

# pH 応答型自走液滴の不安定性

(阪大院基工)○(正)伴 貴彦\*・中田 大樹・(正)高木 洋平・(正)岡野 泰則

## 【はじめに】

界面不安定性を化学的に誘起することにより、Marangoni 対流を液滴界面に沿って発生させることができれば、液滴内部に循環流が発生し、液滴を自発的に運動させることができる。さらに Marangoni 効果に化学反応を伴わせると、環境応答性機能を液滴に与えることができる。最近の我々の研究により、緩衝溶液中に DEHPA を含んだ油滴を生成すると、油滴が自発的に運動することが分かった<sup>1)</sup>。その運動は基板の種類に依存せずかつ環境媒体の pH の値に応答して運動の有無が制御できる。本研究では、液滴運動に及ぼす環境中の pH の影響を詳細に調べ、実験から得られた物性値を用いて、不安定性の発生条件の検証を行った。

## 【結果と考察】

DEHPA を 0.1M 含んだニトロベンゼン溶液と水の液液系における界面張力は、pH が 4 を超えると、20 mN/m から 3 mN/m に急激に減少し、その後一定値に落ち着く (Fig. 1)。これは pH の増加に伴い、DEHPA の脱プロトン化が進行し、界面活性が向上するからである。

1  $\mu$ L の液滴をリン酸塩緩衝液 (pH7.41) 中に生成したときの様子を Fig. 2 に示す。油滴は不規則に運動し、運動中、油滴から絶えず物質が噴出していることが分かった。これは、脱プロトン化した DEHPA が濃縮した物質と考えられ、屈折率の違いにより、視認できる。運動中油滴は球形を保ち、カメラの分解能の範囲において油滴の変形などは観測されなかった。同様の運動はホウ酸塩 (pH9.18) および炭酸塩 (pH10.01) 緩衝液中でも観測されたが、シュウ酸塩 (pH1.68)、フタル酸塩 (pH4.01) 緩衝液中では油滴は全く動かなかった。注意すべきことは、運動が発生した緩衝溶液と同じ pH を持つ NaOH 溶液中で油滴を生成しても、自発的な運動は全く観測されなかった点である。Marangoni 応力 ( $\text{grad } \gamma = M \text{ grad } \Gamma$ 、ここで  $\gamma$  は界面張力、 $\Gamma$  は界面濃度、 $M = |\text{d}\gamma/\text{d}\Gamma|$  は系の Marangoni 係数) によって液滴内外に軸対称な流れ場が発生すると仮定し、また界面活性物質の界面濃度のダイナミクスを、脱着過程を考慮に入れた移流拡散方程式によって表わされると仮定すると、不安定性の発生条件は次式となる<sup>2)</sup>。

$$\Gamma_0 M > \frac{3}{2} k R \eta. \quad (1)$$

ここで  $\Gamma_0$  は界面活性剤の平衡界面濃度、 $k$  は脱着速度定数、 $R$  は油滴の半径、 $\eta$  は油滴内外の粘性に関する因子を表す。Marangoni 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になり、最終的に液滴は動き出す。各緩衝液において、理論の検証を行うと、フタル酸塩以外はすべて判定条件を満足していた。

## 【参考文献】

- (1) T. Ban, C&I Commun, 2012, 37, 25
- (2) S. Thutupalli, New J. Phys., 2011, 13, 073021.

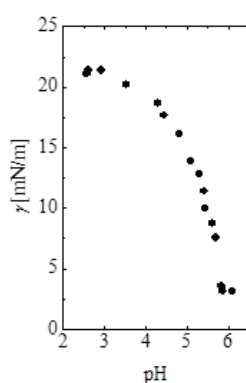


Fig. 1 Effect of pH on equilibrium interfacial tension in the nitrobenzene containing 0.1M DEHPA/water

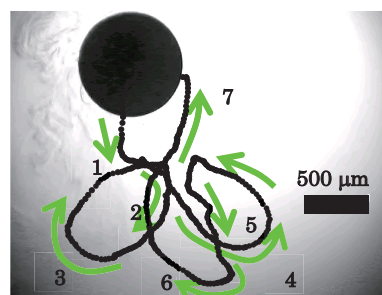


Fig. 2 Typical behavior of droplet containing DEHPA. Time passes with increasing the number in the figure.