

最近の研究から

油水 / 界面活性剤 2 種混合系における油滴の自発運動

住野豊¹, 北畑裕之², 瀬戸秀紀³, 吉川研一⁴

¹ 東京大学工学系研究科, ² 千葉大学理学研究科・JST さきがけ,
³ 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所, ⁴ 京都大学理学研究科

Spontaneous motion of an oil droplet in an oil-water system with binary surfactants

Yutaka SUMINO¹, Hiroyuki KITAHATA², Hideki SETO³, Kenichi YOSHIKAWA⁴

¹ Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, ² Graduate School of Science, Chiba University, and PRESTO JST,
³ Institute of Materials Structure Science, KEK, ⁴ Graduate School of Science, Kyoto University

1. はじめに

平衡から遠く離れた状態に系を設定すると, 系に散逸構造と呼ばれる時空間的な秩序構造が自発的に生成することが知られている [1]。近年, この散逸構造の一種として, 物体の自発運動に注目が集まっている [2-4]。自発運動とは, 系に対称性がある状態において, 外力の存在しない状態で物体が対称性を破り運動する現象のことである。このような自発運動系は環境に微小な非対称性を導入すると, 容易に運動を制御できることが知られている [5]。ここで生体の運動様相に目を移すと, 多くが環境として外力が存在しない状態でも運動を示すことが知られている。また, 微小な環境の濃度変化をとらえて, 方向性のある運動を示すことも観察されている [6]。これらのことから, 物理系で見られる自発運動の仕組みと抽象的に類似した機構が, 生体の運動制御機構の一部としてハードウェア的に含まれていると考えられる。

このように自発運動系の研究は生体の模倣系との着眼点で意義深いものであるが, これまで構築された様々な自発運動系 [2-4] は流体運動や表面張力の差を用いて運動を誘起しており, 生体の運動機構とは大きく異なるものとなっている。一例として, アメーバ運動に着目すると [7], アメーバの仮足の進展にはアクトミオシゲルの生成・崩壊が用いられている [8, 9]。このような背景の下, 本研究では弾性体が生成・崩壊することにより運動を誘起する系を物理化学系で作成し, 解析することを目標とした。

系としては, 溶質が移動することで生じる化学ポテンシャル差をエネルギー源として用いることのできる油水 2 相系を用いた。また, 弾性体としては容易に生成・崩壊を示すものとして界面活性剤の会合体を用いた。この時, 会合体の材料を 2 種の界面活性剤とし, それぞれを油相・水相に分けて溶解させることで, 油水界面近傍のみで会合体の生成が進む系を構築した。すると, 会合体が界面近傍で生成するのに伴い, 油水界面が自発的に伸長・後退する不安定性を示すことを発見した。本研究ではこの自発的な界面運動の機構の解析と, 会合体の構造との相関に関して報告する。

2. 実験

実験系はテトラデカンを溶媒とした油相と水相の 2 相からなる。油相には脂肪酸の一種であるパルミチン酸 (PA) を, 水相には陽イオン性の界面活性剤である塩化ステアリンアンモニウム (STAC) を溶解した。

PA 及び STAC は東京化成より, テトラデカンは和光純薬より購入した。水は Millipore Milli-Q system を用いて純度を上げたものを用いた。油相としてテトラデカンに PA を溶解させ濃度 p を $p=10-20$ mM にしたものを用いた。また水相として水に STAC を溶解させ濃度 s を $s=1-50$ mM としたものを用いた。

会合体生成の確認は, 油相を濃度 $p=20$ mM, 0.5 μ L の液滴, 水相を濃度 $s=50$ mM, 3 μ L とし, 水相上に油相を浮かべ, 偏光顕微鏡 (BX60, Olympus, Japan) に 4 倍の対物レンズ (UPLFLN 4X, N.A. 0.13, W.D. 17 mm, Olympus, Japan) を設置したものをを用い観察を行った。

会合体の構造観察は X 線小角散乱により行った。装置は高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory の BL-15A に設置された X 線小角装置を用いた。X 線は Ge (1, 1, 1) により単色化し波長を 0.15 nm とした。サンプルはカプトンフィルムによる窓をもつアクリルセルに, 水相 $s=25$ mM, 700 μ L 上に油相 $p=10$ mM, 350 μ L を設置したものをを用いた。水相上に油相を静置した後, 油水の界面近傍に X 線を照射し観察を行った。

