

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25790033

研究課題名(和文) 自己駆動しながら変形する油滴の新奇ダイナミクスの創成と環境応答性輸送担体への応用

研究課題名(英文) Construction of novel molecular system which self-propelled oil droplets exhibit the unique dynamics

研究代表者

伴野 太祐 (Banno, Taisuke)

東京大学・総合文化研究科・助教

研究者番号：70613909

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：非平衡系における分子集合体の新奇ダイナミクスとして、界面活性剤水溶液中をマイクロメートルサイズの油滴が自己駆動する現象が注目されている。本研究では、化学反応による油滴の運動制御を試みることで、これの新たな環境応答性の輸送体としての応用を図った。具体的には、一方向に駆動する油滴、自己駆動しながら分裂する油滴、変形しながら自己駆動する油滴および自己駆動を開始する油滴の構築を目指した。これらの現象は、いずれも化学反応と協同した油滴界面あるいは内部の状態変化によるものと考察され、非平衡系のダイナミクスとしてたいへん興味深い。

研究成果の概要(英文)：The self-propelled motion of micrometer-sized oil droplets in non-equilibrium systems has attracted considerable attention as a primitive type of inanimate chemical machinery. Here, with the aim of controlling the oil droplet movements, we have constructed novel molecular system which the chemical conversion of oil or surfactant components induces the unique dynamics of self-propelled oil droplets, such as directional motion, division, deformation, and start motion, in a cationic surfactant solution.

研究分野：ナノ・マイクロ科学

キーワード：自己駆動油滴 エマルション 界面活性剤 脱水縮合 加水分解 非平衡系 マイクロ流体デバイス

### 1. 研究開始当初の背景

最近、ナノテクノロジーをもとに、ナノ構造にダイナミズムを与える数々の技術が開発されている。これらを統合し、分子レベルでの設計原理に基づいて自己集合した分子システムによって望みの動的挙動を実現しようとするボトムアップ的な研究は、現行のものづくりの考え方や開発方針を大きく転換させる、想像もできないほどのインパクトをもたらすものと期待される。

このような分子システムの一つとして、水、油、界面活性剤の3成分系において、マイクロメートルサイズの球形の油滴が界面活性剤溶液中を自ら泳ぐ現象（自己駆動現象）が注目されている。これの原動力としては、油滴界面でのマランゴニ効果（油滴界面での界面張力勾配により生じる界面活性剤分子の流れ）と、それに伴う油滴内部の分子群の流れによるものと推定されている（図1）。本現象は、電場や磁場などの外力を必要としない、省エネルギー型輸送システムとしても注目を集めているものの、油滴界面に界面張力勾配が生じる理由については推測の域を出ておらず、また、界面活性剤および油分子の動的な挙動や分子変換がマイクロメートルスケールの油滴ダイナミクスに与える影響は系統的に調べられていない。さらに、自己駆動する油滴の運動様式、方向や時間を制御するまでに至っていない点で、これを輸送システムとして利用する上では課題が残っている。

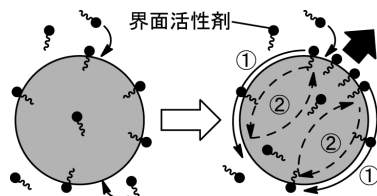


図1 自己駆動する油滴の推定メカニズム

### 2. 研究の目的

本研究では、油分子あるいは界面活性剤分子の設計・合成を通じて、それらの分子変換がマイクロメートルスケールの油滴ダイナミクスに与える影響について検討を行った。具体的には、(1) 一方向に駆動する油滴、(2) 自己駆動しながら分裂する油滴、(3) 変形しながら自己駆動する油滴、(4) 自己駆動を開始する油滴という、自己駆動する油滴を図2のような新たな輸送体として応用する上で基盤となるダイナミクスの創成を目的とした。

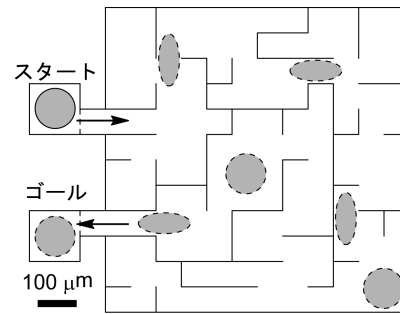
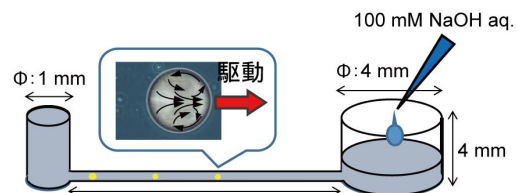


