

高速度映像で見た音響バブルへの界面活性剤の影響

メタデータ	言語: jpn 出版者: 電子情報通信学会 公開日: 2020-05-27 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 出野, 翔大, 崔, 博坤 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10291/20890

高速度映像で見た音響バブルへの界面活性剤の影響

出野 翔大 崔 博坤[†]

明治大学理工学部物理学科 〒214-8571 川崎市多摩区東三田 1-1-1

E-mail: [†]pkchoi@isc.meiji.ac.jp

あらまし 強力な超音波下で発生した音響バブルは膨張収縮振動を繰り返す。界面活性分子は気泡/液体界面に吸着し、気泡合体などのダイナミクスに影響を及ぼす。ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) 界面活性剤水溶液中で高速度カメラを用いて 100 万 fps の速度で音響バブル観測を行った。超音波周波数は 37 kHz, 87 kHz, 123 kHz の 3 種類、SDS 濃度は 0.1, 1, 5, 10mM の 4 種類である。気泡振動は SDS 吸着により球形振動になりやすいことがわかった。気泡径最大値を高速度映像から求め、そのヒストグラムを作成したところ、水と比べて大きいサイズの気泡が高周波数ほど減っていた。また、気泡成長は SDS 溶液中の方が大きかった。87kHz で SDS 濃度変化を調べたところ、大きいサイズの気泡減少は 5 mM で最も顕著であった。これらの結果は、SDS 吸着により気泡が帯電し気泡間の静電反発力により気泡合体が妨害されること、SDS 吸着によりガスの整流拡散が促進されること、で説明される。

キーワード 音響バブル, 高速度カメラ, 界面活性剤, 気泡合体, 整流拡散

Effect of surface active solutes on acoustic bubbles observed with high-speed camera

Shota Deno and Pak-Kon Choi[†]

Department of Physics, Meiji University,
1-1-1, Higashimita, Tama-ku, Kawasaki 214-8571, Japan

E-mail: [†]pkchoi@isc.meiji.ac.jp

Abstract Intense ultrasound produces acoustic bubbles which repeat the oscillation of expansion and contraction. Surfactant molecules affect bubble dynamics such as a bubble coalescence when adsorbed with bubble/liquid interface. We observed a high-speed shadowgraph of acoustic bubbles in aqueous solutions of sodium dodecyl sulfate using a high speed camera with a speed of 1,000,000 fps. The experimental result of time evolution of bubble diameter showed that a surfactant-adsorbed bubble favors spherical oscillation. Histograms of maximum bubble diameter were obtained from the high-speed movies. The histograms measured at ultrasonic frequencies of 37, 87 and 123 kHz indicated that number of large-size bubble considerably decreased compared to the case in pure water and this tendency is marked at higher frequencies. The histograms measured at various SDS concentrations at 87 kHz showed that the decrease in large-size bubbles is significant at the concentration of 5 mM. These results are elucidated in terms of electrostatic repulsion force between charged bubbles, which inhibits bubble coalescence. The increase in rectified diffusion is also noticed in the histogram.

Keyword Acoustic bubble, high-speed camera, surfactant, bubble coalescence, rectified diffusion

1. はじめに

強力な超音波を水中に照射すると、ゴミなどについていた微細なガス状核が圧力減少時に気泡に成長する。液体に溶けていたガスが気泡に徐々に入り込んで（整流拡散）気泡はさらに成長し、ついには激しく膨張収縮を繰り返す音響バブルに至る。複数生まれた音響バブルは、2次 Bjerkness 力により互いに引力が働いてクラスターを作っ

たり、場合によっては合体する。

SDS (Sodium Dodecyl Sulfate, ドデシル硫酸ナトリウム, $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$) のような陰イオン性界面活性剤は、水中では分子両端が疎水基、親水基となるため気泡に吸着する性質をもつ。音響バブルに SDS 分子が吸着すると、気泡ダイナミクスに大きな影響を与えることが予想される。これまでの研究では、ソノルミネセンス [1,2] や Acoustic

emission[3]によってSDSの影響が調べられている。その中で、整流拡散や気泡合体に影響を与えることが予想されているが、直接それを調べた例はまれである。本研究では、高速度カメラを用いてSDS水溶液中の音響バブルを直接観察し、気泡の膨張収縮振動の時間変化や気泡最大径の分布を測定した。SDS濃度によって気泡合体への影響が変化することなどがわかった。

