

エタノールを含むアルギン酸バリウムゲル粒子の自己駆動運動

柴間 龍輝, 栗原 大知, 清川 嶺土, 岩田 海翔, 小野 倖輝, 大橋 拓海, 菊池 聖騎, 青木 翔,
西野 航, 佐藤 雄弥, 堀内 健太郎, 吉田 琢海, 沢島 博之*

茨城県立日立北高等学校 科学部 〒319-1411 茨城県日立市川尻町 6-11-1

(2019年11月21日 受付; 2019年12月2日 受理)

Abstract

アルギン酸ナトリウム水溶液にエタノールを加えてからゲル化させると、ゲル粒子が水溶液の表面を自発的に運動する。この現象について次の2点について調べた。1点目はゲル粒子の動きと表面張力の関係についてである。これを実験的に調べるとエタノールには水溶液の表面張力を小さくする働きがあり、ゲル粒子周囲の水溶液の表面張力の差によってゲル粒子が動くことがわかった。2点目はゲル粒子の運動の軌跡や速さについて動画解析を行なった。するとゲル粒子内のエタノール濃度が大きいほど速さは大きくなった。また時間の経過とともにその運動の軌跡はさまざまに変化していくが、その途中で特徴的な軌跡が少なくとも3つはあることがわかった。そして速さは徐々に小さくなり、最後は速さが間欠的に変化し、不規則な軌跡をとる運動を経て停止することがわかった。

Introduction

“人工イクラ”として知られ、近年“つかめる水”で話題のアルギン酸ゲルは、ハイドロゲルの1種であり、食品の増粘剤・安定剤、医薬品などに利用されている。アルギン酸はグルロン酸とマンヌロン酸が重合した多糖類であり、このナトリウム塩は水溶性であるが、2価以上の金属イオンを加えるとゲル化する²⁾。

本校科学部では、これまでアルギン酸ナトリウム水溶液に酸塩基指示薬を加えてゲル化し、pHを判断できる機能性ゲル粒子をつくる研究をしていた。その中でアルギン酸ゲル粒子に酸塩基指示薬のメチルレッド(以下MRとする)を試みに加えようとしたところ、MRは水に不溶なので、一旦MRをエタノールに溶かしてMRエタノール溶液にしてから、それをアルギン酸ナトリウム水溶液に溶かしてゲル粒子を作製した。こうして作られたゲル粒子は水溶液に沈まず、水溶液表面を浮かんだ状態のまま自発的に動き出すことを見出した(Fig.1)。

このような自己駆動粒子系の運動については、これまでに樟脳粒子やプロパノール液滴などに対して、水溶液の表面での自発的運動の詳細な研究が行われている³⁾⁵⁾。今回私たちが調べたMRとエタノールを含むゲル粒子が動く原因についても、ゲル粒子からエタノールが溶け出すときにゲル粒子の周囲の水溶液の表面張力に差が生まれ(マランゴニ効果)、ゲル粒子は表面張力が大きい方向に引っ張られることで動く³⁾と予想される。

今回の研究では、エタノールを含むアルギン酸ゲル粒子の自発的運動について、ゲル粒子の動きと表面張

力の関係を実験的に調べることで、およびゲル粒子の運動の軌跡や速さについて動画解析を用いて調べることを目的とした。

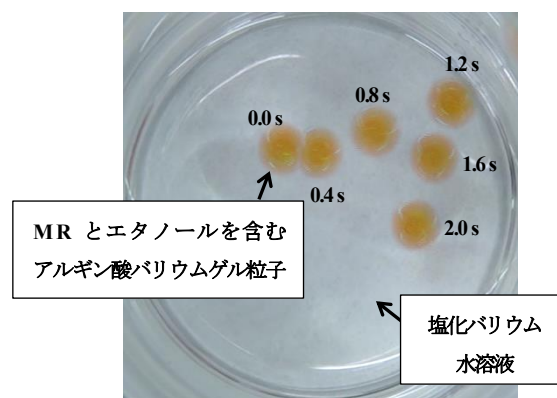


Fig. 1 水溶液上のアルギン酸バリウムゲル粒子の自発的運動の様子

1個のアルギン酸バリウムゲル粒子に対して0.4秒毎に撮影されたスナップショット写真を重ね合わせたもの。塩化バリウム水溶液にMRとエタノールを含むアルギン酸ナトリウム水溶液を1滴滴下すると瞬時にゲル化が始まり、アルギン酸バリウムゲル粒子が形成される。同時にゲル粒子は塩化バリウム水溶液面を滑らかに泳ぎ出す。

