

M208

自発的に生じる液膜の周期的な穴の開閉

(同志社大理工)○(正)伴 貴彦*・古道裕樹・(正) 塩井章久

1. 緒言

pHに応じて界面活性が変化する物質を含ませた油滴を、アルカリ性緩衝液中に生成すると、Marangoni 対流が起こり、油滴が自発的に運動する。その運動は pH に応じて変化することが既存の研究でわかっている。平衡状態でエマルションが形成できるほどの高濃度の界面活性剤を含み、かつ毛管長以上の大きさの液滴を非平衡状態で生成すると、第二の不安定性一穴の開閉一が観測された。この穴の開閉は周期的に起こった。本研究では、この穴の開閉のダイナミクスを油滴の変形による膜張力と開口した穴の縁に生じる線張力との競合を考慮に入れたモデルを用いて定量的に評価した。

2. 実験方法

0.8M 以上のジ2エチルヘキシルりん酸(DEHPA)を含むニトロベンゼン液滴を pH7.41 りん酸緩衝液中に生成し、液滴の挙動を高速度カメラを用いて観察した。

3. 実験結果および考察

既存の研究より以下のことがわかっている。平衡状態において pH が 5 を越えると、DEHPA を含む液滴界面は急激に界面張力を下げる。これは DEHPA のプロトンが乖離し、界面活性作用が上昇したからである。pH7.41 のりん酸緩衝液中で DEHPA を含む油滴を生成すると、自発的に並進運動を起こす。Marangoni 対流が起こり、液滴内部で上向きの循環流が発生し、その軸が垂直面から傾くとその傾いた方向に液滴が並進運動を行う。この運動は連続相中の pH に大きく依存し、酸性緩衝液中では液滴は並進運動を行わなかった。

液滴の並進運動の後期段階に入ると、運動性が弱まり液滴の水平面への投影面積が非常に大きくなる。これは液滴界面での DEHPA の乖離反応が進行し、界面張力が大きく減少し、液滴が肥大したからである。毛管長以上の大きさを持つ液滴を生成すると、長時間経過後には液滴の投影面積が非常に大きくなり、変形しやすくなる。このとき第二の不安定性一穴の開閉一が発生した。この穴は液滴を貫通しており、水一油一水で構成される液膜が開閉していることに相当する。

液滴内部の流れを観察することにより、液膜に穴の核が発生するまでには以下の過程があることがわかった。(1) 界面張力の減少により液滴が伸張し、(2) 液滴内部の上昇流によって液滴の中央部が下から膨らみ、(3) 変形により膜張力が発生し、(4) 液膜の厚みが臨界値に達すると、穴が開く。典型的な液膜の開閉のダイナミクスを Fig.1 に示す。液滴のほぼ中央付近に穴が突然形成され、急激に膨張し、緩やかに減少している様子がわかる。その穴の半径 r の経時変化を Fig.2a に示す。穴の開閉のダイナミクスは以下に示す 4 つの過程から成り立っている。(i) 指数関数的な拡張、(ii) 最大半径までの拡張、(iii) 緩やかな収縮、(iv) 急速な収縮過程。この穴の開閉のダイナミクスは巨大ベシクルの穴の開閉と酷似しており¹⁾、(iii) の過程では膜張力と開口した穴の縁に生じる線張力とが競合し、穴のダイナミクスは次式で表される。

$$R^2 \ln r = -\frac{2\tau}{3\pi\eta} t + c$$

ここで R は液滴の半径で、 r は穴の半径、 τ が線張力、 η は連続相の粘度、 c は定数を表す。 $R^2 \ln r$ は時間 t に比例しその傾きから線張力 τ が求まる (Fig.2b)。その結果を Fig.3a に示す。DEHPA 濃度の増加に伴い線張力は減少した。この穴の開閉は連続的に起こる。その誘導期間と液滴体積の関係を Fig.3b に示す。体積の増加に伴い誘導期間は減少した。

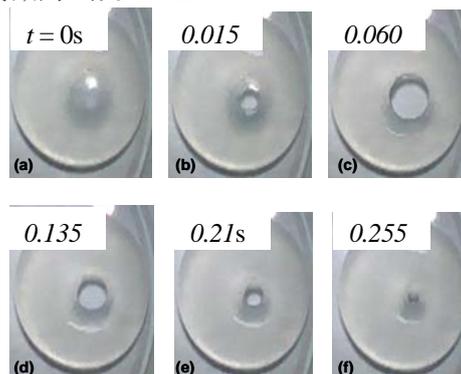


Fig.1 Appearance of a hole in an oil droplet containing 1.2M DEHPA in phosphate buffer solution.

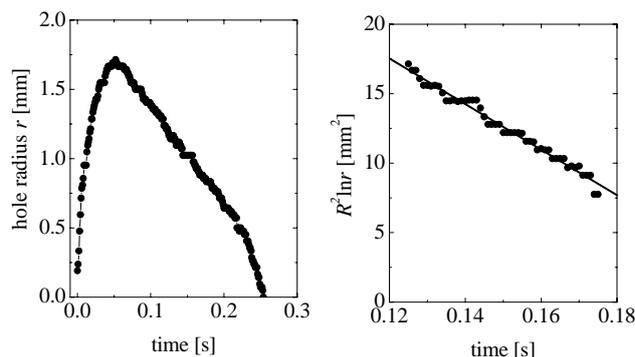


Fig.2 For the droplet of Fig.1, (a) hole radius as a function of time and (b) linear portion of $R^2 \ln r$ versus time plot.

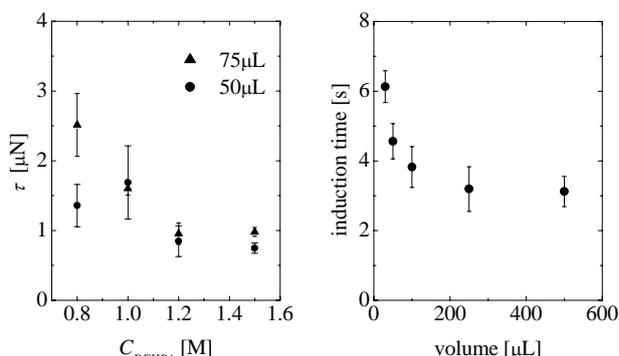


Fig.3 (a) Line tension of liquid membrane edges τ as a function of DEHPA concentration. (b) Induction time between successive holes in an oil droplet containing 0.8M DEHPA against volume of droplet

参考文献

1) F. Brochard-Wyart., *Physica A*, vol. 278(2000)32

* TEL:0774-65-6577

E-mail: tban@mail.doshisha.ac.jp