

マイクロ流体デバイスによる自己推進液滴の運動制御

Control of self-propelled motion of droplets using a microfluidic device

精密工学専攻 57号 和田隼弥
Junya Wada

1. 緒言

Belousov-Zhabotinsky (BZ) 反応は、反応液中の化学種の濃度が周期的に変化する化学振動反応の一種であり、反応に伴って反応液の表面張力もまた、周期的に変化することが知られている⁽¹⁾。そのため、オイル中に BZ 反応液の液滴を置くと界面近傍でマランゴニ対流が生じ、液滴の自発的な運動が引き起こされる。この現象を利用して、これまでにオイル中を自発推進する液滴や液面を泳ぐゲルが提案されてきた⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。しかし、この自発推進液滴の運動は、周囲の油相の流れや液滴内の反応起点の位置変化など種々の要因によって大きく影響されるため、運動方向や速度を任意に制御することは達成されていない。そこで本研究では、ラチェット構造を有するマイクロ流路内に BZ 反応液滴を導入することでその運動を一方方向に制限し、運動速度を任意に制御するための指針を得ることを目指した。

2. BZ 反応液滴

BZ 反応が進行する様子は、反応液の周期的な色の変化として観察される (Fig. 1)。この色の変化は、反応液の空間的な広がりスケールに応じて2つの様式があることが知られている⁽⁵⁾。一つは溶液の色が全体に渡って同時に変化する様式 (Global Oscillation: GO) であり、もう一つは溶液内に色の異なる帯状の模様が現れ、それが伝播していく様式 (Traveling Wave: TW) である。この現象は溶液内の分子の拡散と反応速度に依存しており、空間的な広がり小さい系では GO が、大きい系では TW が観察される。オイル中に作製した BZ 反応液滴で観察された GO と TW を Fig. 2 に示す。直径が小さい液滴と大きい液滴とで、それぞれ GO と TW が観察されていることが分かる。BZ 反応液の色は、溶液に含まれる金属錯体の酸化・還元状態に対応しており、TW で観察される帯状の空間構造は反応波と呼ばれている。また、金属錯体の水溶液は酸化状態と還元状態で異なる表面張力を示し、金属錯体として 1 mM のフェロインを含んだ BZ 反応液では還元状態で 64 mN/m、酸化状態で 68 mN/m である⁽⁶⁾。

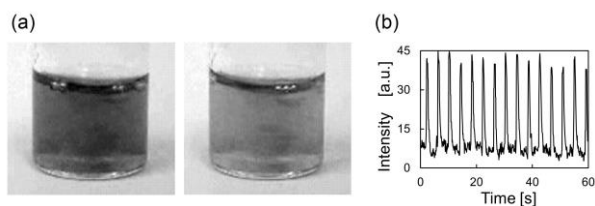


Fig. 1 (a) Images of the color change in the BZ reaction mixture. (b) Intensity of the color change as a function of time.

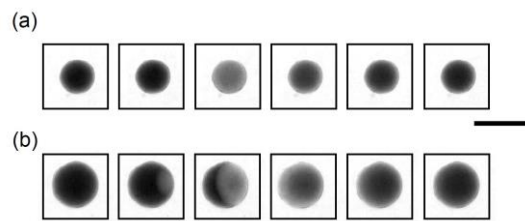


Fig. 2 Time-lapse images of the BZ droplet. (a) Global oscillation. (b) Traveling wave. The time interval is 1.5 s. Scale bars indicate 1 mm.

3. ディッシュ内での液滴の運動

3.1 実験方法

油中に作製された BZ 反応液滴の内部では、反応に伴う周期的な界面張力変化によってマランゴニ対流が生じることが知られている⁽²⁾。これを確認するため、オイルで満たした直径 55 mm のプラスチック製ディッシュ内に BZ 反応の液滴を作製し、その反応の様子を観察した。実験では、液滴がディッシュに吸着するのを防ぐため、アモルファスフッ素樹脂 (CYTOP, 旭硝子) で撥水処理を施したカバーガラス (30 × 40 mm, Matsunami) をディッシュ底面に置いた。ここに、界面活性剤 (Span 80) を 2.2 vol% の濃度で溶解したミネラルオイルを 6 ml 注ぎ込み、1~5 μ l の BZ 反応溶液を滴下して液滴を作製した (Fig. 3)。反応液の組成を Table 1 に示す。Mixture 1 と Mixture 2 の反応周期はそれぞれ、3~5 秒と約 60 秒であった。反応の様子はデジタルビデオカメラ (HC-VX980M, Panasonic) を用いて観察し、液滴内部の流れは、反応液に加えた直径 10 μ m のマイクロビーズ (Polysciences) をトレースすることで調べた。

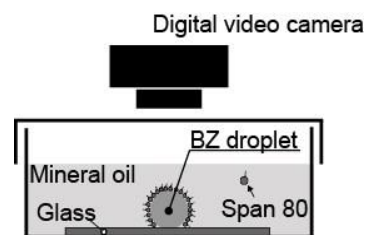


Fig. 3 Schematic of experimental setup.

