

リキッドマーブル工学： アブラムシに学ぶ液体ハンドリング技術

藤井 秀司

1. はじめに

液滴のハンドリング技術は、マイクロ流路、マイクロリアクター、医療分析、摩擦電気発電など、幅広い研究分野で注目されている。表面を固体粒子で覆った液滴はリキッドマーブル(LM)として知られている^{1,2)}。LMは、基板上に濡れ広がらず移動し、崩壊させることで内部液の取り出しが可能であることから、液滴のハンドリング性を向上させる技術として近年注目されている。このようなLMは、人類が作製するより遥か昔から、自然界においてアブラムシが作り出していることが知られている^{3,4)}。

本稿では、アブラムシが作製するLM、およびLM工学に基づく液体のハンドリング技術について紹介する。

2. リキッドマーブルとは

疎水的表面を有する固体粒子が気液界面に吸着することで大気中にて安定化した液滴(Liquid-in-Gas型分散体)は、LMと呼ばれ、通常ミリメートルからセンチメートルサイズの直径を有し、形状は球または扁球である(図1)。LMは、乾燥粒子の粉体上で液滴を転がす、または静電気を利用して粒子を液滴表面に吸着させることで作製できる。LM内部にカプセル化された液体は、安定化剤である固体粒子によって被覆され守られているため、LMが接触する固体基板に濡れ広がらず、転がって移動することができる。また、LMを水面上にのせることも可能であり、外力を加えると滑って移動する。このようにLMは液体のキャリアとし

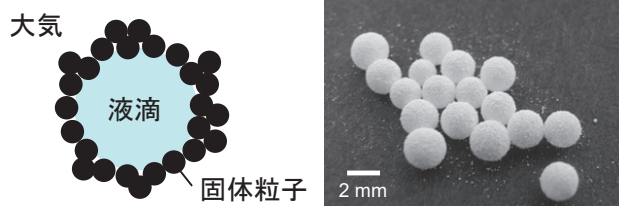


図1 リキッドマーブル

疎水的表面を有する固体粒子(粒子凝集体)が表面に吸着することで大気中にて安定化した液滴

て機能し、作製・取り扱いも容易であるため、物理化学、材料化学の分野において注目を集め、その構造、物性について精力的に研究されている。さらに最近、LMの内部液中で化学反応、血液型診断反応、細胞培養をおこなう研究例が報告され、LMが微小反応容器として機能することが明らかにされた⁵⁾。また、物質運搬キャリアー⁶⁾、センサー⁷⁾、カプセル⁸⁾、粘着剤⁹⁾として利用可能であることが示されたことから、化学工学、分析化学、材料化学等の分野で注目を集め、学際的な研究が活発化している。

3. アブラムシが作製するリキッドマーブル

アブラムシの肛門から分泌される甘い蜜(甘露: honeydew)を食するため、アブラムシの群れにアリが集まることが知られている。甘露は、アブラムシの肛門から球形の液滴として排出される。アリが随伴するアブラムシの場合、排出された甘露はアリによってなめとられていく。一方、アリが全く随伴しないアブラムシの場合、自身が甘露滴を遠くに蹴飛ばしてしまう。甘露は各種糖分、各種アミノ酸を含み栄養に富むため、アブラムシの群れの内に放出してしまうと、甘露の上にすす病が発生し、黒カビが繁殖してしまう。こうした黒カビの繁殖を防ぐために、アリが随伴しないアブラムシは甘露滴をできるだけ遠くに飛ばしていると考えられている。

アブラムシの一部のグループ(ワタムシ亜科やヒラタアブラムシ亜科)は、植物の葉を利用して虫こぶを作製し、その内部で生活することが知られている¹⁰⁾。Eriosoma moriokense



Liquid Marble Engineering: Handling of Liquid Based on Nature Technology
Syuji FUJII

2003年 神戸大学大学院自然科学研究科博士課程修了 博士(工学)

