

令和元年6月5日現在

機関番号：33803

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14523

研究課題名(和文) 自律走行油滴を利用した環境浄化システムの開発

研究課題名(英文) Development of environmental cleanup system with spontaneous running droplet

研究代表者

南齋 勉 (NANZAI, Ben)

静岡理工科大学・理工学部・准教授

研究者番号：20563349

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：陽イオン界面活性剤を含む水溶液中において、イオン会合反応する溶質を含むニトロベンゼン油滴を滴下すると、自発的に油滴が走行する現象が見られる。油相溶質や溶媒の水相への溶出は、溶質間の反応や油水界面の界面張力に影響すると予想されるが、自発走行油滴の運動性に与える影響は未だ明らかになっていない。本研究では、水相pHを変化させた場合や、水相極性を変化させた際の、油滴の運動性への影響を検討した。その結果、油滴走行は油相溶媒の溶出による界面張力変化ではなく、解離状態の油滴溶質の影響が大きいことが分かってきた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水中に低濃度で存在することから回収や分解が困難な界面活性剤を、基板上に静電吸着させることで濃縮させ、これを油滴が自発走行しながら回収していくことで、さらに効率的に濃縮できる。界面活性剤と天然有機物が混ざった複合廃液を生物処理すれば、易分解性の有機物が優先的に分解され難分解性である界面活性剤は残存することから、選択的に濃縮する手法が必要である。このシステムは溶質濃度の非平衡を利用するため、外力を全く必要としない省エネシステムであり、溶質の回収後は油滴ごと水相から分離するだけで良いため、非常に安価で簡便な手法である。

研究成果の概要(英文)：We observed that nitrobenzene droplet including BTB (bromothymol blue) ran spontaneously on glass substrate in cationic surfactant aqueous solution under basic condition. Dewetting effect and Marangoni convection due to interfacial gradient around droplet were considered as the droplet motion mechanisms. The process of nitrobenzene distribution to the aqueous phase is supposed to affect the variation of interfacial tension around the droplet; however, the effect of solvent distribution on spontaneous running droplet motion is still unclear. We considered the effect of nitrobenzene distribution on the spontaneous droplet motion. The running velocity decreased with increasing ethanol concentration in the aqueous solution. BTB concentration in aqueous solution also decreased with ethanol concentration although that of nitrobenzene was almost constant. The motility of droplet was affected by the distribution of solute rather than that of solvent.

研究分野：環境化学

キーワード：アクティブマター 汚染除去材料 非線形現象

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

界面張力の勾配によって界面に流れが生じる現象は、Marangoni (マランゴニ) 効果と呼ばれ、蒸気機関やエンジンなどの人工の原動機が、化学エネルギーを一旦熱エネルギーに変換してから運動エネルギーを生み出すのに対し、この現象は生体内におけるエネルギー変換と同様に、化学エネルギーを運動エネルギーに直接変換できるという特性を持つ。そのため古くから注目され、機構解明に関する研究は行われてきたが、アプリケーションに向けた研究は乏しい。これまで、マランゴニ効果に起因すると考えられる液滴の自発的な運動現象はいくつか報告されている。その一つにヨウ素 (I_2) とヨウ化カリウム (KI) を含むニトロベンゼン油滴が、陽イオン性の界面活性剤トリメチルステアリルアンモニウム (TSA⁺) 水溶液中で走行する系がある。我々は、油滴を円環(ドーナツ)型の基板上で周回運動させることで走行速度を算出し、油滴のガラス板への接触角が走行速度に影響を与えることを明らかにした。また、水相 pH を調整することで油滴内の溶質が I_2 のみでも運動することを明らかにした。さらに、油滴溶媒の物性や水相溶質のサイズが運動速度に与える影響について明らかにした。これらの結果から運動のメカニズムとして、ガラス表面に吸着した水相溶質 TSA⁺ が油相溶質 (I_3^- や I^-) とイオン会合して界面から脱離することにより界面張力が変化し、その結果、接触角の変化とマランゴニ流が引き起こされ、油滴運動が生じるという機構を確認した。また、この機構により、走行時の油滴が生命体のように非常にユニークで周期的な接触角変化を繰り返す走行現象についても説明できる。