Experimental

器具

恒温水槽, スターラー, スターラーチップ, 電子天秤, 100 mL メスフラスコ, 薬さじ, 20 mL ねじ口瓶, $\phi 60$ mm 腰高シャーレ, $\phi 90$ mm シャーレ, 三角フラスコ, シリンジ, スタンド, マイクロピペット, ビデオカメラ, 動画解析用 PC

* Corresponding author. e-mail address: sawahata.hiroyuki@post.ibk.ed.jp

試薬

アルギン酸ナトリウム 500-600(和光純薬), MR (東京化成), エタノール, 塩化バリウム二水和物(和光純薬)

試薬の調製

1.0 mol/L 塩化バリウム水溶液, 0.1 % MR エタノール溶液を調製し, ストック溶液とした。水溶液の調製にはイオン交換水を用いた。0.5 %アルギン酸ナトリウム水溶液はアルギン酸ナトリウム 0.50 g をイオン交換水 99.5 g に加え, マグネティックスターラーで 24 時間攪拌し続けて溶解させた。

実験の直前に 20 mL ねじ口瓶に 0.5 %アルギン酸ナトリウム水溶液 5.0 mL にイオン交換水 1.0 mL を加えた。これに MR エタノール溶液 1.0 mL を少量ずつよくかき混ぜながら加えていき, MR とエタノールを含むアルギン酸ナトリウム水溶液をつくった。

ここで, 今回の研究で MR はゲル粒子の運動を視覚化するための色素として用いた。なお MR を加えようが加えまいが, ゲル粒子の運動には影響がないことは確認されている。

操作

直径 60 mm 腰高シャーレに 1.0 mol/L 塩化バリウム水溶液を 20 mL 入れた。MR とエタノールを含むアルギン酸ナトリウム水溶液をシリンジに入れて, 1.0 mol/L 塩化バリウム水溶液の液面より高さ約 1 cm のところから 1 滴滴下した。すると瞬時に液滴はゲル化しつつ, 塩化バリウム水溶液の液面を自発的に滑走し始める。その様子をビデオカメラで撮影し, PC で動画解析した。すべての実験は恒温水槽内で, 25 °C の条件で行った。記録した動画はソフトウェア AviUtl で無圧縮 AVI 形式に変換し, 動画解析には Fiji を用いた⁵⁾。

Results and Discussion

1 ゲル粒子の動きと表面張力の関係

1.1 ゲル粒子の周囲に洗剤を加えた

ゲル粒子の運動は時間経過とともに遅くなる。また時間が経つとゲル粒子の外側の塩化バリウム水溶液が水に溶けにくいはずの MR の色にかすかに染まることから, 時間とともにゲル粒子からエタノールが溶け出していることがわかる。またエタノールはセッケンと同様に水の表面張力を下げる作用があることから, アルギン酸バリウムゲル粒子の運動には表面張力が強く影響していると考えられる。そこで水面の表面張力を小さくする作用を持つ洗剤(界面活性剤)をゲル粒子の浮かんでいる水溶液に添加し, ゲル粒子の運動への影響を調べた。

まず塩化バリウム水溶液 20 mL に, 市販の液体洗剤をイオン交換水で 2000 倍に希釈したものを 1 mL 加

え, そこへ MR とエタノールを含むアルギン酸ナトリウム水溶液を 1 滴滴下した。するとアルギン酸バリウムゲル粒子が形成されるが, ゲル粒子はほとんど運動をせず, ゆっくりとシャーレの縁に向かって移動し, シャーレの内壁に付着して停止した。次にすでにゲル化し自発的運動をしている粒子の近くに 2000 倍に希釈した合成洗剤を滴下した。すると途端にゲル粒子の速さが遅くなり, 停止した。対照実験として自発的運動をしているゲル粒子の近くにイオン交換水を滴下したところ, ゲル粒子は滴下直後も全く影響を受けず, 滴下前とほぼ同じ運動が続けた。以上の結果, アルギン酸ゲルの自発的運動はゲル粒子の周囲の水面の表面張力が小さくなるとゲル粒子の速さは小さくなることを確かめられた。