現在 大阪工業大学工学部応用化学科 教授

連絡先: 〒535-8585 大阪市旭区大宮5丁目16番1号

E-mail syuji.fujii@oit.ac.jp

2021年4月27日受理

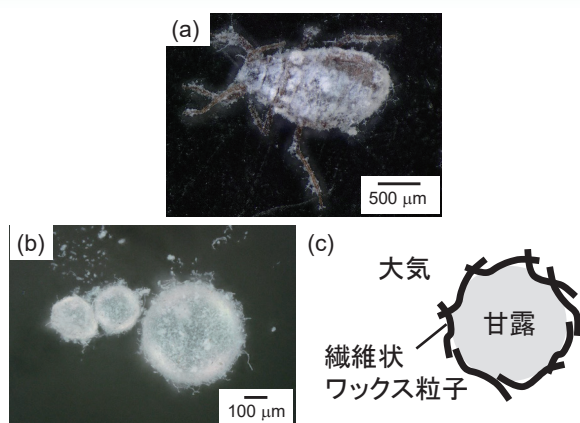


図2 アブラムシとアブラムシが作製したリキッドマーブル⁴⁾
(a) 体表がワックス粒子で覆われた *Eriosoma moriokense*。
Eriosoma moriokense が作製したリキッドマーブルの (b) 実体顕微鏡写真と (c) 模式図 Copyright 2019 ACS.

(図2a)は、ハルニレの葉を巻き込んで虫こぶを作製することが知られている。虫こぶは、アブラムシが天敵から身を隠し、師管液を吸汁する、シェルターおよび食事の場として機能する。虫こぶ内には、アリはほとんど訪問しないため、そのままでは甘露が虫こぶ内部や周辺にあふれかえることになり、そこで生活するアブラムシにとって、甘露の処理は大きな問題である。この問題を解決するため、虫こぶを作るアブラムシは、甘露を内部液とするLMの作製という画期的な発明をおこなった。*Eriosoma moriokense*は、体が白いワックス様の物質(綿毛)に覆われていることが特徴である。アブラムシは、このワックスを甘露滴表面に吸着させることでLMを作製し、甘露を粉体化している。LMの状態である限り、アブラムシの体に甘露がこびりつくことはなく、虫こぶ内の衛生状態は良好で、アブラムシは虫こぶ内を自由に移動することが可能である。*Eriosoma moriokense*が作製するLMの顕微鏡写真から、LMの数平均液滴径は $368 \pm 152 \mu\text{m}$ と測定され、その表面にファイバー状のワックスが吸着している様子が確認された(図2b, c)⁴⁾。こうしたアブラムシのLMは、風などにより生まれる震動によって、虫こぶの隙間から少しずつ落下していく。

4. リキッドマーブル工学に基づく液体ハンドリング技術の開発

これまでにLMの安定化剤として、天然粒子、合成有機粒子、合成無機粒子、合成コンポジット粒子が利用されている。これら粒子の一次粒子径は数十ナノメートルからマイクロメートルサイズであることが多く、ほとんどの場合、粒子は大きさが不均一で不定形な凝集体として液滴表面に吸着している。安定化剤の形状、サイズと、形成されるLMの形状、構造の明確な相関関係の解明は、LMの物性理解および機能化を目指す上で重要であるが、これまで