Table 1 Composition of reaction mixture. MA denotes malonic acid, $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$.

	NaBr [mM]	NaBrO ₃ [mM]	MA [mM]	H ₂ SO ₄ [mM]	Fe(phen) ₃ ²⁺ [mM]
Mixture 1	10	540	300	540	7
Mixture 2	30	200	100	600	4

3.2 実験結果

TW が起こるサイズの液滴(組成は Mixture 2)に直径 $10\ \mu\text{m}$ のマイクロビーズを加え、その流れを粒子イメージ流速計測法 (PIV) によって調べた。その結果、反応波の伝播方向の軸に対して対称に流れが生じていることが分かった (Fig. 4)。このとき、液滴は反応波の伝播する向きに最大 $209\ \mu\text{m/s}$ の速さで移動し、その後、最大 $194\ \mu\text{m/s}$ の速さで後退した。このことから、BZ 反応に伴う界面張力変化がマランゴニ対流を引き起こし、その結果、液滴が自発的に運動することが分かった。

Table 1 の Mixture 1 を用いて様々な体積の液滴を作製し、液滴に生じる反応波について調べた。その結果、 $1\ \mu\text{l}$ の液滴では GO が、 $2\ \mu\text{l}$ 以上の液滴では TW がそれぞれ観察された。このとき、TW が起こっている液滴では、反応波が液滴中心から生じる場合と、それ以外の位置から生じる場合があった。反応波の発生位置・伝播様式が液滴の運動にどのように関係するのかを調べたところ、液滴の中心以外から反応波が生じた場合に液滴が運動することが分かった (Fig. 5a,b)。これは、液滴中に界面張力が高い領域と低い領域が同時に存在することで界面張力に勾配が生じ、マランゴニ対流を引き起こされたためと考えられる。一方、反応波が液滴の中心から生じた場合と GO が起こっている場合には、液滴の運動は起こらなかった (Fig. 5c,d)。即ち、液滴の界面張力変化に空間的な異方性が生じないために、マランゴニ対流による力が相殺され液滴が運動しなかったと考えられる。

4. マイクロ流路内での液滴運動

4.1 実験方法

前章の実験で、BZ 反応液滴が反応波の伝播する向きと同じ向きへ推進し、その後、後退する様子が観察された。液滴の運動を一方向に制御するためには、この後退運動を抑える必要がある。そこで、ラチェット構造を備えたマイクロ流路を用いることで一方向の運動を取り出し、その運動速度を決定する因子を明らかにすることを目指した。側面にラチェット構造を有するマイクロ流路の鋳型は、マイクロ光造形装置 (ACCULAS SI-C1000, D-MEC) を用いて作製し、離型抵抗を抑えるためにパレレン樹脂を気相蒸着した。これをポリジメチルシロキサン (PDMS) で型取りし、流路を作製した (Fig. 6)。流路内壁は、アモルファスフッ素樹脂 (CYTOP, 旭硝子) を用いて撥水処理を施した。流路内は $2.2\ \text{vol}\%$ の界面活性剤 (Span 80) を溶解したオイルで満たし、そこに $0.5\sim 2\ \mu\text{l}$ の BZ 反応溶液を導入して液滴を作製した。反応液には、Table 1 に示した Mixture 1 を用いた。液滴の様子は、バンドパスフィルタ ($515\ \text{nm}\sim 555\ \text{nm}$) を通して顕微鏡 (ECLIPSE Ti, Nikon) で観察した (Fig. 7)。

4.2 実験結果

4.2.1 ラチェット構造の効果

流路壁面のラチェット構造の有無が液滴運動にどのように影響するのかを調べるため、ミネラルオイルで満たした幅

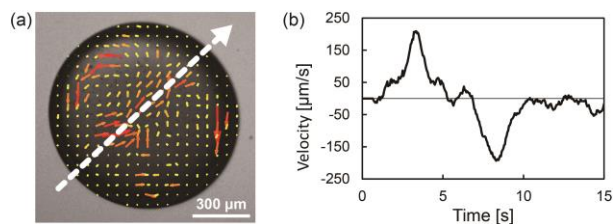


Fig. 4 (a) Marangoni convection of the BZ droplet. Dotted arrow indicates the direction of the propagation of chemical waves. (b) Velocity of the droplet as a function of time.