2. 実験

試料の SDS 水溶液は空気飽和のまま矩形ガラスセル (55×55×70 mm) に入れ、セル後方から光ファイバで導かれた白色光を入射する。セル底面にボルト締め振動子 (共振周波数 28 kHz) を接着し、インピーダンス整合器、パワーアンプを介して 0.7-7 W の超音波を入射する。超音波周波数は振動子の高調波を用いて 37 kHz, 87 kHz, 123 kHz の 3 種類で行った。SDS 濃度は 0.1, 1, 5 and 10mM である。セル正面側に高速度カメラ (島津製作所, HPV-02) を設置し、気泡の影絵動画を撮影する。撮影速度は最高 100 万 fps である。カメラには最高 15 倍のズームレンズを装着した。撮影サイズは 1.46 x 1.22 mm であり、測定可能な最小気泡サイズは約 4 μm であった。気泡径は画像から ImagePro ソフトを用いて求めた。

気泡振動の時間変化、気泡径分布の周波数依存性、気泡径分布の SDS 濃度依存性について調べた。

3. 結果と議論

3.1 気泡の変遷と SDS 効果

多数の気泡が生まれてから発光に至るまでの変遷をたどってみる。音波の圧力変動によって、液体中の壁やゴミなどに付着していた気泡核に

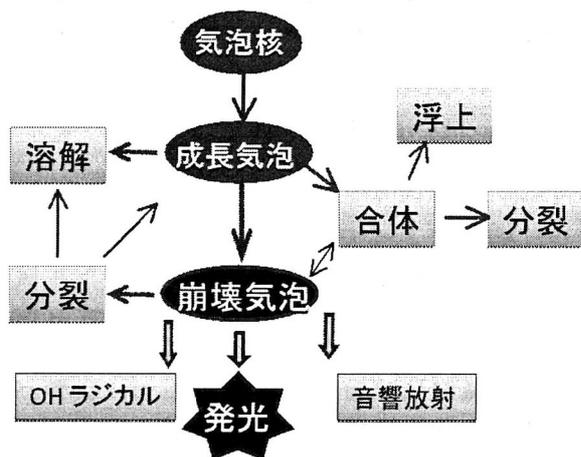


Fig.1 History of acoustic bubbles.

溶解ガスが入り込み、小さい気泡が成長する。(整流拡散) これを Fig.1 では「成長気泡」と記してある。その一部はさらに成長して、激しく膨張収縮振動する「崩壊気泡 (collapsing bubble)」になる。また「成長気泡」の一部は液体に溶解して消滅し、一部は気泡同士で合体して「崩壊気泡」になる。「崩壊気泡」になっても振動が激しいため非球形の振動を引き起こしやすく、分裂して小さい気泡になるものもある。また、気泡同士で引力が働きクラスターを作ることもある。「崩壊気泡」の内部は高温になるので、水分子が分解されて OH ラジカルができたり、発光を引き起こす。OH ラジカルの一部は気泡内から液体側に溶けだし、気泡周囲に他の物質があると種々の化学作用を及ぼす。また、気泡壁の振動により周囲液体に圧力波を放射する。気泡の運動エネルギーの大部分はこの音響放射 (Acoustic emission) として消費される。

界面活性剤が主に影響を与えるのは、整流拡散と気泡合体に関するところである。SDSが気泡に吸着した状態では、膨張時にはその影響は少ないため液体側からガスが流入する。しかし、径の小さい圧縮時には気泡内から液体側にガスが出にくくなる。このため純水の場合と比べて気泡の成長速度が大きくなることが知られている。[4] また、気泡に SDS 分子が吸着すると、気泡周囲はマイナス電荷になり、Naがイオン化するのでマイナス電荷近くに Na⁺ が存在するようになる。これを電気二重層という。このように気泡が電荷を帯びるので、クーロン静電力による電氣的反発が生じることになる。膨張収縮する気泡間には 2 次のビヤークネス力が働いて気泡合体を促すが、静電反発力のため合体が阻害される。SDS の濃度 1mM 程度の水溶液では、キャビテーションが起きても目に見える気泡数が極端に少なくなる。これは気泡合体が阻害され、大きい気泡が減少した結果である。

