

油／水界面に発生する振動とその伝播

桐蔭学園横浜大学 工学部

川久保 達之 小林 貴

界面活性剤水溶液とヨードのニトロベンゼン溶液が接する界面には数10分にもわたって継続する波の伝播が観測されるが、それは界面の各部分が間欠的反應によって油水のエマルジョンを形成する潜在能力をもっているからであると考えられる。それを証拠づけるために、細いチャンネルで結ばれた二つのプールの一方に界面活性剤水溶液を、他方にヨードのニトロベンゼン溶液を入れた集中定数的な系でも、界面振動が長時間にわたって継続することを観測した。また、同時に測った両相間の電位差振動は界面振動にくらべて位相が 90° 遅れることが分かった。

1. はじめに

人類が人工的に編み出したエネルギー変換技術は、ソースが化石燃料の場合でも原子核エネルギーの場合でも、一旦熱エネルギーに変えてから機械的エネルギーもしくは電気的エネルギーに変える方式である。これに対し生体系が自然に行っているやり方は化学的エネルギーの機械的エネルギーへの直接変換である。筋肉の収縮や植物内の原形質流動におけるミオシン・アクチンの滑り運動はその例であるが、そのエネルギー変換の機構は物理・化学の立場から理解されたとは言い難い。

一方、生物とは関係なく、化学的エネルギーから純粹に化学的および物理的プロセスによって直接運動が引き起こされている現象もある。ここで取り上げるのはその例で、界面活性剤の水溶液とニトロベンゼンのような油にヨードを溶かしたものの境界面に発生する振動とその伝播である。形の上でこれとよく似た液体表面波との比較が考えられるが、液体表面波の場合粘性による減衰が大きく、実験室内程度の大きさの水槽実験では、一度立てた波はせいぜい2-3分もすればおさまってしまう。それに対し、油／水界面に発生する波の伝播は20-30分も続くもので、そこでは継続的なエネルギーの供給がなされていると考えざるを得ない。ここでは、この油／水界面の波動伝播現象の実験事実を示し、それを開放系の現象という立場に立って考えて見る。

2. 界面波動伝播の観察

この種の油／水系における界面の周期的運動は Dupeyrat & Nakache¹⁾ によって見い出されて以来多くの実験が行われている。甲斐等²⁾は図1のような二重円筒容器にヨードのニトロベンゼン溶液と界面活性剤水溶液を入れたときに発生する界面波動の形が両溶液の濃度によってどう変わるかを系統的に調べている。Sack³⁾はシャーレに界面活性剤水溶液とヨードとサリチル酸のニトロベンゼン溶液を入れたときの界面の回転を詳細に調べ、

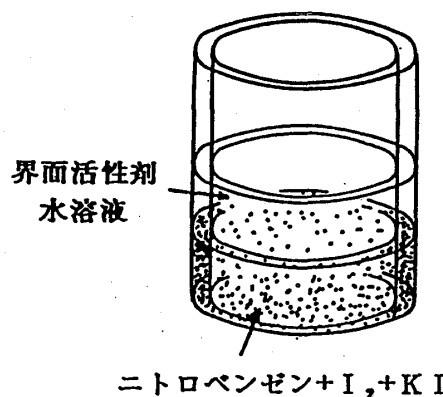


図1 二重円筒容器

界面の不安定性と関与していると思われる反応プロセスを論じている。更に吉川等⁴⁾はシャーレの中で、水相と油相を4枚の前後非対称な回転羽根で覆うことによって安定した回転を実現させ、化学的エネルギーの機械的エネルギーへの直接変換を目で見る形で示している。ここでは先ずそれらの仕事とは重複するが界面波動の伝播の様子を確認し、次章で伝播を継続的に維持するエネルギー源と考えられる化学振動様相を示す。

図2は直径が46mmと30mmの二重円筒の円環部の底部にヨードの30mMニトロベンゼン溶液を、上側に界面活性剤の一種である塩化トリメチル・アンモニウムの10mM水溶液を入れたときに発生する界面波動のある時刻($t=1.1$ s)における波形である。水溶液中の2つの点列は、波に引きずられて動くラテックス粒子の $t=0$ から1.1sまでの位置を示している。この波動の伝播は40分程続き、最後は水溶液全体が反応生成物と思われる乳濁液となって止まる。