液滴の界面運動を観察する実験においては, 直径 145 mm のシャーレに水相 $s=1$ mM, 100 mL を設置したのち, $p=20$ mM の油相を 100 μ L の油滴とし静置し, シャドウグラフ法を用いてデジタルビデオカメラ (NV-GS 100K-K, Panasonic, Japan) により観察を行った。

液滴の会合体生成に伴う変形運動を観察する実験においては, 800 μ L の水相 $s=20$ mM をアクリル板上に滴下し, 平らな水滴としたのち 200 μ L の油滴 $p=10$ mM を水面に静置し観察を行った。本実験でも前述の実験と同様, シャドウグラフ法を用いてデジタルビデオカメラ (NV-GS 100K-K, Panasonic, Japan) により観察を行い, 結果の解析を ImageJ を用いて行った。

すべての実験は室温 (~ 22 $^{\circ}$ C) で行われた。

3. 結果及び議論

油相・水相はそれぞれ透明な液体であるが、これら2相を接触させると、油水界面において半透明な会合体を生成した。これらを偏光顕微鏡により観察すると、Fig. 1aに示されるように油水界面近傍において複屈折を有する会合体が生成されていることが確認された。これらの会合体の微小構造を小角X線散乱法により観察したところ、等間隔の円環状の散乱パターンを示した。この円環平均 (Fig. 1b) より波数 0.155 nm^{-1} の位置に鋭いブラッグピークが観察された [10]。更にこのブラッグピークは高次反射を有する秩序構造であることが分かった。

これらの結果より、本系においては油水界面近傍において特異的に界面活性剤の会合体が生成することが確認された。また、その生成した会合体が繰り返し周期 40.5 nm のラメラ構造 (Fig. 1c) を有することが分かった。実際、過去の研究においても、油相が存在しない類似の水-界面活性剤混合系において、同様のラメラ構造を有する会合体が報告されている [11, 12]。この会合体のミクロな構造から示唆される点として、会合体の膜間距離が同様のラメラ構造を有する会合体に比べ非常に大きく、多くの水を膜間に含むことが予想される。また、通常このような界面活性剤系のラメラ構造では、 10 nm を超えるような長周期構造を有

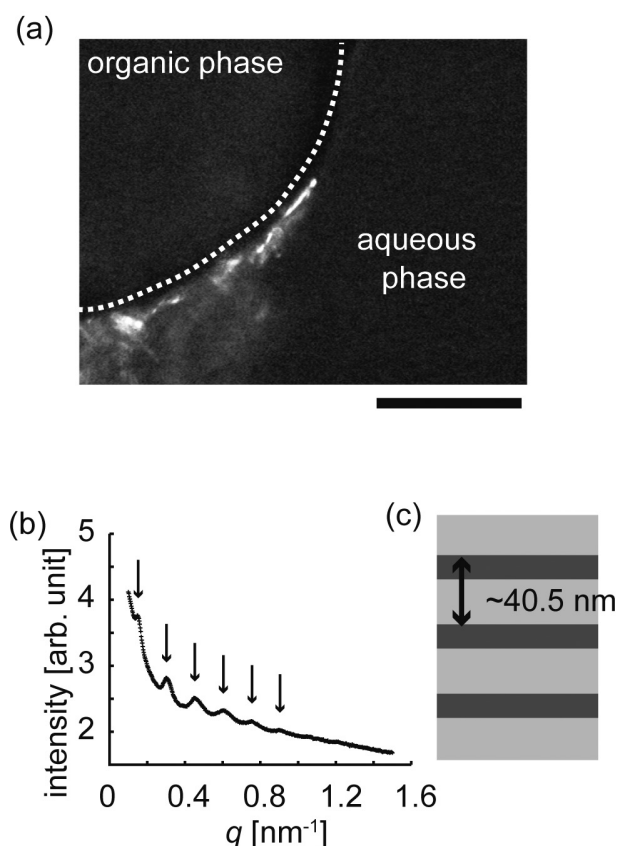


Figure 1

(a) Image of aggregate formation at the oil-water interface obtained using polarized microscope. Scale bar: $200 \mu\text{m}$. (b) Azimuthal plot of SAXS profile. Peaks are indicated by solid arrows. The first peak is seen at 0.155 nm^{-1} . Higher-order peaks up to the sixth order appeared at wave numbers equal to an integral multiple of the first peak position.