ほとんど研究例がない状態であった。

4.1 多面体構造を有する液滴

前述の背景を受け、著者らは形状とサイズが明確にデザインされた粒子を安定化剤として用いて、安定化剤のサイズとLMの形状、構造およびその安定性の相関関係について検討を実施した^{11, 12)}。具体的には、形状が六角形の疎水的表面を有するポリエチレンテレフタレートプレートをモデル安定化剤として用いた。ここでプレートの大きさは、ミリメートルサイズ(対角の長さ0.2~2.0 mm, 厚み約40 μm)とし、プレート間に働く引力に比べ、重力の影響が支配的に働き、それら同士の凝集を防ぎ、独立して振る舞う条件を整えた。プレートからなる粉体ベッド上で水滴を転がした結果、プレートが単層で表面に吸着して安定化したLMが作製できた。水滴に対してプレートが非常に小さい場合、従来のLMと同様の球状または扁球状のLMが形成され、LM表面でプレートが規則配列しハニカム構造が形成されている様子が明らかになった。粉体ベッドで不規則な方向に存在するプレートが、水滴表面に吸着するだけで、規則的に配列することを意味しており、規則構造を有する機能性材料の簡便な創出法の提案に繋がると思われる。また、水滴とプレートのサイズ比が1に近づいていくと、水滴表面に吸着したプレートの形状が確認しやすくなり、多面体構造を有する球状または扁球状のLMが形成された。さらにサイズ比が1に近い場合(水滴とプレートのサイズがほとんど等しい場合)、シャープなエッジを有する6面体、5面体、4面体のLMが形成されることが確認できた(図3a)。6面体形状を有するLMについては、ピンセットや指でつまんで持ち上げ、場所を移動させ、さらに積み重ねることが可能であった(図3b)。界面自由エネルギーを駆動力として、プレートが水滴表面に吸着することで、多面体構造が自発的に形成されている点は、省エネルギー型材料創出法開発の観点から、大変興味深い。

4.2 液滴の形状制御

プレートで安定化された多面体構造を有する球状または扁球状のLMを機械的に合一させることで、内部液の漏れなくLMのサイズ・形状制御が可能であることを明らかにした。例えば、2つの扁球状LMを合一させることで、同一液滴の中に凸面と凹面が共存するダンベル型のLMの作製が可能であった。また、多数の球状LMを順次合一させていくことで、線状のLMが作製でき、これまで報告されたLMの中で最も長い1.7 mの長さを有する、アスペクト比810のLMの作製に成功した(図4a)。原理的には、長さに制限はなく、プラトー・レイリー不安定性が発現しない点は興味深い。さらに、線形状のLMに外部応力を印加することで、直線部分と曲線部分を併有するLMの作製が可能であることも明らかになった。この形状制御性を活か

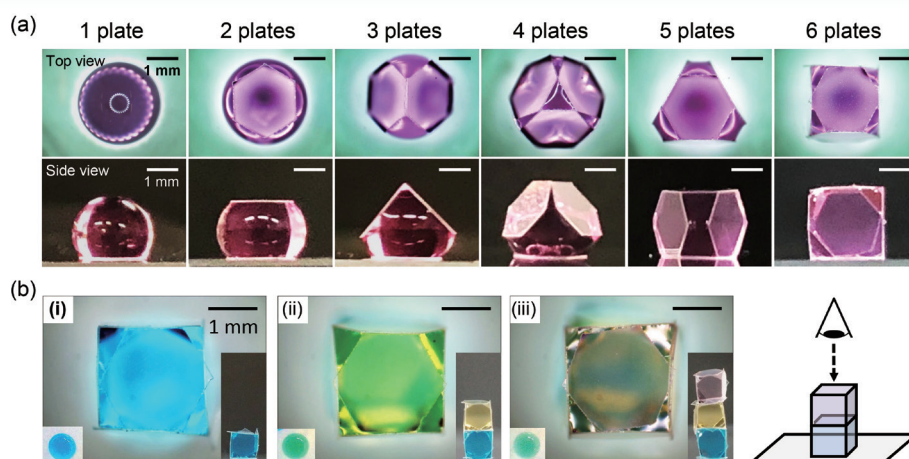


図3 プレートで安定化されたリキッドマーブル¹²⁾

(a) プレートが表面に単層吸着することで安定化された多面体リキッドマーブル (b) 6面体構造を有するリキッドマーブルを積み重ねた様子 Copyright 2020 John Wiley and Sons.