3.2 音響バブル振動の時間変化

Fig.2 は、周波数 87 kHz で純水、SDS 濃度 0.1mM, 5mM での 5-6 個の気泡振動の径変化を気泡画像から測定した求めたものである。(a)の水では気泡振動の波形が乱れている。これは気泡が非球形振動しているためである。SDS 濃度を大きくするにつれて波形は滑らかになり、球形振動に近づくことがわかる。また、SDS 濃度が大きいほど膨張収縮にかかる時間が短くなっている。これは表面張力の低下のためかもしれない。

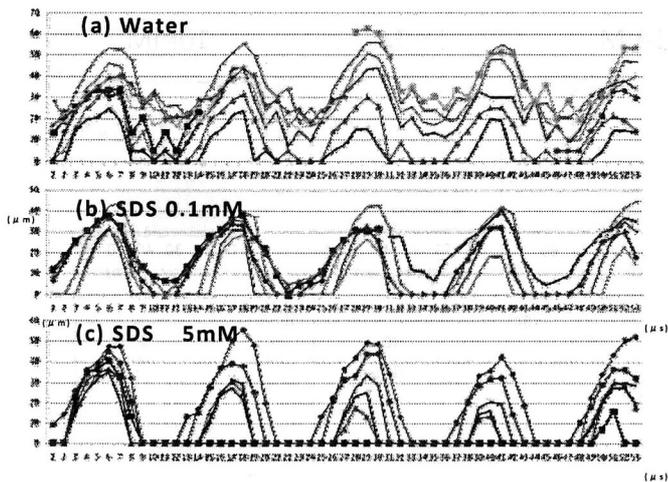


Fig.2 The time evolution of bubble diameters observed in (a) deionized water, (b) 0.1 mM SDS solution and (c) 5mM SDS solution at 87 kHz.

3.3 気泡径分布の周波数依存性

水と濃度 1 mM SDS 水溶液中の 36, 82 and 124 kHz における気泡最大径分布を印加電圧 35V で測定した。Fig.3 は 100 万 fps で撮影した高速度映像から求めた気泡最大径のヒストグラムを示す。それぞれのグラフのサンプル数は 216-359 である。Figs. 3(a)-3(c) は 1 mM SDS 溶液, Figs. 3(e)-3(f) は水の場合についてである。最大径の平均値は周波数とともに減少し, SDS 溶液では 36 kHz で 33.6 μm , 124 kHz and 25 μm , 水では 36 kHz で 37.1 μm , 124 kHz で 24 μm である。ヒストグラムを比べて最も顕著な差は, SDS 溶液では最大径の大きいデータがなくなっていることである。それは高周波の方がより顕著である。これは, 気泡間の静電反発力のため気泡合体が阻害されたためである。高速度映像では, SDS 溶液で気泡合体が観測されないわけではないが, その頻度は水と比べてずっと少なかった。

もう一つの特徴は, 頻度が最大になる気泡径は水よりも SDS 溶液の方が大きいことである。例えば, 124kHz で, 水では最大約 20 μm の気泡径のものが多く, SDS 溶液では約 30 μm のものが多く。平均値では逆の傾向になっているが, これは水では最大径の大きいデータ数が多いためである。Lee らは[3] 気泡界面に界面活性分子が吸着すると気泡成長率が高くなることを報告しているが, その結果と定性的に一致している。