図2 目的の場所へ向かって自己駆動する油滴

### 3. 研究の方法

#### (1) 一方向に駆動する油滴

目的のダイナミクスを観測するにあたり、まず、ポリジメチルシロキサン (PDMS) とガラスからなるマイクロ流路を作製した (図3)。室温下 (23–25 °C)、リンカー部にカーボネート結合を有するジェミニ型カチオン界面活性剤 (Gemini) と *n*-ヘプチルオキシベンズアルデヒド (HBA) の油滴を含んだ分散液で満たされたマイクロ流路の片側から 100 mM の水酸化ナトリウム水溶液を添加し、流路内を浸透させて油滴の観測を行った。



長さ : 20 mm, 高さ : 200 μm, 幅 : 400 μm

図3 PDMS とガラスから作製したマイクロ流路の模式図

#### (2) 自己駆動しながら分裂する油滴

観測試料は、室温 (23–25 °C)、種々の液性の水溶液で 50 mM に調製した *n*-ヘキサデシル-*N,N,N*-トリメチルアンモニウムブロミド (HTAB) 水溶液 (200 μL) に、HBA と 1-デカノール (DA) を予め混合した油成分 (10 μL) を加えて軽く振とうすることで調製した。この試料溶液を調製直後から、位相差顕微鏡により観測した。

#### (3) 変形しながら自己駆動する油滴

観測試料は、室温 (23–25 °C)、50 mM の HTAB を含む pH 2–4 の塩酸 200 μL に、ウンデカノール (UD) と DA を予め混合した油成分 (10 μL) を加えて軽く振とうすることで調製した。この試料溶液を調製直後から、位相差顕微鏡により観測した。

#### (4) 自己駆動を開始する油滴

室温下 (23–25 °C)、塩酸を含む 0.01 M の HTAB 水溶液 (200 μL) に、ヘプチルオキシベンジリデンデシルアミン HBDA (25 μmol) を加えて軽く振とうすることで分散液を調

製し、その分散液を調製直後から、位相差顕微鏡により観測した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 一方向に駆動する油滴

油滴の自己駆動方向を制御する目的で、化学反応により顕著に界面活性能が異なる成分を生成する Gemini の設計・合成を行うと同時に、マイクロ流路内で油滴周囲の物質に濃度勾配を与えることを着想した。

Gemini 水溶液で満たされたマイクロ流路の片側から 100 mM の水酸化ナトリウム水溶液を添加して油滴の観測を行ったところ、停止していた油滴の内部で対流が生じ(図3)、やがて油滴は、水酸化ナトリウム水溶液を添加した側へ自己駆動した。さらに一定時間停止したのちに、同じ方向に再駆動することを見出した。この溶液中では水酸化ナトリウム水溶液の浸透により、水-油滴界面の片側で張力が変化することで一方向的な内部対流が生じたため、駆動方向が制御されたと考えられる。また、Gemini は高濃度水酸化ナトリウム水溶液中で速やかに加水分解し、界面活性能が異なるカチオン界面活性剤 Monomer を生成することが認められた(図4)。したがって、Gemini の加水分解により生じた Monomer が片側から吸着したことで油滴の再駆動が引き起こされたものと考えられる。以上より、これまで不特定方向に駆動するのみだった油滴を、水酸化ナトリウム水溶液の添加および界面活性剤の分解反応により、方向制御できることが示された。

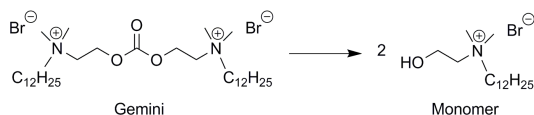


図4 Gemini の加水分解による Monomer の生成

##### (2) 自己駆動しながら分裂する油滴

分裂する油滴を構築するにあたり、自己駆動する油滴内部での化学反応により状態変化を誘起させることを着想した。具体的には、カチオン界面活性剤水溶液中で自己駆動を示す油成分である HBA と DA による、酸性条件下でのアセタール生成反応を利用した(図5A)。

0.01 M の塩酸中 (pH 2)、HTAB 存在下で HBA の自己駆動現象が観測された。HBA と DA の仕込みモル比を 10/0 から 5/5 まで変化させたところ、7/3 の場合に油滴が自己駆動するのみならず、途中で停止し分裂した後、分裂した油滴が自己駆動するという新奇現象を見出した(図5B)。このモル比の混合油滴を用いて、界面活性剤水溶液の液性やイオン強度を 0.001 ~ 0.1 M の塩酸、塩化ナトリウムおよび水酸化ナトリウム水溶液で調整して観測を行った結果、本現象は 0.01 M の塩酸中で高頻度に観測された。この溶液中の生成

