

ジェミニ型カチオン界面活性剤存在下での油滴のダイナミクス

(東大院総合文化¹・JST さきがけ²) 伴野太祐¹・三浦真吾¹・黒羽利恵¹・豊田太郎^{1,2}

Dynamics of Oil Droplets in the Presence of Gemini-type Cationic Surfactants

(Graduate School of Arts and Sciences, Univ. of Tokyo¹, PRESTO, JST²)Taisuke Banno¹, Shingo Miura¹, Rie Kuroha¹, and Taro Toyota^{1,2}

【序】 近年、非平衡分子システムの一つとして、マイクロメートルサイズの油滴が界面活性剤水溶液中で自ら駆動する現象（自己駆動）が注目されている。この自己駆動の原動力は次のように推定されている (**Fig. 1**)。油滴表面で界面活性剤分子が不均一に吸着すると、疎の界面へ向けて界面自由エネルギーの勾配が形成されるため、バルクの界面活性剤分子が新たに吸着するだけでなく、界面の不均一状態を緩和するように密に吸着した界面活性剤分子も界面上を動くことで、界面近傍の油分子も流動する（マランゴニ流）。このとき油滴の内部では、界面近傍の分子が密に集まる領域が形成されるため、その密な領域から疎の領域に向かう流動が生じ、流動が一つの対流に成長すると、油滴が駆動する。このような推定機構をもとに我々は、*n*-ヘプチルオキシベンズアルデヒド (**HBA**) の油滴へ、塩基性下でエステル結合を有するカチオン界面活性剤を添加すると、その加水分解の進行によって、油滴が長時間自己駆動することを見出している^[1]。しかし、油滴の運動モードを制御するまでには至っていない。そこで本研究では、界面活性剤分子の油滴表面への吸着状態が異なることで油滴の運動モードが変化することを期待して、親水基と疎水基を2つずつ有し、親水基をリンカーで結合させたジェミニ型カチオン界面活性剤に着目した。リンカーの分子構造が異なるジェミニ型カチオン界面活性剤は、水面上で異なる吸着構造をとることが知られている^[2]。以上から本研究目的を、異なるリンカーを有するジェミニ型カチオン界面活性剤を用いて、油滴の運動モードおよび駆動時間を制御することとした。

【実験方法】 室温において、0.1 M リン酸緩衝液 (pH 7) を用いて10, 30, 50 mMに調製したジェミニ型カチオン界面活性剤**nG12** (n = 4, 8, 12) の水溶液 (200 μL) に**HBA** (0.04 mmol) を加えて軽く振とうし、観測試料とした。試料分散液を65 μLとり、密閉したプレパラートを作製して、位相差顕微鏡により観測した。

【結果と考察】

10, 30, 50 mMに調製した各々のジェミニ型カチオン界面活性剤が溶解しているリン酸緩衝液中で観測された油滴の運動モードを**Table 1**に示

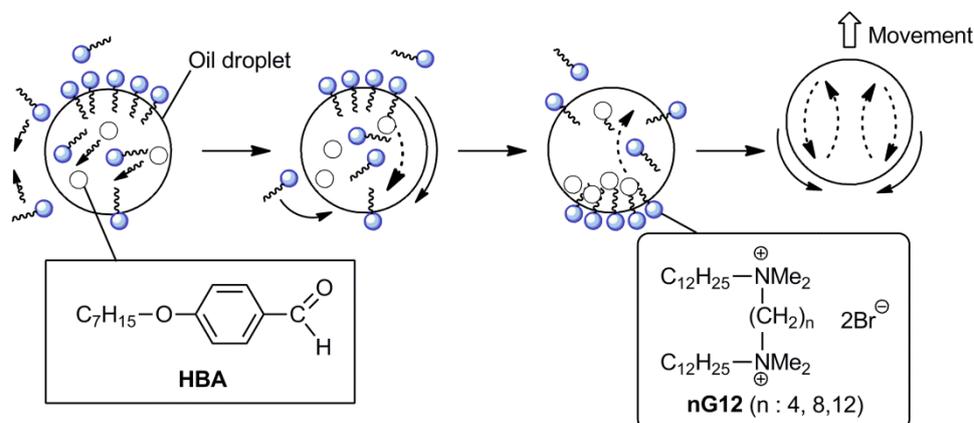


Fig. 1 Schematic model of the initial stages in oil droplet movement.