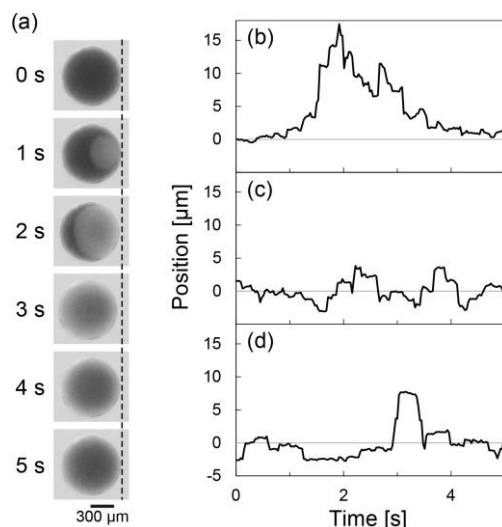


Fig. 5 (a) Time-lapse images of the BZ droplet of $2\ \mu\text{l}$ in which the traveling wave are occurring. (b) – (d) Position of droplets as a function of a time. The chemical waves in the droplet of $2\ \mu\text{l}$ were propagated from the (b) edge and (c) center of droplet. (d) Droplet occurring the global oscillation.

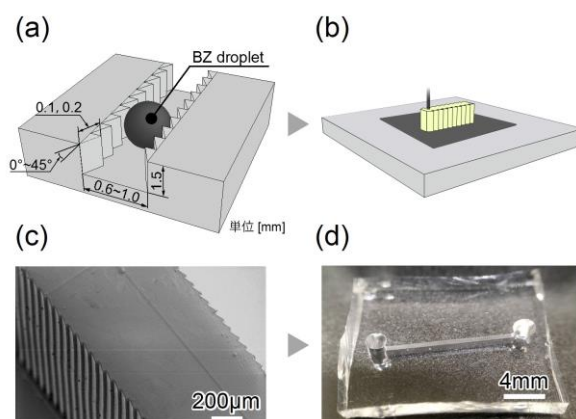


Fig. 6 (a) Design of the microchannel with ratchet structure. (b) Fabrication schematic of the mold. (c) SEM image of the mold fabricated by stereolithography. (d) Microchannel with ratchet structure obtained by releasing the cured PDMS from the mold.

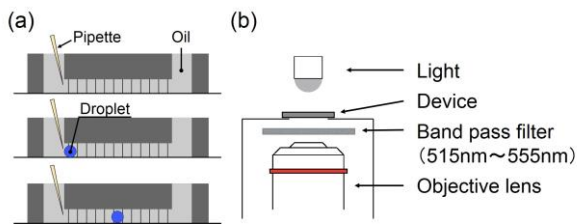


Fig. 7 (a) Schematic of the preparation of the BZ droplet. (b) Schematic of the observation setup.

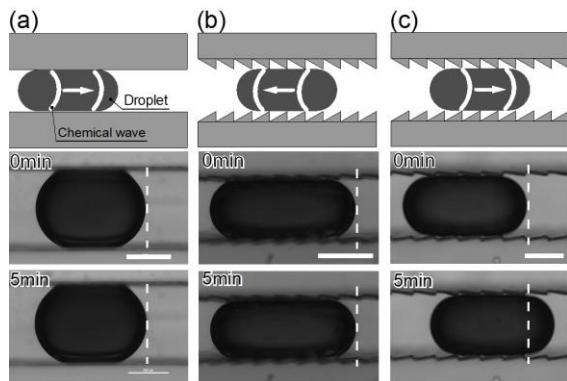


Fig. 8 Schematic of the wave propagation (top) and time-lapse images of the BZ droplet in the microchannels at $t = 0$ (middle) and 5 min (bottom). The ratchet angle is (a) 0 and (b), (c) 20°. The chemical waves propagated to the (a), (c) right and (b) left. Scale bars indicate 500 μm .

