

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 28 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24656469

研究課題名(和文) 環境応答性機能を発現する液滴挙動のメカニズムの解明

研究課題名(英文) Investigation of self-propelled droplets in various chemical gradient

研究代表者

岡野 泰則 (OKANO, Yasunroi)

大阪大学・基礎工学研究科・教授

研究者番号：90204007

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)：pHに依存し界面活性が変化する界面活性剤を用い液滴の自発的運動に関する実験を行い、界面張力と界面の熱力学データから算出されるマランゴニ係数と界面活性剤の脱着速度係数を算出した。実験結果を流体力学的不安定性を加味した線形安定性解析により算出される安定性発生源と比較検討したところ概ね、実験結果と解析結果は良好に一致した。

Kortweg効果による液滴の運動はレイノルズ数が極めて小さいため対流の効果による揺らぎが巨視的な領域に発現することはない。そこで対称性の破れる要因をマッハツェンダー干渉計を用い検証した。濃度場の対称性を検証したところ、液滴内部より先に外から破れることが判った。

研究成果の概要(英文)：We have developed self-propelled droplets having the abilities to detect a chemical gradient, to move toward a higher concentration of a specific metal ion (particularly the dysprosium ion), and to extract it. Such abilities rely on the high surface activity of 2-ethylhexyl phosphoric acid (DEHPA) in response to pH and the affinity of DEHPA for the dysprosium ion. The oil droplets loaded with DEHPA spontaneously move around beyond the threshold of pH even in a homogeneous pH field. In the presence of a gel block containing metal ions, the droplets show directional sensing and their motility is biased toward higher concentrations. The metal ions investigated can be arranged in decreasing order of directional sensing as $Dy^{3+} > Nd^{3+} > Y^{3+} > Gd^{3+}$. Furthermore, the analysis of components by using an atomic absorption spectrophotometer reveals that the metal ions can be extracted from the environmental media to the interiors of the droplets.

研究分野：化学工学

キーワード：マランゴニ効果 Kortweg効果 ソフトマター 自己組織化 環境応答性機能

1. 研究開始当初の背景

現在、界面を利用したマクロスケールにおける液滴の自発的な運動手法として、熱的、電氣的、光学的、電気化学的に固体基板に表面エネルギー勾配を設けることにより、液体の濡れ特性を変化させて駆動力を得る手法が一般的である。しかしながら、外場が及ばない領域での液滴の駆動や環境応答性の機能を持たせるなどの高機能化を勘案すると、化学的に駆動力を発現する手法がより有効的である。

このような背景の下、申請者らのグループは、これまでにマクロなスケールにおける液滴の自己推進運動の化学的制御に関する研究を実験的に取り組んできた。駆動力の違いにより、i) 脱濡れ効果、ii) Marangoni 効果、iii) Korteweg 効果の3種類による液滴の自発運動を独自に見出し、既存の理論や数値シミュレーションと異なり、化学反応や構成している分子の種類や組成に依存して、液滴の挙動が大きく変化することを明らかにした(2011年化学工学会秋季大会で発表)。

本研究は、数値シミュレーションと実験を相補的に検証しながら、上記の3種類の化学的な要因が巨視的な流れを誘起する Chemo-Hydrodynamic 現象を世界で初めて理論的に解明するものである。

2. 研究の目的

本研究の目的は、i) 動的な脱濡れ効果、ii) 液々界面における Marangoni 効果、iii) 相分離過程で発生する Korteweg 効果などの Chemo-Hydrodynamic な要因によって、液滴が自発的に運動するメカニズムを解明することである。特に化学的な要因によって発生した界面不安定性が、どのように自己組織化された巨視的な流れに発展し、液滴を駆動するのか、また液滴に含まれる物質と環境物質との反応性や環境媒体の組成に応じて液滴の挙動がどのように変化するのか、環境応答性機能の発現のメカニズムを実験的および理論的に解明する。

3. 研究の方法

(1) マランゴニ効果に起因するアクティブソフトマターの化学走性機能の解明

アクティブソフトマターとして 0.1M の DEHPA を含むニトロベンゼンの液滴を使う。非平衡時における界面活性剤のマランゴニ応力を求めるために動的な特性を計測した。水相には pH12.5 に調製した水酸化ナトリウム水溶液を、有機相には上記のアクティブソフトマターを用いた。外径 1.65 mm のノズルを水相に挿入し、T=298K 大気圧下で、ノズルから落ちる直前まで油滴を形成した。油滴の形状変化を CCD カメラ(サンプリングレート 50frm/s)で 10 分間撮影し、Young-Laplace の式をもちいて油滴の形状から動的界面張力を求めた。同様に水酸化ナトリウム水溶液に Dy³⁺、Gd³⁺、Nd³⁺、Y³⁺の各レアアースイオンが