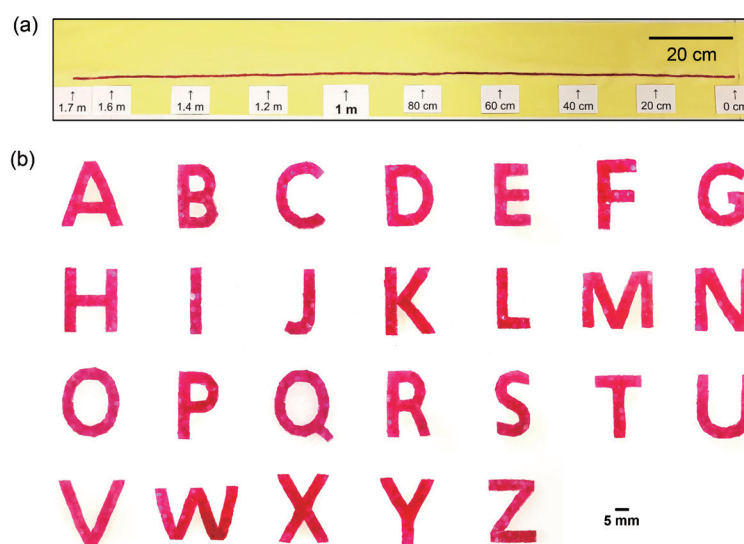


図4 様々な形状を有するリキッドマーブル¹²⁾

(a)線状リキッドマーブル, (b)リキッドマーブルで作製したアルファベット表 Copyright 2020 John Wiley and Sons.

し, LMを使用してアルファベット表の作製が可能になった(図4b)。

このようなLMの形状制御は, 非常に高い吸着エネルギー($10^{11} \sim 10^{13} \text{ kT}$)をもってプレートが気液界面に不可逆吸着していることにより実現していると考えられる。脱着できない状態でプレートが水滴表面に密に吸着すると, 表面は流動性を失い, 固体のような振る舞いを示す, 「界面ジャミング」¹³⁾が起こるためである。

5. おわりに

自然界においてアブラムシが作製するLM, および工学の観点からLMを基盤として開発した液滴ハンドリング技術について解説した。本稿で紹介した, 様々な形状にデザイン可能な水滴の発見は, 液滴の形状, サイズおよび安定

化, さらには運動性, 刺激応答性に関して新たな研究課題を与えるものと考えている。技術遷移のスピードが速い中, 廃れる技術は多いが, 液滴のハンドリングは, いつの時代においても広範な工業分野で常に必要とされる基本技術であり, その応用・利用範囲は極めて広い。また, 開発した技術は, 水・空気・粒子のみを使用する, 環境適応型の機能性材料設計を可能にすると期待できる。

参考文献

- 1) Aussillous, P. and D. Quéré : *Proc. R. Soc.*, **462**, 973-999 (2006)
- 2) Fujii, S. et al. : *Adv. Funct. Mater.*, **26**(40), 7206-7223 (2016)
- 3) Pike, N. et al. : *Proc. R. Soc. Lond. B*, **269**, 1211-1215 (2002)
- 4) Kasahara, M. et al. : *Langmuir*, **35**, 6169-6178 (2019)
- 5) Nguyen, N.-K. et al. : *Processes*, **8**(7), 793 (2020)
- 6) Paven, M. et al. : *Adv. Funct. Mater.*, **26**, 3199-3206 (2016)
- 7) Dupin, D. et al. : *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 5386-5387 (2009)
- 8) Ueno, K. et al. : *Langmuir*, **30**(11), 3051-3059 (2014)
- 9) Fujii, S. et al. : *Mater. Horiz.*, **3**, 47-52 (2016)
- 10) Akimoto, S. : *Insecta Matsumurana*, **27**, 37-106 (1983)
- 11) Geyer, F. et al. : *Adv. Funct. Mater.*, **29**(25), 1808826 (2019)
- 12) Fujiwara, J. et al. : *Adv. Mater. Interfaces*, **7**(24), 2001573 (2020)
- 13) Cui, M. et al. : *Science*, **342**(6157), 460-463 (2013)