物を  $^1\text{H NMR}$  で測定したところ、HBA と DA との反応によりアセタールが 10% 生成していることがわかった(図5A)。一方、他の溶液中でのアセタール生成率は 0 ~ 2% であった。また、アセタールを有機合成し、同様の水溶液に分散させたところ、アセタール油滴は観測開始直後には自己駆動しなかったが、3 分後から駆動を開始した。この条件でアセタールは 1 分以内に完全に加水分解され、再び生成されないことを  $^1\text{H NMR}$  測定より確認した。これは、自己駆動をする油滴の成分として HBA が相当量必要であることを示している。以上の結果から、自己駆動する油滴の分裂は、アルデヒドとアルコールによる可逆的な分子変換に伴う油滴の状態変化によって誘導されたものと考察される。

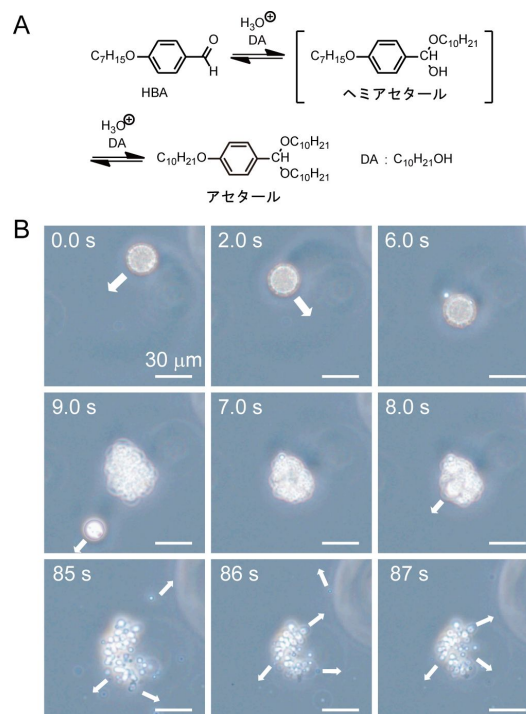


図5 自己駆動しながら分裂する油滴

##### (3) 変形しながら自己駆動する油滴

変形する油滴を構築するにあたっては、油分子間の分子間相互作用に着目した。すなわち、DA 分子との間に比較的弱い分子間相互作用がはたらくと考えられるウンデカナル(UD)をHBAの代わりに用いることとした(図6A)。

UDとDAを6/4のモル比で混合して調製した油成分を、塩酸を含んだ50 mMのHTAB水溶液に分散させて顕微鏡観測を行ったところ、油滴が変形しながら自己駆動するという新奇ダイナミクスを見出した(図6B)。変形度合を楕円として近似した幾何学的な解析からも、油滴が球形のままではなく、変形しながら自己駆動していることが認められた。塩酸濃度が油滴のダイナミクスに与える影響を調べたところ、0.01 ~ 0.1 Mの条件で本現象が観測された。これらの分散液中において、UDとDAの脱水縮合反応によるアセタ



ールの生成が認められた。以上より、本現象は化学反応と協同した油滴内部の状態変化によるものと考察され、非平衡系の分子集合体のダイナミクスとしてたいへん興味深い。

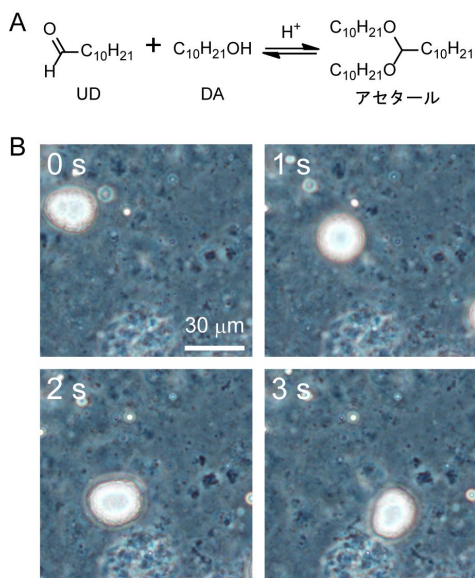


図6 変形しながら自己駆動する油滴

#### (4) 自己駆動を開始する油滴

駆動源となる成分を化学反応で生産して自己駆動を開始する油滴の構築を目的として、酸性条件下での加水分解によりデシルアミンとHBAを生成する、イミン結合を有する油分子HBDAの設計・合成を行った。デシルアミンは、塩酸共存下でアミン塩となり界面活性作用を発現するものと期待した(図7)。