飽和溶解している場合も、動的界面張力の変化を観察した。

(2) Korteweg 効果に起因する巨大単層膜ベシクルの自発運動の発生条件

ベシクルの作製手法には droplet transfer method を採用した。初めに、Dilauryl dimethylammonium Bromide (DDAB) を溶解したデカンに、水溶液を加えて振盪することで water in oil 型エマルジョンを調製した。次に、別の水溶液を注いだ試験管に、DDAB を溶解したデカンを静かに加えて常温で静置し、油水界面に DDAB の単分子膜を形成させた。最後に、エマルジョンをこの試験管に注いだ。エマルジョンが自重で沈降する過程で DDAB の単分子膜を通過することで DDAB の巨大単層膜ベシクルが作製される。ベシクル内・外水相には超純水、Polyethylene Glycol 4,000 (PEG) 水溶液あるいは Dextran from Leuconostoc (DEX) 水溶液を使用した。

4. 研究成果

(1) マランゴニ効果に起因するアクティブソフトマターの化学走性機能の解明
液滴の自発運動の判定条件は次式で表される。

$$\Gamma_0 M > 1.5kR\eta \quad (1)$$

Γ_0 は液滴表面での平衡における界面活性剤の密度、M はマランゴニ係数、k は脱着速度係数、R は液滴半径、 η は液滴内部と外部の流体の粘度の和である。マランゴニ効果による界面活性剤の供給量が脱着による消費量を上回ると、静止した状態が不安定となり、均一な濃度場でも自発的に液滴が動き出す。左辺の次元は界面張力の変化を表し、推進力に相当する。しかしながら理論的な解釈によると系が不安定化するためにはマランゴニ係数 M は正の値を示すことが必要条件となり、さらに推進力の値として非平衡時の値を算出する必要がある。よって左辺は $(\Delta\gamma)_{\text{非平衡}}$ と修正される。右辺の k の値は界面活性剤の脱着速度を表すため、両者を求めるために動的界面張力を測定した。典型的な測定結果を図 1 に示す。界面張力変化は、急激な減少と急激な増加および定常値への緩和過程の 3 つのプロセスからなる。急激な増加は界面活性剤の液滴界面からの脱着過程を表し、急激な増加部分において動的界面張力のグラフを以下の式でフィッティングすると脱着速度係数 k および $(\Delta\gamma)_{\text{非平衡}}$ が得られる。

$$\gamma = \Delta\gamma e^{-kt} + \gamma_{\infty} \quad (2)$$

$\Delta\gamma$ および k の測定結果を表 1 に示す。金属イオンが存在しない一様な場において、(1) 式は満たされており、この式の妥当性を示している。

各レアアース存在下における $\Delta\gamma$ と金属を含まない系の $\Delta\gamma$ との差は指向性を生み出す駆動力の指標となる。その値は $\text{Nd}^{3+} > \text{Dy}^{3+} > \text{Y}^{3+} \approx \text{Gd}^{3+}$ となる。Nd³⁺ を除く他のレアアースイオンの指向性の指標と一致した。

また実験結果をより液滴がゲルへ向かう割合が高い金属の場合ほどマランゴニ応力が小さいことが判る。液滴周りにはマランゴニ応力によって対流が発生している。しかし、金属イオンの存在下ではマランゴニ応力が純粋な pH 標準液のものよりも低い。その結果、液滴の金属イオン側における対流が弱まり、他の領域で発生している対流によって液滴が押される形で金属イオンの方向へと動いているのではないかと考えられる。

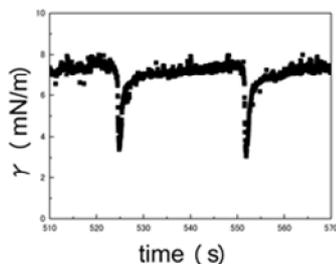


図 1 Time evolution of interfacial tension of a pendant oil droplet loaded with 0.1M DEHPA in aqueous phase containing Dy³⁺ at the initial pH 12.5.

表 1 Criteria of equation 1 based on interfacial tension.

Rare earth	$\Delta \gamma = \Gamma_{\phi} M$ [mN/m]	1.5 $kR \eta$ [mN/m]
Metal free	4.96 (± 0.197)	4.56×10^{-3} ($\pm 0.467 \times 10^{-3}$)
Dy ³⁺	4.18 (± 0.252)	6.78×10^{-3} ($\pm 0.887 \times 10^{-3}$)
Nd ³⁺	3.44 (± 0.212)	8.89×10^{-3} ($\pm 0.830 \times 10^{-3}$)
Y ³⁺	4.60 (± 0.0364)	4.66×10^{-3} ($\pm 0.0940 \times 10^{-3}$)
Gd ³⁺	4.60 (± 0.150)	0.0101 ($\pm 0.864 \times 10^{-3}$)

(2) Korteweg 効果に起因する巨大単層膜ベシクルの自発運動の発生条件

図 2 に実験結果の概要を示す。運動による流体抵抗の影響で形状が変形するような従来の運動様式ではなく、ベシクルの形状変形が運動を誘発することが観察された。また、パラシュート型に変形したベシクルは抵抗が大きくなる凹面を前面にして運動を行った。これは、凸面近傍よりも凹面近傍の方が濃度勾配が急であり Korteweg 効果が大きくなるためだと考えられる。

ベシクルは外水相の PEG 濃度が大きくなるに従い、膜透過係数が増加した。同係数が閾値を越えると、ベシクルは運動を開始し、そ

の driving force の大きさは膜透過係数に比例するように増加した (図 3)。膜を介したベシクル内外の物質交換の程度がベシクルの運動発現に大きな影響を及ぼしていると考えられる。

ベシクルの運動は変形誘起型運動である可能性がある。これはベシクル膜近傍の濃度勾配の不均一性が関連している。ベシクルが運動するかどうかは膜透過性で議論が可能であり、膜透過係数がある閾値を越えるとベシクルが運動を開始することが明らかになった。

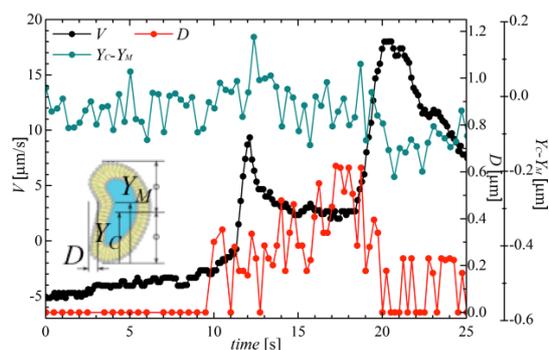


図 2 Self-propelled vesicle showing shape deformation. (V: Velocity, D: Dimple, Y_c-Y_M: Deviation in the center of gravity)

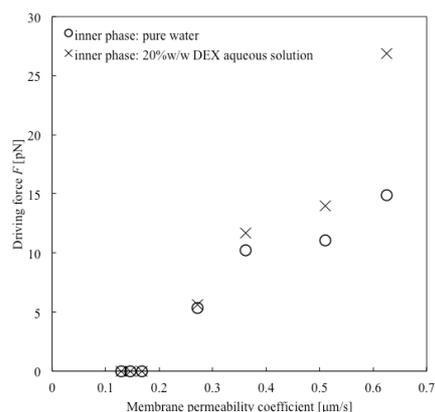


図 3 Membrane permeability vs. driving force

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 2 件)

① T. Ban, T. Yamagami, H. Nakata and Y. Okano, pH-dependent motion of self-propelled droplets due to Marangoni effect at neutral pH, Langmuir, 査読有, 29, 2013, 2554-2561
DOI : 10.1021/la3047164

② T. Ban, K. Tani, H. Nakata and Y. Okano, Self-propelled droplets for extracting rare-earth metal ions, Soft Matter, 査読有, 10, 2014, 6316-6320
DOI : 10.1039/C4SM01001A

〔学会発表〕（計 6 件）

① 伴 貴彦、中田 大樹、高木 洋平、岡野 泰則、pH 応答型自走液滴の不安定性の発生条件に関する研究、化学工学会第 44 回秋季大会、2012 年 9 月 19 日～21 日、仙台市

② 伴 貴彦、石井 亮次、牧野 彰太、高木 洋平、岡野 泰則、Kortweg 力によって自発的に運動する液滴のダイナミクス、化学工学会第 44 回秋季大会、2012 年 9 月 19 日～21 日、仙台市

③ T. Ban, H. Nakata, K. Tani, Y. Takagi and Y. Okano, pH control of self-propelled droplets, International Soft Matter Conference 2013 (ISMC 2013), 2013 年 9 月 15 日～19 日, Rome, Italy

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡野 泰則 (OKANO, Yasunori)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授
研究者番号：90204007

(2) 研究分担者

伴 貴彦 (BAN, Takahiko)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・講師
研究者番号：60454485

高木 洋平 (TAKAGI, Youhei)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教
研究者番号：40435772