1.2 ゲル粒子の周囲にエタノールを加えた

ゲル粒子の外側のエタノールの影響を調べるために, シャーレ内の塩化バリウム水溶液側にもエタノールをそれぞれ 1.0, 1.5, 2.0 mL 加える実験を行った。水溶液中の塩化バリウムの濃度を一定に保つために, エタノールを 1.0, 1.5 mL 加えたシャーレにはイオン交換水をそれぞれさらに 1.0, 0.50 mL 加えて体積を一定にした。それから MR とエタノールを含むアルギン酸ナトリウム水溶液を 1 滴滴下してゲル粒子を作成し, その運動の様子を調べた。その結果を Fig. 2 に示した。

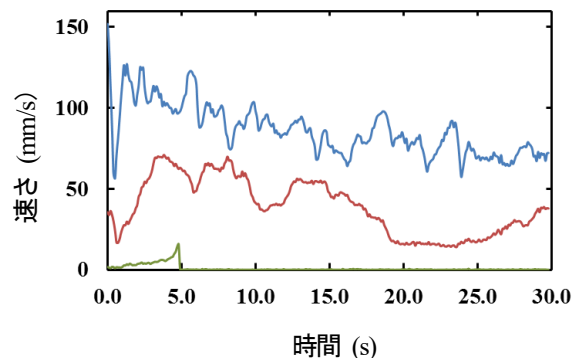


Fig. 2 シャーレ内の塩化バリウム水溶液にエタノールを含ませたときのゲル粒子速さの時間変化

横軸は時間(s), 縦軸は MR とエタノールを含むアルギン酸ナトリウム水溶液を滴下後 30 秒間のゲル粒子の速さ(mm/s)である。塩化バリウム水溶液にエタノールをそれぞれ 1.0 mL(青線), 1.5 mL(赤線), 2.0 mL(緑線)加えた場合である。直径 60 mm シャーレを用いた。

シャーレ内の塩化バリウム水溶液に加えたエタノールの量が 1.0 mL(青線), 1.5 mL(赤線)の場合は, アルギン酸バリウムゲル粒子は自発的運動を行っているが, 明らかに塩化バリウム水溶液に加えたエタノール量が

少ないほど、速さは大きく活発に運動をしているのに対し、塩化バリウム水溶液にエタノールを 2.0 mL 加えた場合(緑線)はゆっくりシャーレの縁に向かって動いた後、シャーレの内壁に付着して停止した。エタノールは水に溶けると水の表面張力を小さくする性質を持つので、塩化バリウム水溶液に洗剤を溶かしたのと同様に、ゲル粒子の周囲の水溶液のエタノール濃度が大きいほどゲル粒子の速さは小さくなることが理解できる。

以上より水溶液面上のゲル粒子の運動は、まずゲル粒子内に含まれるエタノールがゲル粒子表面から周囲の塩化バリウム水溶液へ少しずつ溶け出すとき、どの方向にも均等に溶解するのではなく、溶ける方向に偏りが生じる。より多くエタノールが溶けた方向は表面張力がより減少するためその反対方向側の方が表面張力は大きくなり、ゲル粒子の周囲の表面張力に差が生じる(マランゴニ効果)。その結果、表面張力の大きい方に向かってゲル粒子が引っ張られて動く。一旦ゲル粒子が動き出すとエタノール濃度はゲル粒子の後ろよりも前の方が常に小さいので、エタノール濃度の空間分布はより不均一になり、表面張力差はより大きくなる。よってさらにゲル粒子は加速され、自発的運動は持続する。そして、時間の経過とともにゲル粒子内のエタノール濃度が小さくなり、周囲のエタノール濃度が