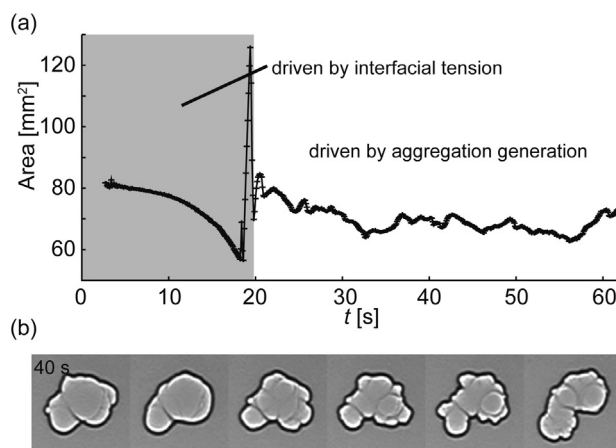


Figure 2

(a) Time change in the apparent area of an oil droplet. Initially, the droplet shrunk and then quickly expanded and shrunk again. This behavior was induced by the change in interfacial tension. Subsequent fluctuation in the apparent area implies continuous, irregular deformation of the oil droplet. The mechanism can be explained by the effect of aggregation formation. (b) Snapshots of the irregular droplet deformation taken every 2 s. The initial image corresponds to 40 s at (a). Scale bar: 10 mm .

する場合、膜面の熱揺らぎにより秩序度の高い構造になりにくく、ブラッグピークの幅が広がることが多い。しかしながら、本サンプルで鋭いブラッグピークが現れ、高次ピークまで観察されることは、何らかの要因により会合体が高度に秩序化されていることを示唆する。このような強い秩序構造の存在から考えると、油水界面近傍で生成する会合体が比較的硬いものであることが予想される。

次に界面近傍においてのこれらの特性をもつ会合体の特異的生成による油水界面への影響を明らかにするため、油相を液滴とし水相表面上に静置することで界面の運動を観察した。典型的な油滴の変形の様子を Fig. 2a に示す。油滴は初め 20 秒程度大きな変形を示さず円形を保つが、見た目の面積が時間とともに徐々に縮小した。続いて、油滴の面積が 1 秒以下の間に拡大-縮小する挙動を示した。このような突然の油滴の変形のうち、油滴の見た目の面積は一定値の周辺に落ち着くが、その値は不規則に 1 時間ほど揺らいだ。この揺らいでいる時期の油滴の変形の様子を Fig. 2b に示す。この時、油滴の縁では円弧上の変形が 10 秒程度をかけて進展し、1 秒程度で後退するという変形 (bleb 形成) を、油滴の縁の至る所で不規則に繰り返した。

油滴の定常的な収縮、またその直後の油滴の急激な拡大-収縮運動は気水界面および油水界面の界面張力の変化に起因しているものと考えられる。実際、これらの運動に伴い油滴周辺に弱い対流が観察されており、系における界面張力の不均一からマランゴニ流が生じているものと考えられる。一方、油滴が bleb 形成を示している段階においては、マランゴニ流が観察されなかった。また、円弧上の変形の進展-後退が非常に遅いこと、および対応する対流が見られないことから、bleb 形成は、界面活性剤存在下で一般的に観察されるマランゴニ流起因の不安定性とは本質的に異