結果をまとめると, 1mM SDS 溶液では気泡合体が減少して最大径約 40 μm 以上の大きい気泡

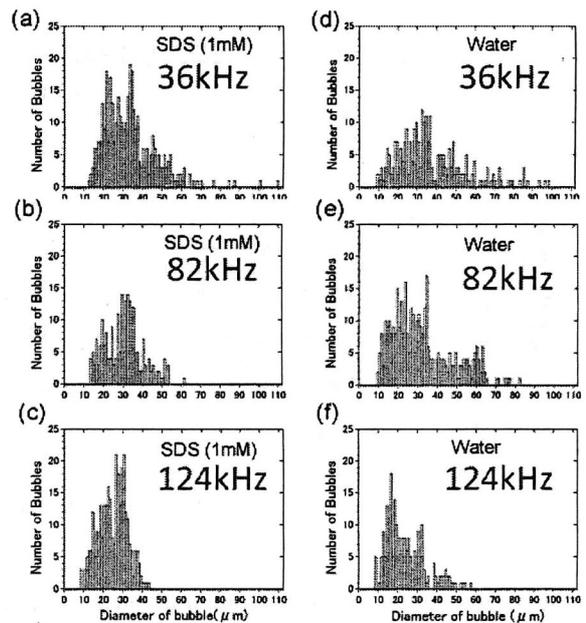


Fig. 3 : Histogram of the maximum diameter of cavitating bubbles measured in 1 mM SDS solutions (a)-(c), and in water (d)-(f). Ultrasonic frequencies were 36 kHz (a) and (d), 82 kHz (b) and (e), and 124 kHz (c) and (f). Applied voltage was about 35 V. The bubbles larger than 40 μm are drastically decreased at 124 kHz in SDS solutions.

が減り, 最大径 20-30 μm の小さい気泡は増える。

3.4 気泡径分布の濃度依存性

周波数 87kHz で SDS 濃度 0, 0.1, 1, 5, 10 mM について気泡最大径を測定した。そのヒストグラムを低電圧, 高電圧印加の場合について Fig.4 に示す。サンプル数は 129-374 である。SDS 濃度とともに気泡最大径は減少し, 5 mM で最小値をとり, 10mM ではふたたび増加している。低電圧よりも高電圧の方がその傾向は顕著で, 特に 5 mM の高電圧で著しい。SDS 分子の吸着による気泡合体の阻害が 5 mM で効果最大になることがわかる。Ashokkumar[3]らの研究では 1 mM で効果最大になるという報告があるが, 彼らの実験は 515kHz で行っている。SDS 吸着の効果は周波数や音圧依存性が存在するはずである。[5] Choi ら[2]はソルミネセンス発光量の SDS 濃度依存性が 110kHz と 1MHz では異なることを示している。SDS 分子は, 気泡膨張時は気泡壁に吸着して一緒に動けるが, 急激な気泡収縮には追従できず, 気泡壁から離れる可能性がある。SDS 分子が液体中を動く速度は化学緩和測定[6]から予想することができる。1 個の SDS 分子が SDS ミセルに会合する反応速度は $1.2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ at 1mM であることが知られている。これは拡散律速の値である。こ