2. 研究の目的

これまでに明らかになった運動機構に基づくと、油滴の基板に対する接触角が大きく、油水二相の溶質間の反応が速やかに進行する系であれば、油滴の自発走行運動が起こると予想でき、自由な系の設計が可能となる。これを踏まえ、本研究は油滴溶媒の多様化と陰イオン界面活性剤を用いた系の作製という 2 点を目的として行った。これまで、もっとも研究報告例が多く、良い運動性を示す油滴系としてヨウ素を含むニトロベンゼンがあるが、今回、油相中の溶質の違いによる走行速度への影響について明らかにするため、種々の溶質のイオン化と、油相/水相への分配から運動機構に基づいて考えた。また、回収対象である水相溶質についても、陽イオン性の界面活性剤 TSA⁺ 以外の報告は乏しい。これは一般的なガラス表面が負に帯電しているため、陽イオン性でなければガラス表面に静電吸着しにくいためである。本研究では、表面が正に帯電したコーティングガラスを用いることで、合成洗剤として一般的な陰イオン界面活性剤である直鎖アルキルベンゼンスルホン酸(LAS)を回収対象とした。

3. 研究の方法

(1) 走行観察実験においては、環状ガラスを設置したシャーレに pH を調整した陽イオン界面活性剤ベンジルジメチルステアリルアンモニウムクロリド(BSAC)水溶液を入れ、ニトロベンゼンの油滴をシャーレと環状ガラスから成る溝に着滴した。ニトロベンゼンの油滴にはあらかじめプロモフェノールブルー(BPB)、プロモクレゾールグリーン(BCG)、プロモクレゾールパープル(BCP)、プロモチモールブルー(BTB)のいずれかを所定濃度になるように溶かして用いた。Web カメラで油滴運動を撮影し、着滴から 1 分間の走行距離、時間、速度を算出した。また、油滴を加えてから 1 分後の水相吸光度を測定し、油滴溶質の水相への溶出濃度を算出した。

(2) 陰イオン界面活性剤を回収対象とするために、表面が正電荷を持つようにコーティングされた 2 種のガラス基板(松浪硝子工業株式会社製)を用いて陰イオン界面活性剤を静電吸着させる。ガラス表面の濡れ性は油滴の接触角に大きく影響し運動性が変化するため、コーティング剤の最適化を行った。油滴溶質としてテトラアルキルアンモニウム塩を用い、油相溶質サイズと油滴運動性の関係について検討した。

4. 研究成果

(1) 油相溶質の水相溶出影響

図 1 に示すような系において、1 mM BSAC を含む各 pH 水相中において着滴から 1 分間の油滴運動性について、水相 pH が油滴運動性に及ぼす影響を検討した。油滴溶液には、BPB、BCG、BCP、BTB の異なる有機化合物を 1 mM 含むニトロベンゼン溶液を用いた。運動機構として、界面活性剤と油滴溶質との会合反応により、油滴周囲の界面張力変化が重要である。 I_2 の系では水相中 OH^- との不均化反応 ($3I_2 + 6OH^- \rightarrow 5I^- + IO_3^- + 3H_2O$) によるイオン化が必要であり、高 pH でのみ運動していたのに対し、有機化合物の系では広い pH 域で運動が確認され、その運動性には pH 依存性が見られた。そこで運動性の支配要因について、油滴溶質との関係に着目した。

水相中に界面活性剤を含む系と、含まない系における油滴溶質の溶出濃度への水相 pH の影響を比較検討した。なお、こ

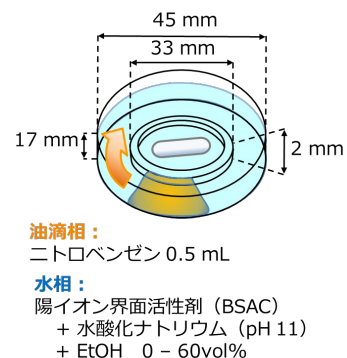


図 1 油滴走行速度の測定系

の溶出濃度とは、着滴から 1 分後の水相中濃度である。水相が高 pH のときに溶出濃度が增大する結果が得られたことから、高 pH 水溶液において油滴溶質は OH 基が解離するため、イオン性が増大し水相との親和性が増したと考えられる。しかし、水相に界面活性剤を含む場合では、油滴溶質が油水界面で界面活性剤に捕捉されるために、水相中に溶けにくくなっていたと考えられる。水相に界面活性剤を含まない時、水相 pH 10.8 以上の pH では溶出濃度が減少しており、また水相 pH 9.3 は各溶質の pKa より高いが、pH 5.2 と比べても溶出濃度に差が見られなかった。