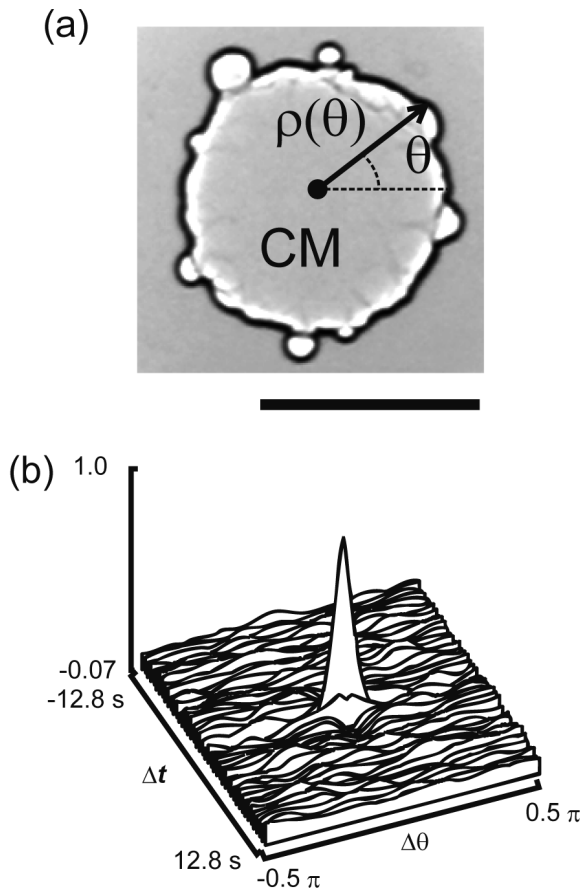


Figure 3
 (a) Polar coordinate for the interfacial position, $\rho(\theta, t)$. CM corresponds to the apparent center of mass of an oil droplet. Scale bar: 10 μm . (b) Spatio-temporal autocorrelation function of $\rho(\theta, t)$. Strong peak exists at $\Delta t = 0$ and $\Delta\theta = 0$. From the point where the correlation becomes 0, the typical peak size was 0.74 s in time, and 0.3 rad in angle.

なる現象であると考えられる。実際、油滴の bleb 形成に伴い油水界面近傍で半透明な会合体が生成していた。これらの点から、油滴の bleb 形成運動は油水界面で特異的に生成する会合体の影響であると考えられる [10]。

これらの油滴の変形の様子を明確にするため、油滴の並進運動を抑える実験を行い変形様相の時空間解析を行った。油滴の界面位置を油滴の重心から極座標として測定し (Fig. 3a), その時間変化から得られる変形速度の時空間の自己相関 (Fig. 3b) を観察した。これより変形は中心部分に強いピークを持ち、特徴的な時間相関 $\Delta t = 0.74$ s と特徴的なサイズ $\Delta\theta = 0.3$ rad を有する他、繰り返り周期を時間方向にも空間方向にも有さないことが分かる [13]。

4. 数理モデル

以上の結果より、油滴の bleb 形成が界面活性剤会合体の界面近傍での生成に起因して生じること、またその変形が特徴的なサイズを有するものの、特徴的な繰り返り周期を有さないことが明らかとなった。ここでは会合体を連続的で水相の透過性を持つ弾性体とし、その生成・崩壊を考慮した単純化したモデル [13, 14] を用いることで、油滴の bleb 形成が会合体生成に起因することを明らかにする、ま

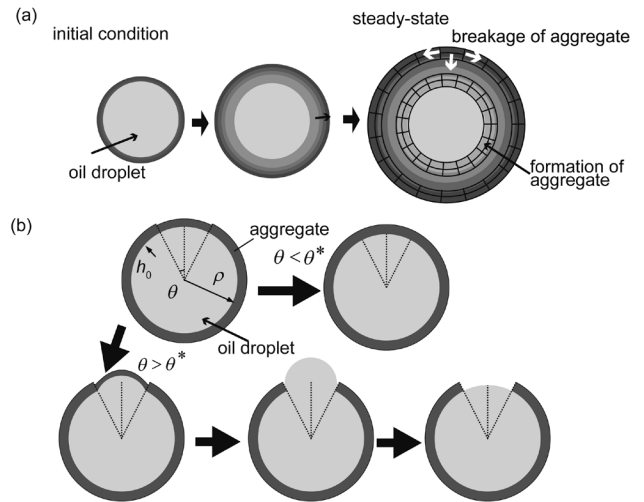


Figure 4
 (a) Schematics for effect of aggregate formation; increase in angular and radial stress. The aggregate with lighter color represents more fresh aggregate. The aggregate is formed only at the proximity of oil droplet surface (left). The aggregate is pushed out by the aggregate newly formed inside of the preexisting one (center). The old aggregate is stretched at the outside as shown by the mesh line, resulting in the breakage of itself. Steady state is realized where aggregation formation is balanced with the breakage at the outer surface. At this condition, the internal pressure of the oil droplet increases. (b) Schematics for the mechanics of droplet deformation.