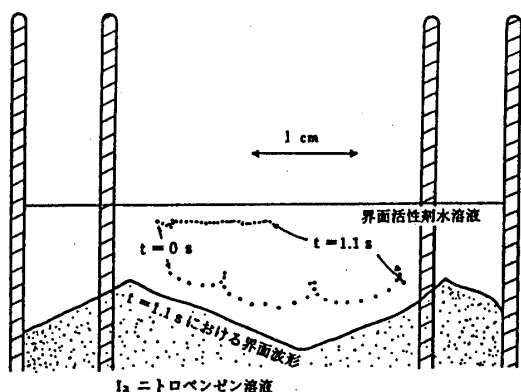


図2 二重円筒容器内での界面波形と水溶液中のラテックスの運動

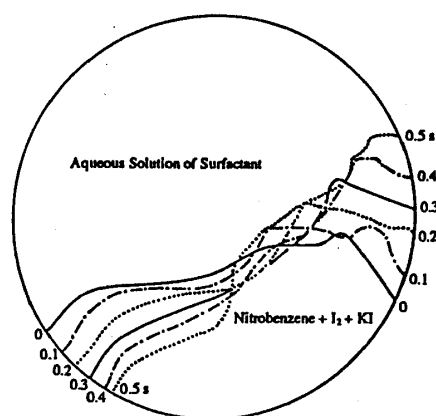


図3 シャーレ内での水/油界面の運動

このような界面波動の発生と伝播はシャーレの中に二分された水と油の境界にも見られる。図3は直径95mmのシャーレの中での、10mMの塩化トリメチル・アンモニウム水溶液と30mMヨードのニトロベンゼン溶液との境界面波動の伝播と境界面そのものの回転運動を示したものである。この場合も運動は30分程続き、水溶液全体が白濁化して静かになる。

3. 継続的波動伝播を維持する振動的化学反応

化学反応を伴わない波は、粘性のためすぐ減衰してしまうものである。実際、界面活性剤を含まない水と、ヨードを含まないニトロベンゼンの境界には波は発生しないし、また無理に波を作ってもすぐ減衰して伝わっていかない。このような波の伝播が実現するには、どこか一箇所で反応が起きると界面が不安定になって凹凸が生じ、その反応の刺激を受けて隣接する場所が次々と断続的に反応を起こし、凹凸が波となって伝わるとすれば考えやすい。ここで、“断続的反応”ということが重要であって、連続的反応では波は形成されない。つまり界面のどの場所も、そこ自体で振動を起こすような潜在能力をもっていて、刺激を受ければ一過性の反応を起こし、それを隣接する場所へ刺激として伝えていくと考えるのである。