0.6 mm の流路内で体積 0.5 μl の液滴を観察した。その結果、ラチェット構造のない流路（ラチェット角度 0°）では、反応に伴って液滴界面が伸縮する様子は見られたが、液滴重心の移動は起こらなかった（Fig. 8）。一方、ラチェット構造を有する流路（ラチェット角度 10°、ピッチ間隔 0.2 mm）では、反応波の発生位置（または、伝播する向き）に応じて液滴重心の移動速度が変化した。反応波が液滴左側から右向きに伝播する場合、液滴は約 39 $\mu\text{m}/\text{min}$ の速さで右向きに移動した。しかし、反応波が左向きに伝播する場合には、液滴左側の界面が左右方向に伸縮する様子は観察されたが、液滴重心の移動は起こらなかった。また、液滴の中心付近から反応波が発生した場合には、液滴は約 39 $\mu\text{m}/\text{min}$ の速さで右向きに移動した。このことから、ラチェット構造が液滴の進行方向の制御に有効であることが分かった。

4.2.2 運動速度に対する液滴体積の影響

液滴の体積がその運動速度に対してどのように影響するのかを調べるため、ミネラルオイルで満たした流路（ラチェット角度 10°、ピッチ間隔 0.2 mm、流路幅 0.6 mm）を用いて 0.5~2 μl の液滴の運動を観察した。その結果、液滴体積が大きくなるにつれて運動速度が小さくなることが分かった（Fig. 9）。この原因として、二つの可能性が考えられた。一つ目は、液滴体積が大きくなることで流路壁面との接触面積が大きくなり、抵抗が増すために運動速度が低下している可能性で

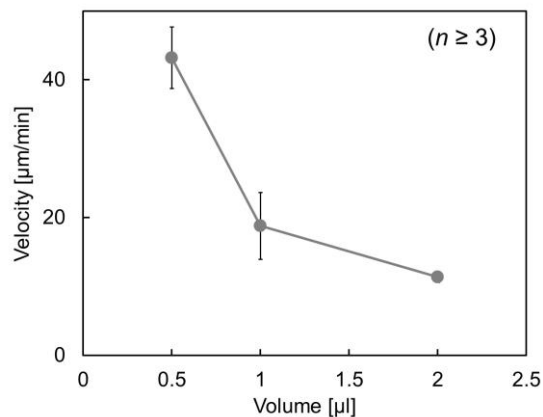


Fig. 9 Velocity of the BZ droplet as a function of the droplet volume.

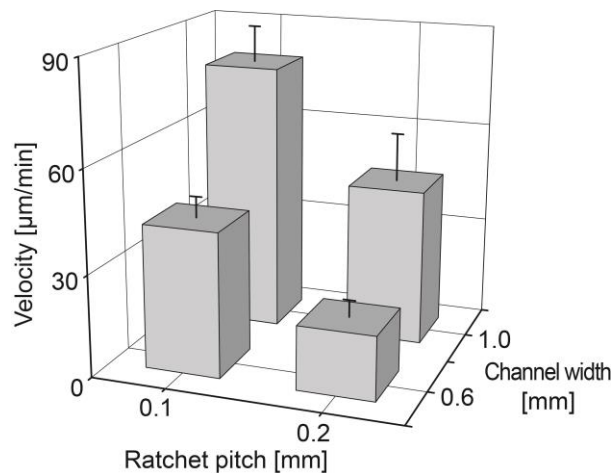


Fig. 10 Velocity of the BZ droplet as functions of the ratchet pitch and the channel width. ($n \geq 3$)

ある。また、BZ 反応の反応波は、対向してくる反応波と衝突すると対消滅する性質を有する。実際、2 μl の液滴では、その内部に伝播の向きが異なる複数の反応波が発生し、対消滅の様子が観察された。このことから、二つ目の可能性として、大きな液滴では反応波の対消滅によって液滴運動の駆動力が減少し、運動速度が低下したと推測される。

4.2.3 流路幅とラチェットのピッチ間隔の影響

ピッチ間隔と流路幅が液滴の運動速度に与える影響を調べた。オイルにはミネラルオイルを用い、液滴体積とラチェット角度をそれぞれ 1 μl 、20° に固定して実験を行った。結果を Fig. 10 に示す。実験の結果、幅の大きな流路では液滴がより速く運動することが分かった。これは、4.2.2 項の考察と同様、流路幅が大きくなることで液滴が流路壁面から受ける抵抗が小さくなることが原因だと考えられる。また、ラチェットのピッチ間隔が小さくなると運動速度が速くなることが分かった。4.2.1 項で述べたように、液滴の界面は反応に伴って進行方向に伸長・収縮する。このとき、ピッチ間隔が小さければ界面の僅かな伸長をラチェットで捉えることができ、液滴の後退を抑えることができる。そのため、運動速度が速くなったと推測される。