徐々に大きくなっていくので、ゲル粒子の速さは遅くなっていき、最後は停止する。

2 ゲル粒子の運動の軌跡や速さ

2.1 ゲル粒子の運動と粒子内エタノール量の関係

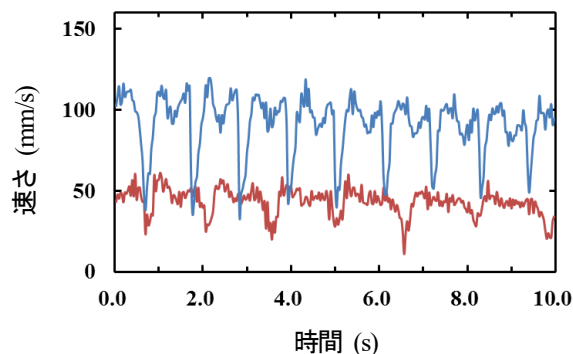


Fig. 3 ゲル粒子中のエタノール量と速度の時間変化

横軸は時間(s)、縦軸はゲル粒子の速さ(mm/s)である。0.5%アルギン酸ナトリウム水溶液 5.0 mL に、MR エタノールとイオン交換水の体積をそれぞれ 1.0 mL、1.0 mL 加えた場合(赤線)と、2.0 mL、0 mL 加えた場合(青線)。エタノール量が多い青線の方が速さはほぼ 2 倍になっていることが分かる。

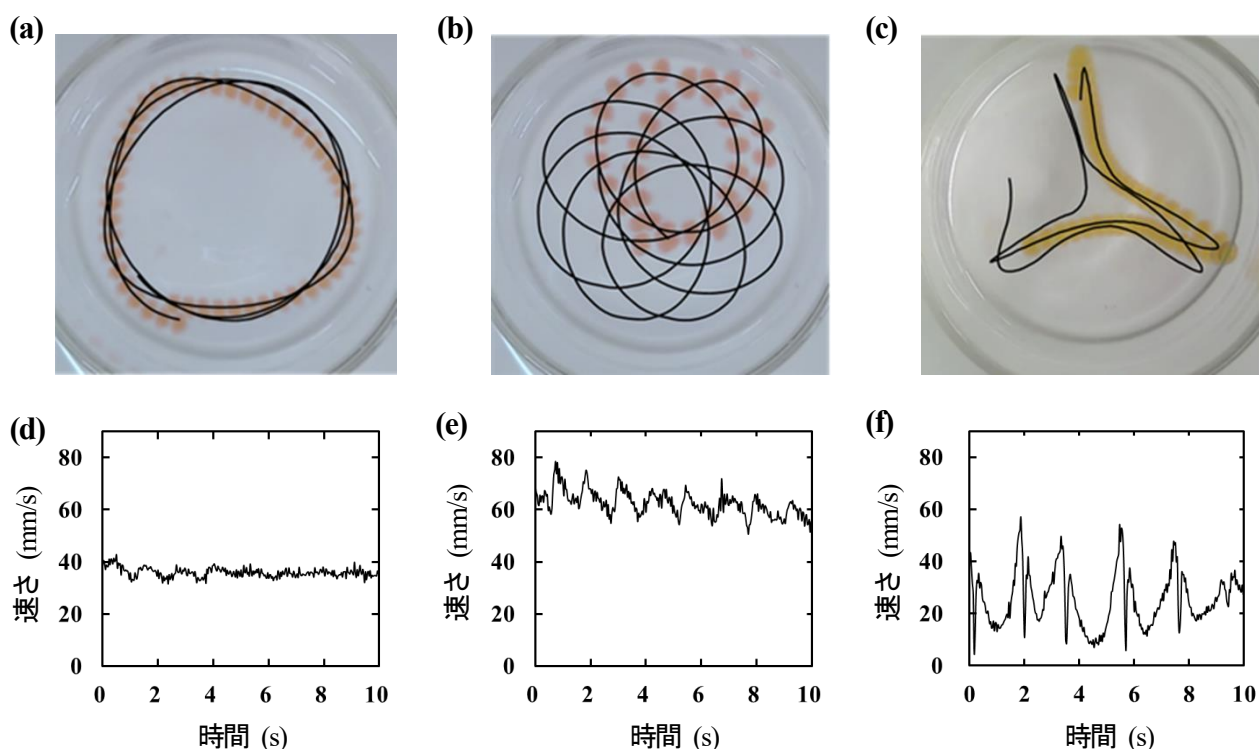


Fig. 4 ゲル粒子の運動の中で現れた 3 つの特徴的な軌跡とその速度の時間変化

(a)-(c)は自己駆動ゲル粒子の運動で見られた 3 つの特徴的な軌跡を示した図であり、(d)-(f)はその速さの時間変化を示した図である。(a)、(d)は大きくほぼ円形に運動する軌跡と速さ、(b)、(e)は楕円が閉じずに少しずつ容器の中央の周りを回転していく準周期的な軌跡とその速さ、(c)、(f)は容器の中央付近と縁の間を、速さを変えながら直線的に運動する軌跡とその速さを示す。直径 60 mm の腰高シャーレを用いた。