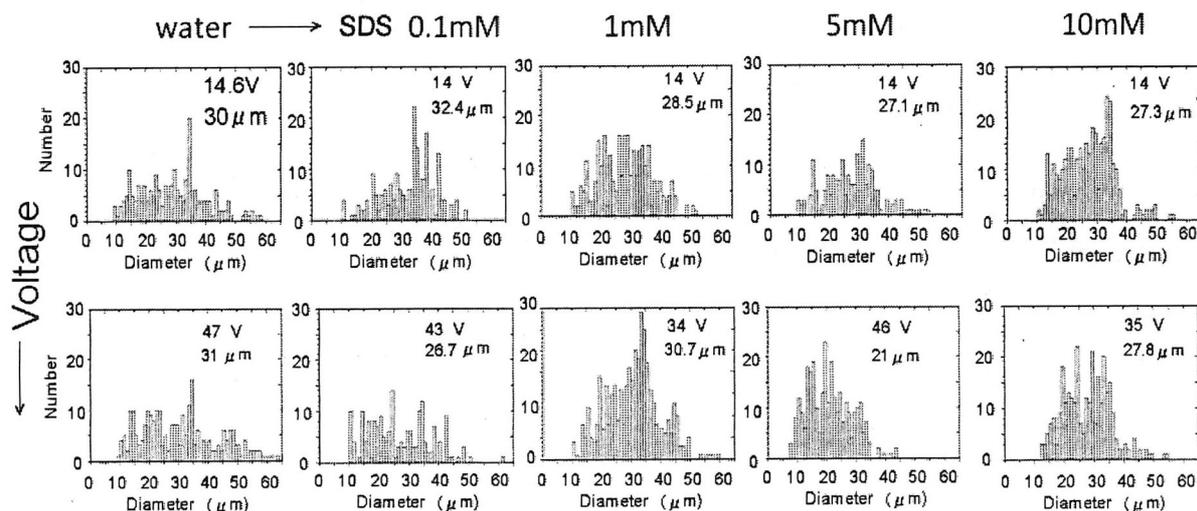


Fig.4: Histogram of the maximum diameter of cavitating bubbles measured in water and 0.1, 1, 5, and 10 mM SDS solutions at low and high voltages described in the figures. Ultrasonic frequency was 87 kHz for all the cases.

れから数百 kHz を境に吸着の状況が変わることが想像される。

Iida ら[7]は 443kHz の超音波下で、SDS 水溶液中の気泡サイズ分布をレーザ回折法で測定している。彼らはバースト超音波を加え、10,000 波 ON, 20,000 波 ON という条件で OFF 中での気泡サイズを計測している。つまり、我々の実験のように気泡が膨張収縮しているときではなく、振動が静止しているときの値である。純水中では気泡径は約 79 μm 、SDS 濃度 5 mM のとき 9 μm と報告している。濃度変化の傾向は我々の結果と同じであるが、SDS では純水と比べて 1 桁近く小さくなっているのに比べて、我々の結果は 30% の差となっていてかなりの差がある。Iida らの実験条件では膨張収縮振動していない気泡を測っているため、キャビテーションと関係ない気泡を評価している可能性がある。その点、我々の実験条件は実際のソノケミストリー反応に影響する状況に対応している。

4. 結論

膨張収縮振動している音響バブルのサイズが、純水中と SDS 界面活性剤中では変化することを高速度映像観測から直接示した。超音波周波数 36kHz から 124kHz では周波数が高いほど気泡径は小さくなる。気泡振動は SDS 中の方が球形振動に近くなる。87kHz では SDS 濃度 5mM で影響は最も大きい。これらの結果は、気泡壁に SDS 分子

が吸着し、気泡間で静電反発力が働くため気泡合体が阻害されることが原因である。

文 献

- [1] M. Ashokkumar and F. Grieser, "The effect of surface active solutes on bubbles in an acoustic field" *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9, pp.5631-5643, 2007.
- [2] P.-K. Choi and K. funayama, "Multibubble sonoluminescence and Na emission in sodium dodecyl sulfate surfactant solutions" 46, pp.4768-4770, 2007.
- [3] M. Ashokkumar, M. Hondnett, B. Zeqiri, F. Grieser and G. J. Price, "Acoustic emission spectra from 515 kHz cavitation in aqueous solutions containing surface-active solutes" *J. Am. Chem. Soc.* 129, pp.2250-2258, 2007.
- [4] J. Lee, S. Kentish and M. Ashokkumar, "Effect of Surfactants on the Rate of Growth of an Air Bubble by Rectified Diffusion" *J. Phys. Chem. B*, vol.109, pp.14595-14598, 2005.
- [5] S. Wu, T. Leong, S. Kentish and M. Ashokkumar, "Frequency effects during acoustic cavitation in surfactant solutions" *J. Phys. Chem. B*, 113, pp.16568-16573, 2009.
- [6] E. A. G. Aniansson, "Theory of the kinetics of micellar equilibria and quantitative interpretation of chemical relaxation studies of micellar solutions of ionic surfactants" *J. Phys. Chem.* 80, pp.905-922, 1976.
- [7] Y. Iida et. al., "Bubble population phenomena in sonochemical reactor: I Estimation of bubble size distribution and its number density with pulsed sonication" *Ultrason. Sonochem.* 17, pp.473-479, 2010.