki Yanagi, and Masatsugu Shimomura, Preparations of the Artificial Plastron Device by Self-Organized Honeycomb-Patterned Films, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, **13**, 2015, 90-92 (査読有り)
DOI: 10.1380/ejssnt.2015.90

[学会発表] (計 4 件)

- ① 柳 直樹、平井 悠司、下村 政嗣、自己組織化を利用して作製した人工プラストロンの酸素透過性測定、第 64 回高分子学会年次大会、2015 年 5 月 29 日、札幌コンベンションセンター(北海道札幌市)
- ② 柳 直樹、平井 悠司、下村 政嗣、多孔質薄膜を用いた人工プラストロンの酸素透過性測定、49th 高分子学会北海道支部冬季研、2015 年 1 月 26 日、北海道大学学術交流会館(北海道札幌市)
- ③ 柳 直樹、平井 悠司、下村 政嗣、多孔質薄膜を用いた人工プラストロンの作製、2014 年度北海道高分子若手研究会、2014 年 8 月 29 日、定山溪ビューホテル(北海道札幌市)
- ④ Naoki Yanagi, Yuji Hirai, Masatsugu Shimomura, Fabrication of artificial plastrons by using self-organization processes, 15th Chitose International Forum, 2014 年 10 月 2 日、千歳科学技術大学(北海道千歳市)

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・総合光科学部・専任講師
研究者番号：30598272

(2)

研究協力者
下村 政嗣 (Shimomura Masatsugu)
千歳科学技術大学・総合光科学部・教授
研究者番号：10136525