ゲル粒子内のエタノール量を変えたときのゲル粒子の速さの変化について調べるために, 0.5 %アルギン酸ナトリウム水溶液 5.0 mL に MR エタノール溶液とイオン交換水をそれぞれ 1.0 mL ずつ加えた場合と, MR エタノール溶液のみ 2.0 mL を加えた場合とで比較する実験を行った。前者でイオン交換水を追加しているのはアルギン酸ナトリウムの濃度を一定にするためである。その結果を **Fig. 3** に示した。横軸は時間(s)であり, MR とエタノールを含むアルギン酸ナトリウム水溶液を塩化バリウム水溶液に 1 滴滴下した後, ゲル粒子の運動が安定した時間を 0 秒とした。運動が安定するまでの時間はエタノール量が 2.0 mL (青線) と 1.0 mL (赤線) とでは 3 秒程度異なるだけであり, この程度の時間差において粒子の速さの違いは小さいとみなしてよい。このときの運動は閉じない楕円軌道(準周期的軌道)を描きながら回転運動をしており, 容器の縁付近に近づいたときに速さが小さくなり, 谷のように減少していた。その谷と谷の間の部分の速さは, MR エタノール溶液を 2.0 mL 加えた方(青線)が, 1.0 mL 加えた方(赤線)よりもほぼ 2 倍大きくなっていた。つまりゲル粒子内のエタノール濃度が高いほど速さは大きくなることがわかった。このことから, ゲル粒子の内側と外側のエタノールの濃度差が大きいほどエタノールの濃度の空間的な偏りが大きくなり, ゲル粒子の進行方向に対する前方と後方の表面張力差が大きくなり, ゲル粒子の速さが大きくなると考えられる。

2.2 ゲル粒子の運動の軌跡の解析

アルギン酸バリウムゲル粒子の自己駆動運動は, その速さは時間とともに小さくなり, その軌道については時間とともに刻々と変化していき, 最終的には停止する。アルギン酸ナトリウム, エタノール, 塩化バリウムの各濃度が同じであっても, 停止するまでに見られるゲル粒子の運動の軌跡は同じになるというわけではない。また, 停止するまでの時間も同じではない。しかし実験を繰り返していく中で, ゲル粒子の運動のある時間の範囲でみるといくつかの特徴的な形の軌跡を描いて運動していることを見いだせたため, これらの軌跡を動画解析した。その結果 **Fig. 4** に示すような軌跡が少なくとも 3 種類は存在することが分かった。(a)~(c)は今回確認できた 3 つの特徴的な軌跡の画像, (d)~

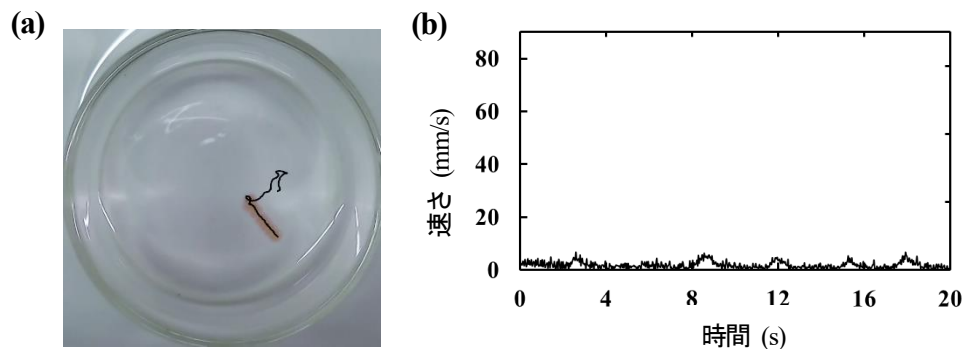


Fig. 5 ゲル粒子の自発的運動の停止直前の軌跡とその速さの時間変化

横軸は時間(s), 縦軸はゲル粒子の速さ(mm/s)である。ゲル粒子の自発的運動は最終的には停止するが, 停止前は間欠的に速度が変化し, 間欠的な運動を行う。

(f) はその速度の時間変化である。(a)は大きくほぼ円形に運動する軌跡, (b)は楕円が閉じずに少しずつ容器の中心の周りを回転していく軌跡, (c)は容器の中心付近と容器の縁の間を, 速さを変えながら直線的に運動する軌跡である。

