

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620105

研究課題名(和文)自律型液滴マイクロ分析システムの創成

研究課題名(英文)Micrometer-sized Analytical System Using Self-Propelled Droplets

研究代表者

豊田 太郎 (Toyota, Taro)

東京大学・総合文化研究科・准教授

研究者番号：80422377

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)：本研究は、電源フリーの液滴マイクロ分析システムを目指し、自己駆動する油滴を利用した自律型液滴マイクロ分析システムの創成を目的としている。本誌システムの作動原理を確証できれば、生体/環境モニタリングを指向した電源不要のポータブルマイクロ分析システムの要素技術につながることを期待される。ベンズアルデヒド誘導体の油滴を界面活性剤水溶液で満たしたマイクロ流路に導入したところ、1時間程度も油滴の自己駆動現象を観測することができ、界面活性剤の濃度勾配や界面活性剤の化学反応に応じて油滴の駆動方向が変化することを見出した。

研究成果の概要(英文)：The future plan of this study is construction of highly portable microfluidic analytical system. For this goal, we have aimed at using self-propelled oil droplets in the system. When this analytical device is constructed with full comprehension about the mechanism of the self-propelled motion, it is worthwhile for the application of highly portable analytical device with less (or almost zero) external electric power. We found that the derivatives of water-insoluble benzaldehyde formed micrometer-sized oil droplets in a cationic surfactant solution which filled with a microfluidic chip and it exhibited self-propelled motion over 1 h. Moreover, the oil droplets had a potential to response to a gradient of the cationic surfactant concentration or chemical conversion of reactive surfactants.

研究分野：コロイド・界面化学

キーワード：エマルション マイクロ流路デバイス 自己駆動

1. 研究開始当初の背景

マイクロ分析システムの研究開発は、使用する試薬容量の極小化や装置の小型化に貢献するだけでなく、界面特有の化学反応を誘起したり、並列的な流路により短時間に大量の分析操作を可能にするため、世界中で盛行している。中でも、生体や環境モニタリングを指向した電源フリーのマイクロ分析システムが望まれている。近年、自発的に送液されるマイクロ分析システムが提案されるようになっており、同志社大の吉川らは1980年代より水-油-空気（もしくは固体界面）の三相界面を利用した油滴の自己駆動を報告している。しかし、自己駆動する過程が自発的であるために、自己駆動しながら融合させたり分裂させてマイクロ分析システムに適用する制御技術は未発達である。また、キネシンやダイニンといった生体分子モーターを用いたマイクロ分析システムも提案されている（京大、横川ら）が、作動条件が生体分子モーターの至適条件に制約されてしまい、生体分子モーターが駆動できないような分析対象物には適さない。

2. 研究の目的

近年我々は、三相界面を足場にせずとも、界面活性剤分子の化学反応によって分散液中を自己駆動する油滴を発見し、自己駆動の持続時間、油滴の分裂や融合について検討を行ってきた。4-ヘプチルオキシベンズアルデヒドの直径10~200 μm の油滴は、反応活性な界面活性剤分子の水溶液中に分散されると、約10 $\mu\text{m}/\text{s}$ の速度で駆動する。そこで、この自己駆動油滴を用いた自律的な液滴マイクロ分析システムを着想した。以上から、本研究の目的は、自己駆動油滴を用いた自律型液滴マイクロ分析システムの創成とした。

3. 研究の方法

(1) 光造形法で構築した射出器による均一粒径油滴の作製

まず初めに、4-ヘプチルオキシベンズアルデヒドの油滴をヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド（界面活性剤）で満たしたマイクロ流路に導入したところ、油滴の自己駆動（5 $\mu\text{m}/\text{s}$ 以上の速度で運動する状態）が1時間以上観測されたが、その速度を界面活性剤濃度で制御することはできなかった（図1）。これの理由は油滴の懸濁液の作製過程で機械的振動の加え方であることがわかり、新たに光造形法で構築された射出器を利用して油滴を作製することとした。

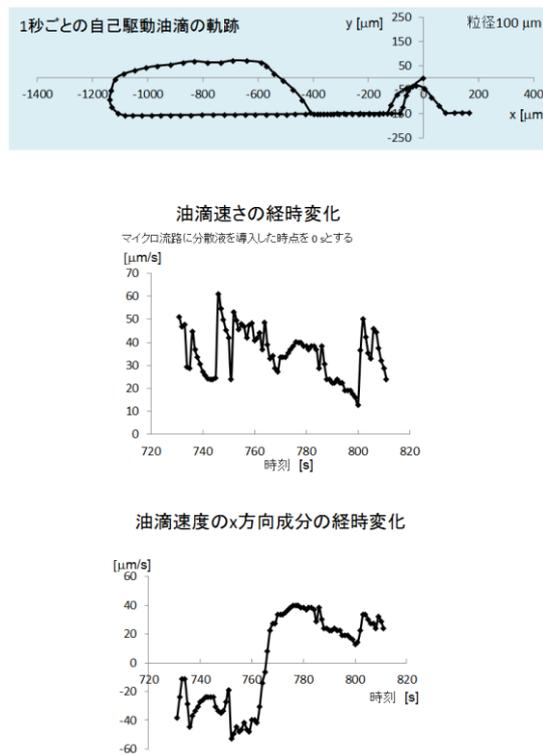


図1 マイクロ流路内での油滴の自己駆動の様子。

(2) カーボネート結合を有する界面活性剤分子による自己駆動油滴の運動制御

次に、マイクロ流路デバイス中での油滴の駆動方向を制御するために、界面活性剤濃度勾配を設定することができる開放型マイクロチャネルを作製した。これにより、4-ヘプチルオキシベンズアルデヒドの油滴は界面活性剤濃度の高い側へ駆動することがわかった（図2）。しかし、界面活性剤濃度勾配は、段階的に油滴の駆動方向を制御することが困難であるため、反応活性型界面活性剤を新たに設計・合成し、その反応をトリガーとする駆動方向の制御を試みた。

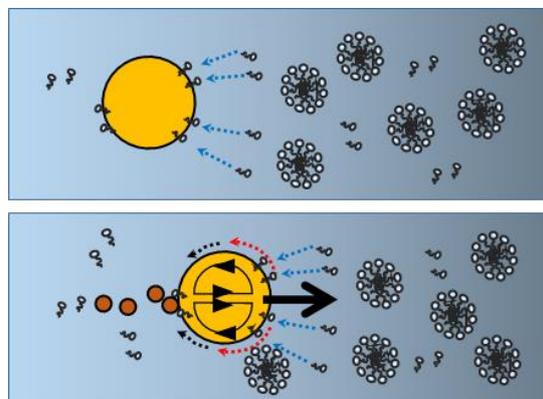


図2 駆動する油滴の模式図

4. 研究成果

(1) 光造形法で構築した射出器による均一粒径油滴の作製

2つの交じり合わない液体を同心円状に射出するデバイス Asymmetric Flow Focus Device (AFFD) で、オリフィスを $250\ \mu\text{m}$ と設定したものを光造形法で構築した (図3)。この中央の軸に4-ヘプチルオキシベンズアルデヒドを、その周囲に鞘状にヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド水溶液を射出し、オリフィスでのせん断応力で油滴を作製した。すると、低頻度ながら、 $200\sim 210\ \mu\text{m}$ の粒径で CV 5% という高い単分散性の油滴を形成できた。

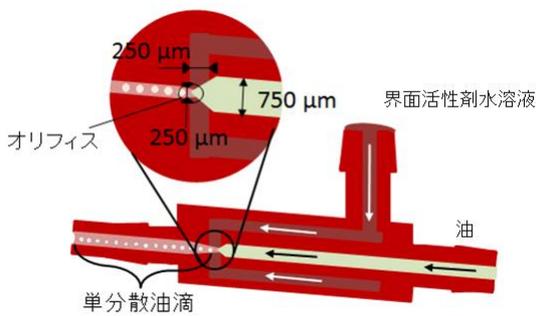


図3 AFFDの模式図

この油滴を回収して、濃度の異なるヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド水溶液に添加して顕微鏡で観察したところ、界面活性剤濃度と油滴の駆動速度に正の相関がみられた (図4)。これにより、油滴の駆動メカニズムが、界面活性剤が油滴界面に不均一に吸着すると生起するマランゴニ流とその移流とする理論モデルを実験的に支持することができた (図5)。

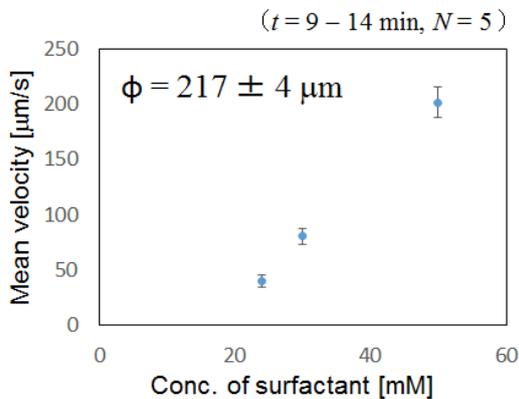
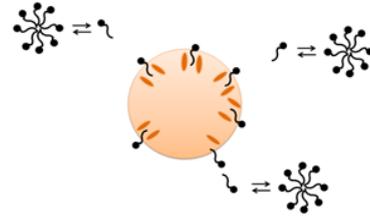
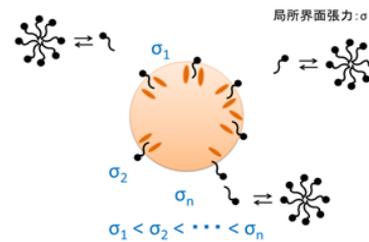


図4 界面活性剤濃度と油滴の平均速度との相関。

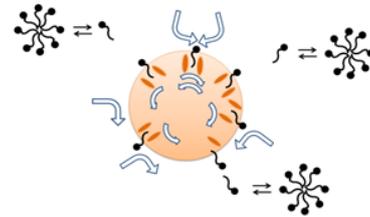
① 界面活性剤分子の吸着 油分子との複合体形成



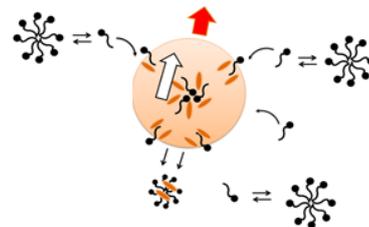
② 局所界面張力の勾配の発生



③ 勾配緩和のランダムな流れの誘起



④ 引き込みによる対流形成と駆動, 余剰分の外部への放出



⑤ 質量流束のつり合いによる 駆動状態の保持

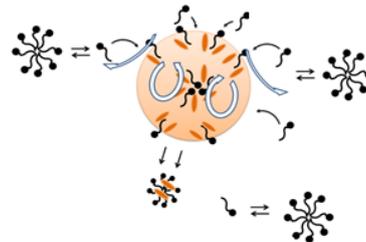


図5 駆動メカニズムの模式図

(2) カーボネート結合を有する界面活性剤分子による自己駆動油滴の運動制御

カーボネート結合を有する界面活性剤分子は、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミドと同じく、親水基をカチオン型として、二親水基二鎖型両親媒性分子（ジェミニ型界面活性剤）として新たに設計・合成した。この分子は塩基存在下で加水分解し、一親水基一鎖型両親媒性分子を与える（図6）。

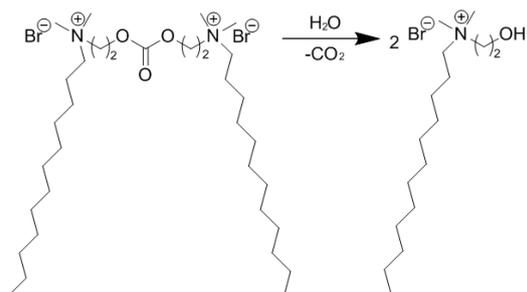


図6 ジェミニ型界面活性剤の構造式と化学反応式。

この生成物の界面活性能を、水溶液の平衡表面張力および動的界面張力で評価したところ、ジェミニ型界面活性剤のものより吸着自由エネルギー変化は小さく、吸着速度は高いことがわかった。そこで、ジェミニ型界面活性剤水溶液の水酸化ナトリウム存在下での加水分解を利用して油滴を駆動させたところ（図7）、油滴の駆動状態は長寿命化し、また水酸化ナトリウム濃度勾配によって油滴の駆動方向が制御されることを見出した。この観測結果は、自己駆動する油滴に化学走性の機能を付与できたことを意味しており、マイクロ分析システムの構築にあたって重要な制御機構を構築できたと言える。

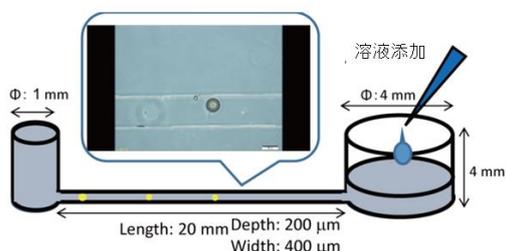


図7 実験の模式図

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 1 件）

- ① Shingo Miura, Taisuke Banno, Taishi Tonooka, Toshihisa Osaki, Shoji Takeuchi, Taro Toyota, pH-Induced Motion Control of Self-Propelled Oil Droplets Using a Hydrolyzable Gemini Cationic Surfactant, *Langmuir*, 30, 7977-7985 (2014). (査読有)

〔学会発表〕（計 3 件）

- ① Taisuke Banno, Shingo Miura, Taro Toyota, Autonomous Motion of Oil-in-Water Droplets in Solution of Biodegradable Cationic Surfactants, 1st Asian Conference on Oleo Science, Royton Sapporo Hotel (北海道, 札幌市), 2014年9月8日.

- ② 豊田太郎, 伴野太祐, 水中を駆動する細胞サイズの分子集合体の運動モード, 第64回コロイドおよび界面化学討論会, 名古屋工業大学 (愛知県, 名古屋市), 2013年9月18日.

- ③ 三浦真吾, 伴野太祐, 豊田太郎, カチオン界面活性剤水溶液中で駆動する油滴の運動制御, 第64回コロイドおよび界面化学討論会, 名古屋工業大学 (愛知県, 名古屋市), 2013年9月18日.

〔図書〕（計 1 件）

- ① 豊田太郎, 伴野太祐, 技術情報協会, エマルジョンの特性評価と新製品開発・品質管理への応用, 2014, 195.

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/toyota_lab/

6. 研究組織

(1) 研究代表者

豊田 太郎 (TOYOTA, Taro)

東京大学・大学院総合文化研究科

・准教授

研究者番号： 80422377