

水中油滴エマルジョン中で自己駆動する油滴の集団化現象

(東大院総合文化¹, JST さきがけ²) 黒羽利恵¹, 夏目ゆうの¹, 伴野太祐¹, 豊田太郎^{1,2}

Grouped motion of self-propelled oil droplets in an oil-in-water emulsion

(Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo¹, PRESTO JST²)Rie Kuroha¹, Yuno Natsume¹, Taisuke Banno¹, Taro Toyota^{1,2}

【背景と目的】

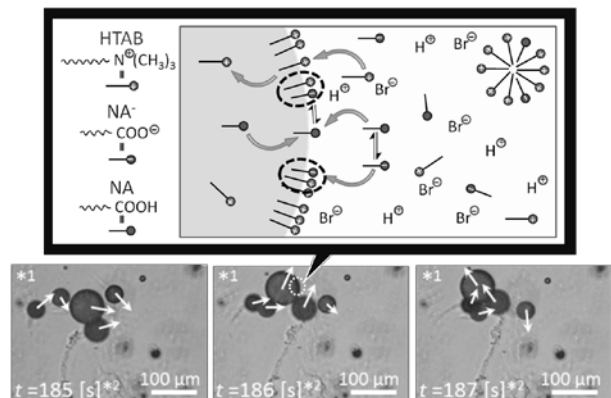
水中に油滴が分散した油中水滴エマルジョンにおいて、カチオン界面活性剤存在下でマイクロメートルサイズの油滴が自ら駆動する系（自己駆動とよぶ）が近年見出され、油滴が自発的に非平衡状態を保持する新しい機構として注目されている[1]。この油滴の自己駆動のドライビングフォースは、油滴表面に界面活性剤分子が不均一に吸着することで生じるマランゴニ流であると考えられているが、分子のレベルで自己駆動油滴の運動モードを制御することは依然課題となっている。そこで我々は、油滴表面に吸着したカチオン界面活性剤の動きに静電的な影響を与えることを期待して、自己駆動油

滴のエマルジョンにカルボン酸を添加することを着想し、油滴の自己駆動を制御することを試みた。その結果、自己駆動油滴が集団として並走しては離散するという新奇の運動モード（集団化現象とよぶ）を新たに見出した(図 1)。そこで本研究の目的を、油滴表面間の動的な相互作用の観点から自己駆動油滴の集団化現象のメカニズムを明らかにすることとした。

【実験操作】

(1) 顕微鏡観測：1000 μL のカチオン界面活性剤ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド

(HTAB) 水溶液 (50 mM) に油であるヘプチルオキシベンズアルデヒド (HBA) 0.15 mmol を添加し、ホモジナイザーで分散させた試料でプレパラート (65 μL) を作製し、位相差顕微鏡で観察した。この際、添加剤としてノナン酸を、水相または油相にそれぞれ 0~0.75 mmol, 0~0.15 mmol 添加し、油滴 (粒子径 10~150 μm) のダイナミクスを 60 分間追跡した。また、ノナン酸の代わりに、異なるアルキル鎖長のカルボン酸 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ ($n=1, 3, 5$) 0.015 mmol を油相に添加した場合についても、同様に油滴の顕微鏡観測を行った。(2) 表面張力測定：50 mM HTAB 水溶液に塩化ナトリウム、酢酸ナトリウム (SA), ノナン酸ナトリウム (SN) をそれぞれ 0~150 mM 加えて Wilhelmy プレート法で表面張力測定を行った。(3) 流れ場の解析：集団化する自己駆動油滴のエマルジョンの水相へ蛍



*1: 矢印は油滴の進行方向 *2: 油添加時を $t=0$ [s] とした
図 1 自己駆動油滴の集団化現象の位相差顕微鏡像と自己駆動油滴表面での分子吸着の模式図

光ポリスチレンビーズ（粒径 1 μm ，カルボキシル基が表面修飾されたもの）を分散させ、油滴に含まれないポリスチレンビーズの動きを蛍光顕微鏡下でビデオレートで観測し、粒子速度解析（Particle Image Velocimetry : PIV）を行うことで、油滴周囲の流れを可視化した。