た同時に特徴的なサイズを予想できることも述べる。

以降、2次元のモデルを考える。この仮定は水面で浮いている油滴の形状が、平らな状態になっていることから正当化される。まず、真円の油滴を考えよう。ここで、界面活性剤会合体の集合体を連続的な弾性体とみなす。更にその弾性体は油滴の表面近傍で定常的に生成し、水相表面で崩壊するとする。このような条件では、弾性体は油滴表面で定常的に生成するため、定常的に内側から外側へと押し出されることになる。この時、内側で生成した時の弾性体は外側では角度方向に引き伸ばされ、角度方向に応力を生じることとなる。このため、応力のバランスを考えると弾性体が油滴を半径内側方向に押し込める応力が生じ、油滴は内側に向かって圧力を受ける。また弾性体は外側へ行くにつれ強く引き伸ばされるため、一定の応力以上で破壊が生じると考えられる (Fig. 4a)。これらの状況を考慮すると弾性体は一定の厚みで応力による破壊と、内側での生成がバランスすると考えられる。このときの、弾性体の厚み h の定常値 h_0 と会合体生成の結果生じる油滴内部の圧力上昇 ΔP は会合体の生成速度を k とすると以下のように考えられる。

$$h_0 \sim \rho \ln k, \Delta P \sim h_0^2 / \rho^2 \sim (\ln k)^2.$$

さて、この状況である一定の角度 θ において会合体の厚さ h が油滴が真円のときの定常値 h_0 から微小に変化したとする。通常では先ほどの定常値は安定であり、会合体の厚みは元に戻る。しかしながら、ある条件においては会合

体の厚みの減少がその領域での圧力減少を誘起する。結果、圧力減少は変形の成長に結びつき、変形の成長は角度方向の応力の上昇と会合体のさらなる破壊を誘起する。つまり、ある条件下では、弾性体の微小な厚さ揺らぎが、変形の成長と弾性体のさらなる破壊を誘起することとなるのである (Fig. 4 b)。このような微小な変化が成長する条件を線形安定性解析により求めると、界面張力 γ を考慮して以下のような変形のしきい値に当たる θ_0 を導くこととなる。

$$\theta_0 \sim \frac{1}{h_0} \sqrt{\gamma \rho} \sim \frac{1}{\ln k} \sqrt{\frac{\gamma}{\rho}},$$

この条件は、油相・水相の濃度を変化させ、会合体の生成速度を変化させた実験 [14]、および油滴のサイズ [13] を変化させた実験等により例証されている。これらの議論により、油滴において見出された bleb 形成が界面活性剤会合体の生成により誘起されていることが示された。

5. まとめ

本研究では生体模倣の動機から、油水一界面活性剤 2 種混合系からなる実験系を作成した。本系において、2 種の界面活性剤を油相、水相に分離して混合し油水相を接触させることで、油水界面において会合体が特異的に生成することを、偏光顕微鏡観察により確認した。また、X線小角散乱法を用いることで、会合体が水相を多く含むうる長周期のラメラ構造を有し、秩序度の高いナノ構造が形成されていることが示唆された。この系において、マクロな油滴の変形を観察すると、界面張力誘起と思われる油滴全体の変形運動の後、会合体生成が起因と考えられる円弧上の変形の進展—後退運動、bleb 形成、が観察された。また bleb 形成を詳細に観察することで、変形運動に特徴的なサイズが存在することが示された。これらの実験的な結果は、界面活性剤会合体の集合体を弾性体と見なした、単純化されたモデルにより説明されることを示した。

これらの弾性体の生成・崩壊に誘起すると思われる運動は、実際の細胞運動でも類似の運動が観察されており [8]、本研究の結果は、物理化学的に興味深いのみならず、生命科学にも深い示唆を与え得るものと考えられる。

6. ビームラインについて

本研究は、高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory, BL-15A を用いることで会合体のミクロな構造を明らかとした。BL-15A を用いた共同利用の機会を利用することが、本研究において大きな助けとなったこととは言うまでもない。要望としては、BL-15A の設備の拡充が挙げられる。実際本実験を行う上でも、ビームのサンプル内での照射位置を見出すだけでも一苦勞であった。USB カメラ等を利用して、ビームの照射位置を確認できるようなのみでも多くの利用者が利益を得られると思われる。共同利用が盛んに行われている BL15A は今後のより一層の拡充と発展が望まれる。

