

1A03 電気化学的不安定性により引き起こされる自発乳化の蛍光顕微鏡観察に基づいた理解

(京大院工) ○北隅優希・西直哉・垣内隆

【緒言】電気化学的不安定性は、液液二相系において界面活性イオンが相間電位差($\Delta_0^w\phi$)に応じて分配、吸着することで生じる界面の熱力学的な不安定性である [1]。ドデシル硫酸テトラプロピルアンモニウム (TPADS)の共存下に生じる、1, 2-ジクロロエタン(DCE)-水二相系における自発乳化は、 $\Delta_0^w\phi$ がドデシル硫酸(DS^-)により決まる不安定電位領域内に位置することから、電気化学的不安定性の発現様式の一つであると考えられる[2]。この自発的なエマルションの形成過程を明らかにするため、蛍光色素の存在下、共焦点蛍光顕微鏡での観察を行なった。

【実験】光路長 1 mm の薄層 UV セル内で、TPADS 20 mmol dm⁻³およびローダミン 6G のドデシル硫酸塩(R6GDS) 2 μmol dm⁻³を含む水溶液と水飽和 DCE を接触させ、界面の接線方向から共焦点蛍光顕微鏡を用いて観察を行なった。また DCE|W 界面を観察するために蛍光性リン脂質(D3815、Molecular Probes) 2 μmol dm⁻³を DCE 相に溶かし TPADS 水溶液と接触させ界面を観察した。

【結果】R6GDS の存在下 DCE|水界面に形成したエマルションを図 1 に示した。エマルションは水相中にのみ観察され、DCE 相中には観察されなかった。エマルションの蛍光は近傍の水相、DCE 相いずれよりも強く、これはエマルション中への蛍光色素の濃縮を示す。系中に存在するアニオンは DS^- のみであるため、エマルション中に DS^- も濃縮していると考えられる。エマルションが形成することで、DCE|水界面近傍の DS^- 濃度が低下し、界面は電気化学的な不安定条件から脱すると考えられる。D3815 により DCE|水界面を修飾した条件でも、自発的なエマルションの形成が観察された。だが、形成したエマルションは観察できるほどの蛍光を持たなかった。D3815 で修飾した DCE|水界面では、外部電位規制した場合に電気化学的不安定条件下で、色素濃度が低い不安定なドメインが発生することが観察されている[3]。自発乳化においても界面に D3815 濃度の低いドメインが生じており、エマルションはそこから脱離している可能性がある。

【参考】

- [1] T. Kakiuchi *J. Electroanal. Chem.* **2002**, 536, 63-69.
- [2] 北隅優希、西直哉、垣内隆 第 63 回コロイドおよび界面化学討論会講演要旨集 **2011**, 3E09.
- [3] Y. Kitazumi, T. Kakiuchi *Langmuir* **2009**, 25, 10829-10833.

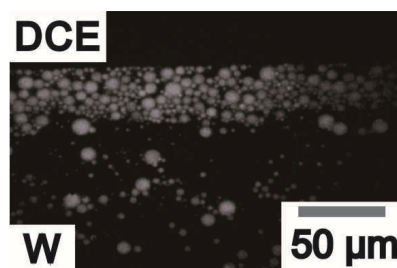


図1 20 mmol dm⁻³のTPADSおよび2 μmol dm⁻³のR6GDSを含む水溶液と水飽和 DCE の界面の共焦点蛍光画像。界面形成から 15 分後。