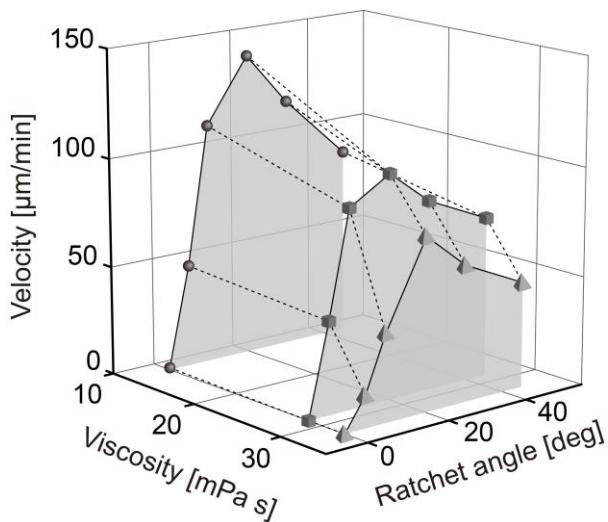


Fig. 11 Velocity of the BZ droplet as function of the viscosity of oil and the ratchet angle.

4.2.4 ラチェット角度とオイルの粘度の影響

ラチェット角度と流路に充填するオイルの粘度が液滴の運動速度にどのように影響するのかを調べた。実験では、ピッチ間隔が 0.1 mm、流路幅が 1.0 mm のデバイスを用い、体積 1 μl の液滴を観察した。オイルに粘度の異なるスクアレン、スクアラン、ミネラルオイル（粘度はそれぞれ 12.0, 28.5, 32.5 mPa s）を用いて実験を行った結果、オイルの粘度が小さいと液滴の運動速度が速くなることが分かった。また、オイルの粘度に関わらずラチェット角度が 20° のときに液滴の運動速度が最大となることが分かった (Fig. 11)。ラチェット角度が小さい流路では、液滴とラチェット構造の接触面積が大きくなるために抵抗が増し、速度低下が引き起こされる。一方、ラチェット角度が大きいと、液滴とラチェット構造の接触が点接触に近づくため、液滴の後退運動を抑えられなくなる。これらの理由から、液滴の運動速度が最大となる最適なラチェット角度が存在すると考えられる。

5. 結言

ミネラルオイルで満たしたディッシュ内に BZ 反応溶液の液滴を作製し、その運動の様子を観察した。その結果、反応波の伝播する向きに液滴が移動することが分かった。また、反応波の生じる位置や液滴サイズによっては、液滴の運動が起こらないことが分かった。この自発推進液滴の運動を一方に制限し、その運動速度を決定する因子を明らかにするため、ラチェット構造を有するマイクロ流路を作製した。この流路内での液滴の運動速度を網羅的に調べた結果、流路幅、ラチェット角度、ピッチ間隔、液滴体積、オイル粘度が運動速度の決定に関与していることが明らかになった。

今後は、多変量解析を行うことでこれらの因子が運動速度にどのように寄与しているのかを明らかにし、流路内での自発推進液滴の運動を定式化することを目指す。

参考文献

- (1) Yoshikawa, K. *et al.*, “Generation of periodic force with oscillating chemical reaction,” *Chem. Phys. Lett.*, **211** (1993) pp. 211–213
- (2) Sumino, Y. *et al.*, “Self-running droplet: Emergence of regular motion from nonequilibrium noise,” *Phys. Rev. Lett.*, **94** (2005) pp. 068301-1–068301-4
- (3) Nakata, S. *et al.*, “Periodic reciprocating motion of a polymer gel on an aqueous phase synchronized with the Belousov-Zhabotinsky reaction,” *Langmuir*, **30** (2013) pp. 517–521
- (4) Suematsu, N. *et al.*, “Oscillation of speed of a self-propelled Belousov-Zhabotinsky droplet,” *J. Phys. Chem. Lett.*, **7** (2016) pp. 3424–3428
- (5) Aihara, R. *et al.*, “Size-dependent switching of the spatiotemporal structure between a traveling wave and global rhythm,” *J. Phys. Chem. A*, **105** (2001) pp. 8445–8448
- (6) 三池秀敏・森義仁・山口智彦 “非平衡系の科学Ⅲ 反応・拡散系のダイナミクス,” 講談社, 東京 (1997) p. 132