そこで図4のように、水と油の相が一箇所の細いチャンネルの中だけで接するようにし

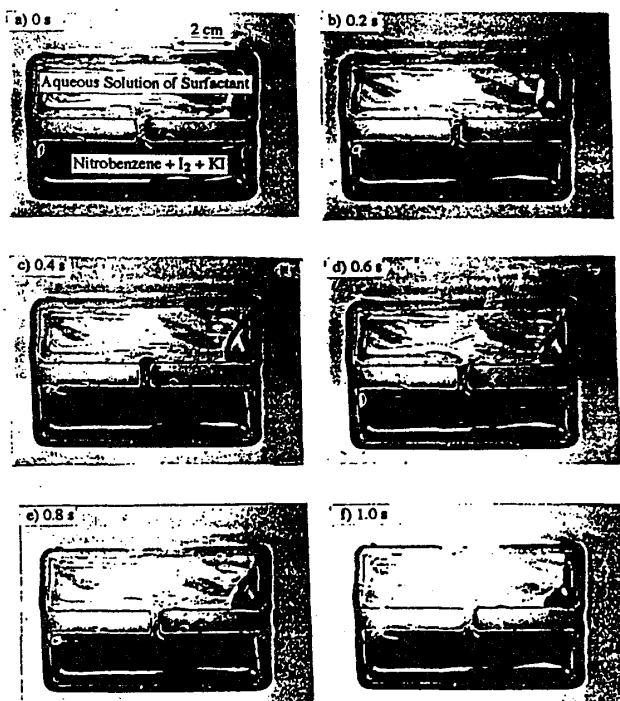


図4 水と油のプールを結ぶチャネル内での界面の運動（0.2秒おきの写真）

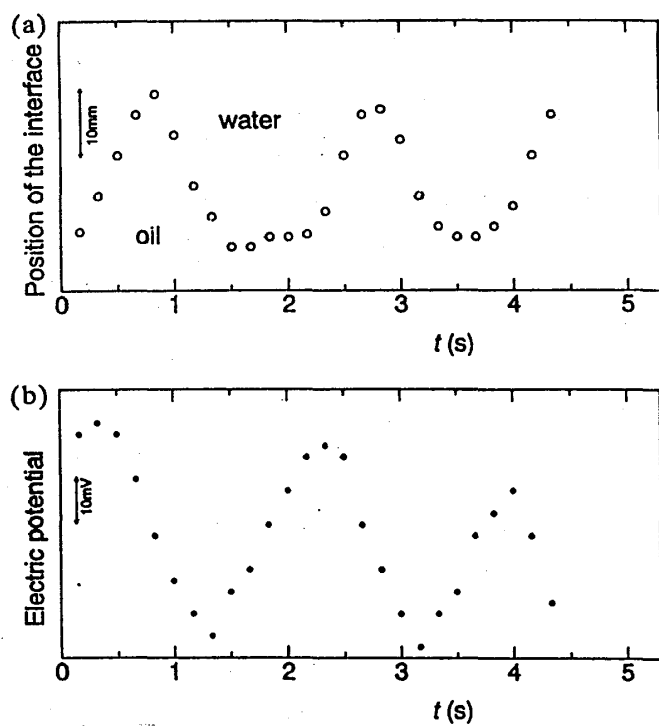


図5 チャネル内の水／油界面の運動 (a) と両相間の電位差の時間変動 (b) の比較

た系を作り、孤立したその部分だけでも長時間、界面振動が起きるかどうかを調べた。容器はガラス製で、水、油用の二つのプールからなり、その間を幅3mmのチャンネルで繋いだものである。結果は約1秒を周期とする境界面の振動が観測され、20分程続いた。図でははっきり見えないが、一回の振動毎に油相が水相を押し出す図4のc)、d)のあたりで、界面付近からエマルジョン様のものが水溶液側へ噴き出すのが観察された。これが1000回も繰り返されるうちに、水溶液全体が白濁して振動がおさまった。また、この界面振動と両相間の電位振動との位相差を見るために、両者の同時測定を行ったところ、図5のように電位振動の位相が界面振動の位相に対し90°遅れることが分かった。

4. 考察

われわれは当初、この振動は水溶液中の界面活性剤が油中のヨードの助けを借りてミセル化する現象で、中間生成物が自己触媒作用の役割を果たすことによって間欠振動が起こるとするモデルを考えていたが、基研の研究会において、「白濁が見えるのならば、ミセルではなく油と水のエマルジョンであろう」との指摘を受けた。実際それが妥当な見方であろう。水と油はそのままではエマルジョンにはならないので、界面活性剤とヨードがエマルジョン化の促進剤になっているのであろう。この場合、界面活性剤の濃度があるしきい値を超えると急速にエマルジョンが形成され、周囲の界面活性剤の濃度が低下するため暫く休息し、濃度が増えるとまた次のエマルジョン化が行われるというような間欠性をもたらすモデルを考えなければならないであろう。波の伝播については、ある場所での一回の反応に伴って界面を通しての一過性のイオンの流れが生じ、それによる電位変化の影響が隣接部分にはみ出して、そこでの反応を誘発してエマルジョン化を起こさせ、これが次々に伝わっていくものと思われる。

一般に波動が伝播するためには、電磁波における電場と磁場、液体表面波におけるポテンシャルエネルギーと運動エネルギーのように、2種類の運動の自由度が交互に相手を生みだしながら進んでいく機構が必要である。ここでは、その2種類の自由度は反応によるイオン流とそれが生み出す電位変化であると思われる。その詳細は今後の課題である。

参考文献

- 1) M.Dupeyrat and E.Nakache; *Bioelectrochem. Bioenerg.* 5 (1978) 134.
- 2) S.Kai, E.Ooishi and M.Imasaki; *J. Phys. Soc. Jpn.* 54 (1985) 1274.
- 3) E.Sackmann; *Temporal Order, Proc. Symposium on Oscillations in Heterogeneous Chemical and Biological Systems*, Ed.L.Rensing and N.I.Jaeger (1984) Springer-Verlag, p.153.
- 4) K.Yoshikawa and N.Magome; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 66 (1993) 3352.