図 2 は油滴溶質の溶出濃度と油滴運動性の関係を示している。油滴の走行速度は着滴から 1 分間の運動性指標であり、油滴溶質の溶出速度と対応している。水相への溶出濃度とともに油滴運動性が增大する傾向が得られたことから、陽イオン界面活性剤 BSAC とのイオン会合性は油滴溶質の種類には依存せず、油滴溶質の水相への溶出が油滴運動に影響をもたらしていると考えられる。ただし、ガラス / 油滴接触角変化をとともなう界面張力変化によって油滴は運動しており、油滴運動によってガラス基板上の界面活性剤が脱離されていることから、油滴溶質の溶出は、ガラス基板上に吸着した界面活性剤との会合反応を促進していると考えられる。また、油滴の走行速度が $20 \sim 25 \text{ mm sec}^{-1}$ に漸近していた。これはガラス基板上に吸着している BSA⁺の物質濃度に対して油滴溶質が過剰に溶出していることにより、イオン間の会合反応速度が一定であったと予測される。水相 pH 12.8 であるとき、着滴から 1 分間では油滴は運動しなかった。油水界面張力の測定により BSAC の酸解離定数が 13 付近であったことから、酸解離定数を超える水相 pH では界面活性剤の解離度が低下し、BSA⁺がガラス基板上に十分吸着しなかったと考えられる。これは上述の結果において水相 pH 11.8 で油滴運動が間欠的になった原因でもであると予測される。なお、BSAC 濃度に対する水相の電気伝導度の測定結果において、変曲点は臨界ミセル濃度 (CMC) を意味し、その値は 0.3 mM であったため、水相 (1 mM BSAC 水溶液) には BSAC のミセルが安定して存在し、油水界面に十分な BSA⁺が供給されていると考えられる。

※ 着滴から 1 分間の油滴速度

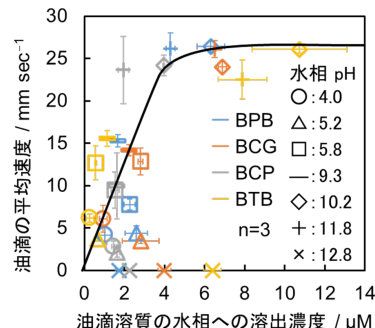


図 2 油滴溶質の溶出濃度と油滴走行速度の関係 (n=3)

(2) 陰イオン界面活性剤の濃縮回収系の検討

MAS コートガラス上では条件によって油滴の運動が見られたが、APS コートガラス上では運動は確認されなかった。APS, MAS は共にガラス表面にアミノ基による正電荷が付与されているが、MAS コートガラス表面上は APS コートガラスに比べアミノ基が高密度に結合し陽イオン性が強まり、より親水性が高くなっている。MAS の系において、水相の HCl 濃度、油相の溶質濃度をそれぞれ変化させ油滴の運動性を観察した。水相中ではガラス表面に界面活性剤が吸着しており、ガラス表面とそこに滴下された油滴との間に界面活性剤が吸着することで油滴がガラス表面に濡れる。油滴とガラス表面との間の界面活性剤は油相溶質とイオン会合することで界面活性性を失い、その高い疎水性によって油滴内に取り込まれガラス表面から脱離する。この界面活性剤の吸着と脱離が繰り返されることで油滴周囲の界面張力が変化し、油滴が走行する。油相溶質である TOAB の濃度が同じ場合、水相中の HCl 濃度が大きい方が油滴の運動性が増した。

これは、水相中の HCl 濃度が大きくなり水相の酸性度が高くなるほどガラス表面の電荷密度が大きくなり、このガラス表面に界面活性剤である SDBS が吸着しやすくなることで SDBS と TOAB の反応が促進されるためと考えられる。しかし同一の HCl 濃度、例えば HCl 100 mM のとき TOAB 濃度 10 mM 以下と 260 mM 以上では油滴が運動せず、油滴が運動性を示す溶質濃度の最適な範囲が存在することがわかった。界面活性剤がガラス表面上へ吸着する過程がガラス表面から脱離する過程よりも十分に速い場合、あるいはその逆の場合は油滴の走行が起らない。つまり、TOAB 濃度が低い場合は吸着過程が、高い場合は脱離過程がそれぞれ卓越する。また、油滴が自発的に走行した系ではいずれも油滴周囲にマランゴニ流が生じることが目視で確認された。すなわち油滴の自発的走行の推進力は、ガラス表面における界面活性剤の吸着と脱離が繰り返され油滴周囲の界面張力の差が大きくなり、マランゴニ流が生じることで起こると考えられる。この運動機構について検証するため、各濃度の HCl 水溶液における接触角を測定した。HCl 濃度 10 mM のとき油滴の接触角が最も大きく、それ以外の濃度では低かった。これは HCl 10 mM のときに運動性が高い傾向と一致する。油相溶質が TOAB の場合は HCl 濃度の増大とともに接触角は増大し、これについても運動性の結果と一致する。このことから運動発生には界面活性剤と油相溶質の反応によって油滴の接触角が増大することが重要で