【結果と考察】

ノナン酸を水相または油相にそれぞれ添加した試料のうち、水相に添加した場合は添加量が 0.045~0.15 mmol の時に、油相に添加した場合は 0.015 mmol の時に、3 個以上の自己駆動油滴が 5 秒間以上並走しては離散する現象（集団化現象）を観測した（図 1）。この結果より、ノナン酸もしくはノナンエートが水相および油相の両方から油滴表面に吸着している HTAB の正電荷を緩和し、油滴間の静電反発の減少が集団化現象を引き

起すと考察した。そこで、ノナン酸とは異なるアルキル鎖長のカルボン酸を添加剤として油相に 0.015mmol 添加して試料を作製し顕微鏡観測したところ、油滴は自己駆動するものの集団化しなかった。また、HTAB 水溶液の表面張力に対するカルボン酸塩の濃度の影響を調べたところ、NaCl, SA 添加時には表面張力は変化しなかったが、SN 添加時は表面張力が減少した（図 2）。以上から、集団化現象が観測されたエマルションでは、自己駆動油滴表面にカルボキシラートが吸着し HTAB の正電荷が緩和されることが強く示唆された（図 1）。

しかし、集団化する自己駆動油滴の間隔は数 μm で粒子間の van der Waals 引力が及びにくく、油滴は併走した後に再び離散するため、自己駆動油滴の集団化現象が油滴間の静電反発の抑制によって粒子間の van der Waals 引力のみで引き起こされるとは考えにくい。そこで、自己駆動油滴が周囲の水相に

形成する流れ場に注目し、自己駆動油滴周囲に分散する蛍光ビーズの速度を解析した。すると、2 個の併走する自己駆動油滴の間の蛍光ビーズの速度は、バルク領域のその速度より 1.5 倍大きかった（図 3）。この結果から、流体力学のベルヌーイの法則より、バルク領域の圧力よりも油滴間の領域の圧力が小さいために、自己駆動油滴は自身がつくる流れ場で引き合って駆動し、相対位置がゆらぐことで併走できなくなると、油滴間の領域の圧力が再び回復して自己駆動油滴は離散すると考えられる。以上の結果より、自己駆動油滴に NA を添加すると集団化現象が現れるのは、(I) 自己駆動油滴表面に吸着した HTAB の正電荷緩和と、(II) 自己駆動油滴が引き起こす周囲の流れ場によって生じる油滴間とバルクの領域の圧力差が要因であると示唆された。この集団化現象は、油滴がエマルション中で局所的に平衡状態に近づいたり遠のいたりする状態ゆらぎが現れる新奇の非平衡状態として興味深い。

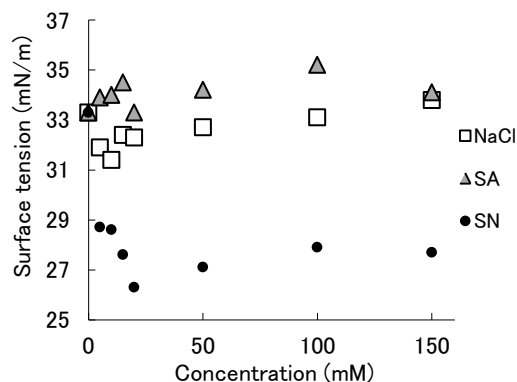


図 2 HTAB 水溶液の表面張力と NaCl, SA, SN 添加量の関係

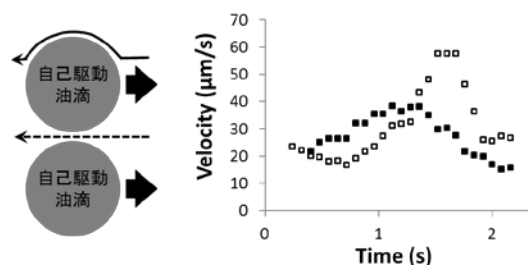


図 3 油滴周囲の蛍光ビーズの粒子速度解析 (自己駆動油滴の間の蛍光ビーズ：破線矢印, □ バルク領域の蛍光ビーズ：実線矢印, ■)