引用文献

- [1] G. Nicolis, I. Prigogine, *Self Organization in Nonequilibrium Systems*; Wiley: NewYork (1977).
- [2] Y. Sumino, N. Magome, T. Hamada, K. Yoshikawa, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 068301, (2005).
- [3] J. R. Howse, R. A. L. Jones, A. J. Ryan, T. Gough, V. Reza, R. Golestanian, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 048102 (2007).
- [4] S. Nakata, Y. Iguchi, S. Ose, M. Kuboyama, T. Ishii, K. Yoshikawa, *Langmuir* **13**, 4454–4458 (1997).
- [5] Y. Sumino, H. Kitahata, K. Yoshikawa, M. Nagayama, S-i. M. Nomura, N. Magome, Y. Mori, *Phys. Rev. E* **72**, 041603 (2005).
- [6] C. A. Parent, P. N. Devreotes, *Science* **284**, 765 (1999).
- [7] J. Condeelis, *Trends Cell Biol.* **3**, 371 (1993).
- [8] E. Paluch, M. Piel, J. Prost, M. Bornens, and C. Sykes, *Biophys. J.* **89**, 724 (2005).
- [9] L. A. Cameron, M. J. Footer, A. van Oudenaarden, and J. A. Theriot, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **96**, 4908, (1999).
- [10] Y. Sumino, H. Kitahata, H. Seto, S. Nakata and K. Yoshikawa, *J. Phys. Chem. B* **113**, 15709–15714 (2009).
- [11] Yamaguchi, M.; Noda, A. *Nihon Kagaku Kaishi*, **1632** (1987).
- [12] Yamagata, Y.; Senna, M. *Langmuir* **15**, 7461 (1999).
- [13] Y. Sumino, H. Kitahata, H. Seto, and K. Yoshikawa, in preparation.
- [14] Y. Sumino, H. Kitahata, H. Seto, and K. Yoshikawa *Phys. Rev. E* **76**, 055202 (2007).

(原稿受付日：2011年1月24日)

著者紹介

住野 豊 Yutaka SUMINO



東京大学大学院工学系研究科
 学術振興会特別研究員 (PD)
 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1
 TEL: 03-5841-1166
 FAX: 03-5841-1166
 e-mail: sumino@rheo.t.u-tokyo.ac.jp
 略歴：2009年京都大学理学研究科博士課程終了、2010年学術振興会特別

研究員 (PD)。理学博士。

最近の研究：平衡から離れた条件下におけるソフトマター系に見られるパターン形成現象一般。

北畑裕之 Hiroyuki KITAHATA



千葉大学理学研究科 講師
 〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33
 TEL: 043-290-3723
 FAX: 043-290-3723
 e-mail: kitahata@physics.s.chiba-u.ac.jp
 略歴：2004年京都大学理学研究科博士中途退学、2004年京都大学理学研

究科助手，2006年京都大学理学研究科博士取得，2007年京都大学理学研究科助教，2008年千葉大学理学研究科講師。理学博士。

最近の研究：非平衡系における自発的秩序形成。おもに非線形振動現象やパターン形成，自発運動など。

瀬戸秀紀 Hideki SETO



物質構造科学研究所
中性子科学研究系教授
〒319-1106 那珂郡東海村白方 203-1
TEL: 029-284-4897
FAX: 029-284-4039

e-mail: hideki.seto @ kek.jp

略歴：1989年大阪大学基礎工学研究科博士課程修了，1989年広島大学総

合科学部助手，2002年京都大学大学院理学研究科助教授，2008年KEK物質構造科学研究所教授，工学博士。

最近の研究：液体やリン脂質膜の秩序形成におけるイオンの効果。

趣味：ランニング（目標はサブ4@フルマラソン）、サッカー（主にサンフレッチェのサポート），写真（最近中判フィルムカメラを手に入れた）

吉川研一 Yoshikawa KENICHI



京都大学理学研究科 教授

〒606-8502

京都市左京区北白川追分町

TEL: 075-753-3779

FAX: 075-753-3812

e-mail: yoshikaw@scphys.kyoto-u.ac.jp

略歴：1976年京都大学工学研究科博士課程修了，1976年徳島大教養部講

師その後助教授，1988年名古屋大学教養部助教授その後教授，1991年名古屋大学大学院人間情報学研究科教授，1998年京都大学大学院理学研究科教授。

最近の研究：実験・理論両面からの非平衡開放系の研究，生命物理学。