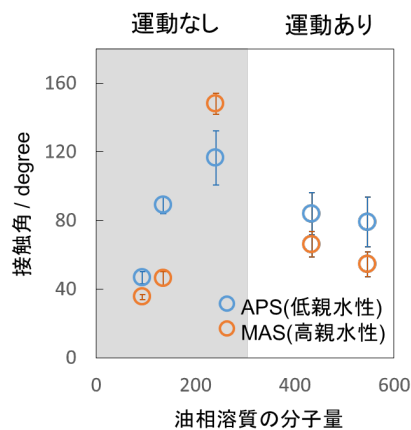


図 3 油相溶質の分子量と接触角の関係 (n=10)

あることが示された。さらに、APS コートガラスでは油滴の接触角は HCl 濃度による大きな違いは見られず、運動が確認されなかったことを説明できる。

疎水的イオン会合の場合、イオン半径の大きいイオン間ほど会合しやすいことから、油滴溶質の分子量によって油滴の運動性が変化すると予想した。図 3 に油相溶質の分子量と油滴の接触角との関係を示した。MAS、APS どちらのガラス基板においても油滴の接触角が溶質の分子量に対して極大値を持つように見える。また、低分子量 (アニリン、N,N-ジメチルベンジルアミン、DEHA) では接触角の測定中に油滴の運動が見られないのに対し、高分子量 (THAB、TOAB) では油滴が運動した。これは、THAB と TOAB については前項に示したように、接触角が高い状態と低い状態を推移して運動しやすい条件になっていることが考えられる。このことから、分子量の大きい溶質ほど SDBS とイオン会合しやすく、SDBS の脱離が促進されることで接触角が大きくなり、油滴運動が引き起こされると考えられる。しかし、油滴のガラス基板に対する接触角が大きい方が油滴の運動性も大きくなるわけでは必ずしもないことが示された。

引用文献

N. Magome, K. Yoshikawa, Nonlinear Oscillation and Ameba-like Motion in an Oil/Water System, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 19102.

Y. Sumino, N. Magome, T. Hamada, K. Yoshikawa, Self-running droplet: emergence of regular motion from nonequilibrium noise, *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005) 068301.

Y. Sumino, H. Kitahata, K. Yoshikawa, Chemosensitive running droplet, *Phys. Rev. E* 72 (2005) 041603.

C. Song, K. Kim, K. Lee, H.K. Pak, Thermochemical control of oil droplet motion on a solid substrate, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 084102.

S. Matsushita, S. Tanaka, K. Yoshida, K. Kobayashi, Y. Tsuruki, Y. Shibuya, T. Isobe, A. Nakajima, Activation of the spontaneous motion of a nitrobenzene droplet by chlorobenzene blending, *Colloid Surface A* 395 (2012) 233.

B. Nanzai, M. Yamauchi, Y. Okawa, K. Wakimoto, M. Igawa, Effect of chemical reaction causing contact angle variation, on the spontaneous motion of an I₂-containing nitrobenzene droplet, *Colloid Surface A* 443 (2014) 560.

B. Nanzai, R. Ishikawa, M. Igawa. Spontaneous Motion of o-Toluidine Droplets: Repetitive Motion of Running and Squashing, *Chem. Lett.* 41 (2012) 609.

B. Nanzai, M. Kato, M. Igawa, "Spontaneous motion of various oil droplets in aqueous solution of trimethyl alkyl ammonium with different carbon chain lengths" *Colloids Surf. A* 2016, 504, 154-160.

5 . 主な発表論文等

[学会発表](計 3 件)

B. Nanzai "Physicochemical approach for reaction in spontaneous running droplet on glass substrate" The Active Matter Workshop 2019, Jan. 11-12, 2019.

南齋 勉, 重本 彩「界面活性剤水溶液中における油滴の自発走行現象に対する溶質分配の影響」第 69 回コロイドおよび界面化学討論会 P206 (2018 年 9 月 筑波大学)

南齋 勉, 重本 彩「界面活性剤水溶液中における油滴の自発走行現象に及ぼす油相溶出の影響」日本化学会第 98 回春季年会 1G1-01 (2018 年 3 月 日本大学)

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：井川 学

ローマ字氏名：IGAWA Manabu

所属研究機関名：神奈川大学

部局名：工学部物質生命化学科

職名：教授

研究者番号 (8 桁)：70120962

(2)研究協力者

研究協力者氏名：笠井啓伍, 重本彩

ローマ字氏名：KASAI Keigo, SHIGEMOTO Aya