す。界面活性剤濃度が10 mMでは、**4G12**存在下で油滴の自己駆動が認められたものの、**8G12**および**12G12**では認められなかった。一方、30 mMの条件では、**4G12**存在下で油滴は自己駆動したが、**8G12**では自己駆動せずに静止した油滴が、**12G12**では油滴から変化した分子集合体の融合現象がそれぞれ観測された。また、50 mMの場合には**4G12**および**8G12**存在下で油滴の自己駆動が、**12G12**存在下では分子集合体の融合が認められた。このことから、ジェミニ型カチオン界面活性剤のリンカーのメチレン数が油滴の運動モードに顕著な影響を与えることが示された。

この原因を考察するため、各界面活性剤について0.1 M リン酸緩衝液に溶解した際の表面張力を測定することで、界面活性能の評価を行った。**Table 2**に示した臨界凝集濃度CACでの表面張力 γ_{CAC} および分子占有面積 A_{min} の結果から、**4G12**は他の2つに比べて表面で疎水基を広げて配向しやすく、一方、**12G12**は表面でリンカーが折りたたまれ密にパッキングしやすいことがわかった。以上から、油滴が自己駆動する際には、**4G12**や**8G12**のジェミニ型カチオン界面活性剤分子が油滴表面で疎水基を界面に広げた状態で配向しているものと推測される。これにより、界面活性剤分子**4G12**または**8G12**と**HBA**分子との間の分子間相互作用が強くはたらくことで、界面張力の不均一化に伴う油滴内の流動が発生しやすくなり、油滴が自己駆動するものと考えられる。

また、**Table 2**のCACの結果から、**12G12**はリン酸塩によって第四級アンモニウム塩の正電荷が遮蔽されることで、**12G12**分子の疎水性がきわめて高くなっていると言える。そこで、動的光散乱(DLS)型粒度分布計によって50 mMの**12G12**を溶解したリン酸緩衝液中での分子集合体の粒径を測定したところ、粒径4~10 nmの比較的小さい分子集合体を形成することがわかった (**Fig. 2**)。この結果は、**12G12**がリン酸緩衝液中で相分離せずに、熱的に安定なミセル様の分子集合体を生成することを示している。したがって、そこに油滴を添加すると、油滴は**12G12**と混和して分子集合体へ変化するのみならず、さらに融合する分子集合体間でも**12G12**が特異的にふるまうことが示唆された。

このように、ジェミニ型カチオン界面活性剤リンカーのメチレン数の違いは油滴の界面張力変化および分子集合体の形成能の双方に影響を与えるものと考えられ、非平衡分子システムのダイナミクスの観点から大変興味深い。

[1] T. Banno *et al.*, *Langmuir* **2012**, 28, 1190-1195.

[2] R. Zana, *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, 248, 203-220.

Table 1 Dynamics of HBA oil droplet.

Surfactant	Lasting time (min)		
	10 mM	30 mM	50 mM
4G12	15	52	>60
8G12	---*	---*	43
12G12	---*	fusion	fusion

*not self-propelled

Table 2 Surfactant properties of gemini-type surfactant.

Surfactant	CAC* (μM)	γ_{CAC} (mN/m)	A_{min} (10^2 nm^2)
4G12	64.1	39.1	194
8G12	14.7	38.6	112
12G12	1.52	35.8	75.0

*critical aggregation concentration

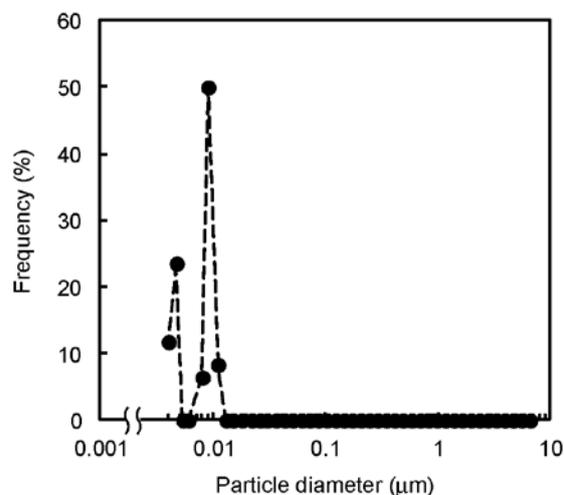


Fig. 2 Particle size distribution of **12G12** solution (50 mM) as measured by DLS.