まず、HBDAのみを0.1 Mの塩酸に分散させて顕微鏡観測を行ったところ、水に不溶な凝集体のみが形成され、また、 $^1\text{H}$  NMR測定より目的の加水分解の進行が認められなかったため、10 mMのHTABを添加することとした。この溶液中では、分散液の調製直後には水に不溶な分子凝集体が観測されたものの、それが時間とともに徐々に形態変化し、球形となって自己駆動を開始するという、新奇ダイナミクスを見出した。水中および0.01 Mの塩酸中では、球形の油滴および球形の一部が尖った様な形状の油滴が形成され、1 M塩酸中では不定形の分子凝集体の周囲にコアセルベート様の構造体が形成されたが、いずれの条件でも自己駆動現象は認められなかった。そこで、0.1 M塩酸中の生成物を $^1\text{H}$  NMRスペクトルより解析したところ、40分後にはHBDAの95%が加水分解されていることがわかった。0.1 M塩酸を含む0.01 MのHTAB水溶液に0.125 - 1 Mのデシルアミンを分散させたところ、デシルアミン濃度が増加するにつれて分散液の表面張力が顕著に低下し、また、pHは2まで上昇した。以上より、本現象はHBDAの加水分解によりデシルアミンが生じ、それがプロトン化されることで油滴界面に吸着し界面張力を変化させた

ことによって引き起こされたものと考えられる。

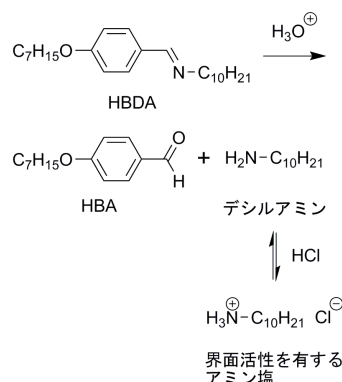


図7 HBDAの加水分解とデシルアミンのプロトン化

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計4件)

- T. Banno, R. Kuroha, S. Miura, T. Toyota, Multiple-division of self-propelled oil droplets through acetal formation, *Soft Matter* **2015**, *11*, 1459–1463. 査読有
- T. Toyota, T. Banno, S. Nitta, M. Takinoue, T. Nomoto, Y. Natsume, S. Matsumura, M. Fujinami, Molecular building blocks and their architecture in biologically/environmentally compatible soft matter chemical machinery, *J. Oleo Sci.* **2014**, *63*, 1085–1098. 査読有
- S. Miura, T. Banno, T. Tonooka, T. Osaki, S. Takeuchi, T. Toyota, pH-Induced motion control of self-propelled oil droplets using a hydrolyzable gemini cationic surfactant, *Langmuir* **2014**, *30*, 7977–7985. 査読有
- T. Banno, S. Miura, R. Kuroha, T. Toyota, Mode changes associated with oil droplet movement in solutions of gemini cationic surfactants, *Langmuir* **2013**, *29*, 7689–7696. 査読有

[学会発表](計10件)

- 伴野太祐, 浅見有紗, 北畑裕之, 豊田太郎, 「変形しながら自己駆動するマイクロメートルサイズの油滴」, 日本化学会第95春季年会, 日本大学理工学部船橋キャンパス/薬学部(千葉県・船橋市), 2015年3月26日
- 田中雄喜, 伴野太祐, 豊田太郎, 「長鎖アミン生成によって自己駆動を開始する油滴」, 日本化学会第94春季年会, 名古屋大学東山キャンパス(愛知県・名古屋市), 2014年3月28日
- 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

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 2 件)

伴野太祐, 豊田太郎, 「界面活性剤水溶液中での油滴の遊走現象計測」, エマルションの特性評価と新製品開発, 品質管理への応用, 技術情報協会(東京), 第 3 章 第 12 節, pp. 195-201 (2014)

T. Banno, T. Toyota, S. Matsumura, "Creation of novel green surfactants containing carbonate linkages", Biodegradation—Life Science, Intech (Rijeka, Croatia), Chapter 5, pp. 115-139 (2013).

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
取得年月日:  
国内外の別:

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伴野 太祐 (BANNO, Taisuke)  
東京大学・大学院総合文化研究科・助教  
研究者番号: 70613909

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし