

セルロースの集積による リンクリング防汚コーティング

東京理科大学 先進工学部 マテリアル創成工学科 教授 あそう たかあき 麻生 隆彬

自然界の設計図を読み解く材料科学

私たちの身の回りにある材料の機能は、そのバルク物性だけでなく、“表面”のデザインされた微細な構造によって大きく左右されます。ガラスのように滑らかで透明な表面、日中に外でも見やすいスマートフォンの反射防止フィルム、雨粒を瞬時に弾くレインコート——どれも材料内部の成分だけでなく、目には見えないほど小さな表面構造の設計によって成り立っています。驚くべきことに、自然界はこの“微細構造”の設計を巧みに利用してきました。たとえば、ヤモリは足裏にある無数の微細毛によって、壁や天井を歩くことができます。蓮の葉は表面の突起によって水を弾き、“自浄性”と呼ばれるセルフクリーニング機能を備えています。モルフォ蝶の羽は色素ではなくナノスケールの規則的な構造が光を操ることで鮮やかな青色を見せています。【図1】。

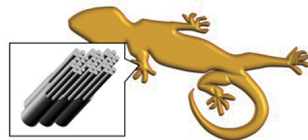
これら自然界の構造がもつ特異な機能を工学的に利用しようとする試みが「生物模倣（バイオミメティック

ス）」です。近年は、材料科学、生命科学、物理学、工学など多様な分野が融合することで、自然の設計原理を応用した新しい材料の開発が加速しています。¹⁾

そのなかで“しわ（リンクル構造）”は、弾性体表面に比較的硬い薄膜が形成して、横方向から圧縮変形することで形成されます。自然界のやわらかな表面、例えば、指先、脳、内臓などの生体組織や植物の表皮などによくみられるリンクル構造は、多くの現象に物理的境界として接していますが、表面積を獲得する以外の役割はほとんどわかっていません。最近、リンクル構造と生体との関係として、いくつかの興味深い研究が報告されています。例えば、しわができた指先は水中での物質のハンドリングが良くなること²⁾や、波状の傷口の方が直線状の傷口より治りが早いこと³⁾などがわかってきています。

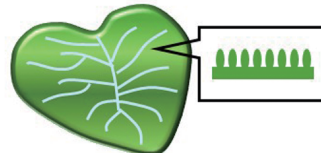
本稿で取り上げる研究は、このバイオミメティクスの理念を軸にしつつ、バイオマス由来のセルロースナノクリスタル（CNCs）と高分子ハイドロゲルを組み合わせ、自然界のような“しわ構造（リンクル構造）”

ヤモリの足の微細毛



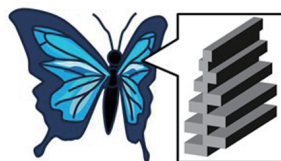
✓ 様々な基板との接着

蓮の葉の凹凸構造



✓ 撥水性・防汚性

モルフォ蝶の鱗粉のひだ



✓ 構造色の発現

【図1】 自然界の表面構造が持つ特異な機能

を人工的に作り出したものです。特に、水中で油を寄せつけない「超撥油性」という高度な機能を、表面の微細構造だけで実現できる点は、持続可能な材料科学として大きな意義をもちます。

バイオマス素材・セルロースナノクリスタル (CNCs) とは何か

CNCs は、植物細胞壁の主要成分であるセルロースを硫酸で部分分解することで得られる、長さ 100~300 nm ほどの棒状のナノ粒子です。原料が植物であるため再生可能で、環境負荷が小さく、近年は持続可能な次世代素材として注目されています。CNCs の特筆すべき特徴は以下の通りです。

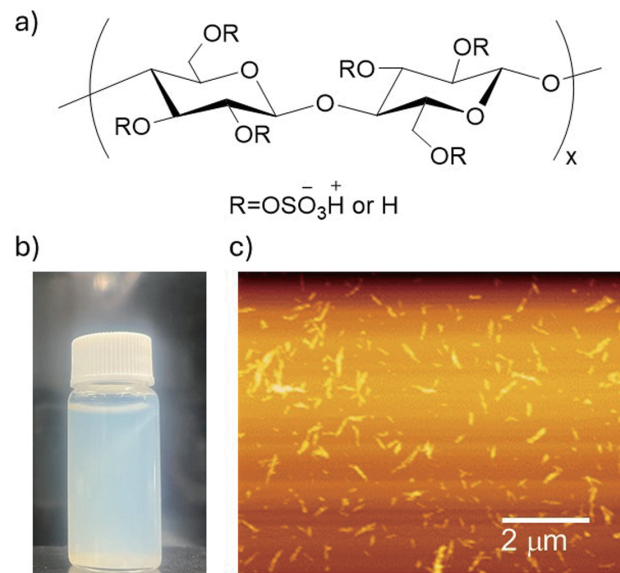
- ・高い結晶性と強度：鋼鉄に匹敵するほどの比強度
 - ・強い負電荷：硫酸基を表面に有するため水分散性が高い
 - ・大きな比表面積：薄膜形成に適し、機能付与が容易
- このような特徴から、紙やフィルムのコーティング、プラスチックやゴムの補強材、化粧品や塗料の分散剤など幅広い産業分野での活用が進んでいます。

“ハイドロゲル” という柔らかい世界

本稿で取り上げる研究で、CNCs と組み合わせる対象であるハイドロゲルは、3次元網目構造をもつ高分子の内部に大量の水が閉じ込められた柔らかい材料です。ゼリーやスライム、ソフトコンタクトレンズなどがハイドロゲルであり、イメージしやすいでしょう



【図3】水を大量に含んだ柔らかい素材であるハイドロゲル。



【図2】セルロースナノクリスタル (CNC) の a)化学構造, b)水分散液の写真, c)原子間力顕微鏡像。

か。プルプルした触感をもち、生体組織と近い弾性率(硬さの指標)を示すため、医療・再生医療分野でも注目されています【図3】。

ハイドロゲルの特徴として、

- ・水を多量に含み、環境応答性に優れる
- ・イオン、分子、ナノ粒子などを出し入れできる
- ・生体との親和性が高い

といった利点がありますが、一方で欠点もあります。それは“柔らかすぎて加工が難しい”という点です。ゴムやエラストマーなどでは、表面を酸化したり金属をスパッタリングしたりすることで硬い薄膜を作り、

その弾性率のミスマッチでしわ構造を形成できます。しかしハイドロゲルではゲル自身が壊れたり、その薄膜が破れたり、そもそも成膜できなかつたりします。柔らかい材料に自然界のような微細構造を作るためには、新しいアプローチが必要でした。

電気泳動が導く“人工のしわ”⁴⁾⁻⁶⁾

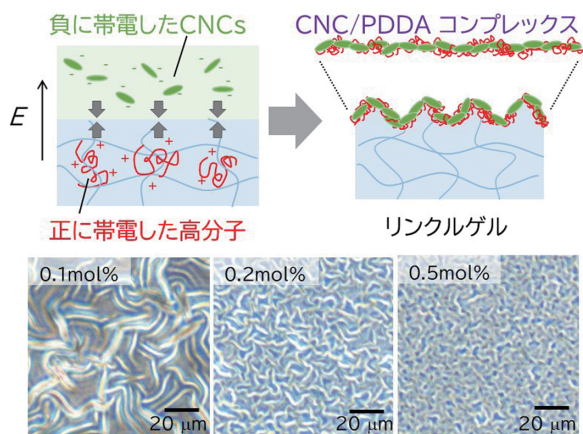
そこで着目したのが、電場を利用した“電気泳動 (electrophoresis)”です。電気泳動は、帯電した分子が電場中を移動する現象です。電気泳動によるアミノ酸の分離などでなじみがあるのではないのでしょうか。今回の研究では、これを材料表面形成のための駆動力として利用しました。

仕組みは以下のようにシンプルです【図4】。

- ・ハイドロゲル内部に正電荷をもつポリマーをあらかじめ分散しておく
- ・ゲル表面に負電荷をもつ CNCs を滴下する
- ・電場を印加すると、CNCs がゲル表面に強く引き寄せられ、薄い膜を形成する
- ・CNC 薄膜はハイドロゲルよりはるかに硬いため、弾性率の差により表面が座屈し“しわ (リンクル構造)”が自発形成される

驚くべきことに、このプロセスはわずか30秒程度の電場印加で完了します。従来法が複雑な装置や工程を必要としたことを考えると、これは非常に簡便で実用的な方法と言えます。また、ハイドロゲルの架橋密度 (硬さ) を変えることで、

- ・柔らかいゲル (架橋度が低い) → 大きな波長のリンクル



【図4】リンクル構造の電気泳動形成法。架橋度が高い (硬い) ゲルほど小さな波長の、低い (柔らかい) ほど大きな波長のリンクル構造が形成する。

クル

- ・硬いゲル (架橋度が高い) → 小さな波長のリンクルと、微細構造のサイズが自在に調整できることも示されました。

“しわ”が生み出す新しい機能⁷⁾

(1) 親水性の向上：水を呼び込む表面へ

リンクルを形成させたゲル表面は、水滴の接触角が低くなり、平坦な表面よりも水がよく広がるようになりました。これは、

- ・CNCs 自体が親水性を持つこと
- ・表面の粗さ (凹凸) が増えることで水の浸透が促進されること (Wenzel 効果)

に由来します。

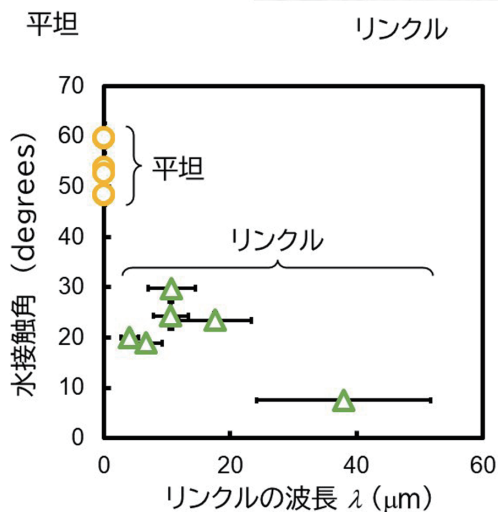
波長の大きいリンクルほど水がより広がりやすく、微細構造が濡れ性を精密に制御できることが示されました【図5】。

(2) 水中で油を弾く“超撥油性”

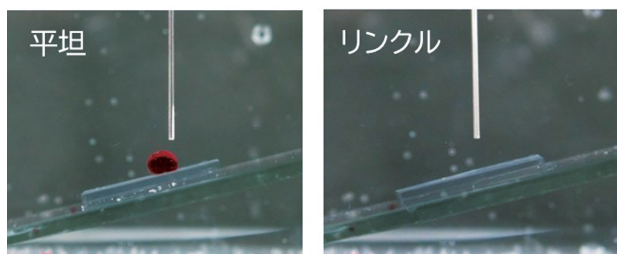
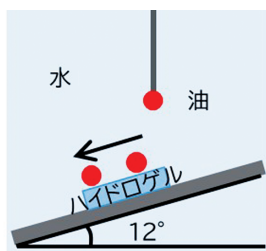
最も興味深い現象は水中での油滴の挙動です【図6】。

- ・平坦なゲル：油がぴったりと張り付く
- ・リンクルゲル：油滴が転がり落ちる

まるで油が“触ることを拒否している”かのような振る舞いです。



【図5】平坦なゲルとリンクルゲルの大気下での水接触角およびリンクル波長と接触角の関係。



【図6】 水中で傾けたハイドロゲル表面に油滴を垂らした時の様子。平坦なゲルは油滴が吸着したのに対して、リンクルゲル上では転がり落ちて吸着しない。

これは“水中超撥油性”と呼ばれ、自然界ではカツムリの殻や魚の鱗が持つ性質として知られています。本研究では、リンクル構造とCNCsの親水性の相乗効果だけでこの機能が発現しました。

防汚性への応用：海洋問題に光を当てる

この超撥油性を応用すれば、海洋で問題となっている“生物汚損”に対抗できる可能性があります。船底や漁網にフジツボや藻類が付着すると、航行効率の低下や漁業被害につながるため、多くの場合は化学薬剤を含む防汚塗料が使用されます。しかし、これらは生態系への影響が懸念され、より安全な代替技術が求められています。

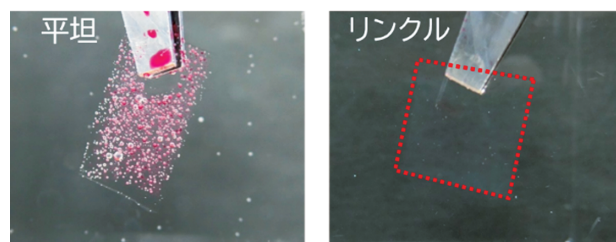
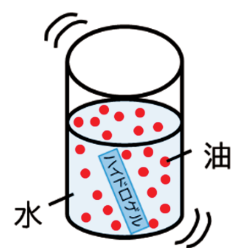
今回のハイドロゲル—CNCリンクル表面は、水と油のエマルジョン中で激しく揺すっても油が付着せず、防汚表面として優れた性能を示しました【図7】。薬剤を使わない、環境調和型の“構造に基づく防汚技術”として期待が高まります。

分野を超えた融合が拓く材料科学の未来

本稿で紹介した研究は、

- ・バイオマス（CNC）
- ・ソフトマテリアル（ハイドロゲル）
- ・電気化学（電気泳動）
- ・界面物理（リンクル形成）

という一見遠い分野が交わることで生まれました。



【図7】 エマルジョンのハイドロゲルを浸漬した後の様子。平坦なゲルには油汚れが大量に吸着するのに対して、リンクルゲルは汚れなかった。

素材としての環境調和性、プロセスとしての省エネルギー、そして機能としての高性能——これらが同時に達成されている点は、持続可能な社会の実現に向けた材料研究の方向性を示しています。医療材料、マイクロ流路、環境浄化、高度表面制御など応用範囲は広く、今後の展開が期待されます。

おわりに：自然の知恵が導く“しわ”

材料の表面に現れた小さなしわ——それは単なる模様ではありません。自然界が長い時間をかけて作り上げてきた微細構造の知恵を、私たちが新しい材料として再構築しました。今回紹介したハイドロゲル表面のリンクル構造は、水を引き寄せ、油を弾き、汚れを防ぐという高度な表面機能を、環境に優しいバイオマス素材で実現しました。実はほかにも、リンクル構造には、柔らかい材料を強固に接着する機能があることも私たちは明らかにしています。自然に学び、分野を超えて知を融合させることで、材料科学は発展を続けています。

参考文献

- 1) 竹本喜一 生物をまねた新素材 講談社（ブルーバックス）1995
- 2) K. Kareklas et al. *Biology Letters* **2013**, 9, 20120999.
- 3) H. Xu et al. *PNAS* **2023**, 120, e2221040120
- 4) T. Asoh et al. *Chem. Commun.* **2019**, 55, 4170–4173
- 5) T. Asoh et al. *Langmuir* **2020**, 36, 1467–1473
- 6) T. Asoh et al. *Macromol. Rapid Commun.* **2022**, 43, 2100848
- 7) T. Asoh et al. *Adv. Mater. Interfaces* **2025**, 12, e00555