ゲル粒子のこれら 3 つの軌跡が, ゲル粒子が生成してからどのように出現していくかはいつも同じとは限らないが, 概ね以下の通りになることが多い。アルギン酸ナトリウム水溶液を塩化バリウム水溶液へ滴下してゲル化が起きて生じたゲル粒子は, まず直線的に進んでシャーレの内壁に衝突しては跳ね返されるという運動を複数回繰り返す。その後閉じない楕円の準周期的な軌跡(b)を描く運動が現れ, しばらく継続される。そして次に大きく円運動する軌跡(a)に移行する。軌跡(a)の運動は, 速さが遅くなっていくにつれてゲル粒子の描く円運動の半径は小さくなっていき, あるとき突然, 直線的な往復運動の軌跡(c)に移行する。軌跡(c)は, 時間が経過しゲル粒子の速さが小さくなっていくと, **Fig. 5** のようにシャーレの中ほどでゆっくり漂うような時間が長くなり, 時折スーッと進む間欠的な運動を繰り返すようになる。そして最後ゲル粒子は停止する。

Conclusions

MR とエタノールを含むアルギン酸バリウムゲル粒子の自発的運動は, 表面張力の差により起きており, その大きさはエタノールの濃度に依存することが分かった。すなわち, ゲル粒子に含まれるエタノールは徐々にゲル粒子外へ溶解するが, エタノールには水の表面張力を下げる働きがある。このときエタノールの溶解する領域には偏り(ムラ)があり, 表面張力の大きさに差が生じる(マランゴニ効果)。その結果, エタノールの溶解が少ない(表面張力の大きい)方向にゲル粒子が引っ張られて動く。

また動画解析により, ゲル粒子内のエタノール濃度が大きいほど粒子の速さは大きく, 時間の経過とともにその運動はさまざまに変化していくが, ゲル粒子の自発的運動の軌跡と速さは少なくとも大きな円運動, 閉じない楕円運動, 直線的な運動の3つの特徴的な運動の軌跡があることが分かった。そして速さは徐々に小さくなり, 最後は漂うような不規則な運動を経た後停止する。

References

- 1) 触れる図鑑「つかめる水」, (株)ライブエンタープライズ.
- 2) 塩谷 敏明, 相良 康重, 木村 利昭, 種谷 新一, アルギン酸カルシウムからなるカプセル体の性質, *日本食品工業学会誌*, (1989), **36**, 631-635.
- 3) 末松 J. 信彦, 中田 聡, 化学反応と物質拡散が生み出すアメンボのような運動, *化学と教育* (2011), **59**, 8-11.
- 4) K. Nagai, Y. Sumino, H. Kitahata, and K. Yoshikawa, Mode selection in the spontaneous motion of an alcohol droplet, *Phys. Rev. E* (2005), **71**, 065301.
- 5) S. Nakata, Y. Iguchi, S. Ose, M. Kuboyama, T. Ishii, K. Yoshikawa, Self-Rotation of a Camphor Scraping on Water: New Insight into the Old Problem, *Langmuir* (1997), **13**, 4454-4458.
- 6) 三浦 耕太ほか, ImageJ ではじめる生物画像解析, 学研プラス(2016).
- 7) 土井 正男, ソフトマター物理学入門, 岩波書店(2010).

Acknowledgement

千葉大学 理学部 物理学科 北畑 裕之 准教授, 明治大学 総合数理学部 末松 信彦 准教授, 茨城大学 理学部 山口 央 教授, および茨城大学 工学部 稲垣 照美 教授から示唆に富む有益な助言をいただきました。心より感謝申し上げます。

また本研究を行うにあたり, 財団法人げんでんふれあい茨城財団【平成30年度】第21回げんでん科学技術振興事業よりご支援を頂きました。