

〈第 29 回 山崎賞〉

9 粘度比較による PVA ゲル生成のしくみの解明

常葉学園菊川高等学校 自然科学部
2 年 窪田志保 渡邊由貴 藤田有紀 (他 4 名)

1. はじめに

本研究は、サイエンスコミュニケーション活動の中で行った実験から発展したものである。

(1) 研究のきっかけ

2011 年 12 月 23 日静岡科学館で行われた「科学の広場」で小学生を対象に、スライムを用いて化学変化を手の感触や視覚で感じることを目的とした実験演示を行った。これをもとに、「PVA ゲルの酸・塩基による不可逆的变化」というテーマで研究をはじめた。静岡科学館での実験の中にいくつかの疑問点が生じ、私たちはそれを研究テーマとしたものである。これに対し、2012 年 6 月 23 日山崎自然科学教育財団から研究助成金を頂き、本格的な研究の環境が整った。2012 年 11 月 3 日、名古屋大学で行われた第 21 回東海地区高等学校化学研究発表交流会で、助成金を頂いてから進めた研究を「PVA のゲル化における温度の効果について」として発表した。この発表会では愛知、岐阜、三重、長野、静岡の各県の高等学校から 11 件の報告があり、高校生同士の意見交換が行われた。名古屋大学の先生方からも、実験方法などについて助言を頂くことができた。この助言をもとに実験方法を改善した。

(2) PVA ゲル生成に関する疑問

私たちが PVA をゲル化する実験の中で感じた疑問点は①～③などであった。

- ① スライムが冷たいままだと、固い部分と柔らかい部分のムラができるのはなぜか？
- ② PVA と分子鎖の構造が異なるものでは、スライムは作れないのか？
- ③ 四ホウ酸ナトリウム以外のイオン性物質でゲルは作れないのか？

この中で、私たちはまず高分子の分子と分子の間で何が起きているかを知りたいと考えた。

2. 研究計画

(1) 研究対象と観点

この研究の第 1 段階として PVA (ポリビニルアルコール) と PEG (ポリエチレングリコール) を比較することから始めた。今回は次の点を中心に報告する。

- ① PVA と PEG の粘度の差の比較を試みた。
- ② それぞれの高分子水溶液を様々な濃度で調製し、それぞれの粘度を比較した。
- ③ 高分子の重合度の違いを比較した。
- ④ 高分子水溶液の温度による粘度の変化を測定した。

(2) 粘度の測定 (図 1)

粘り気のある溶液に力を加えると形が変わる。文献(1)によると、その力と変形する速さが比例する。このときの比例定数を η で表し、これを粘性率 (粘度) とする。私たちはこれを測定するために、最も簡単な「落球式粘度測定法」を選択した。この落球式粘度測定法では、溶液内を落ちる球体の速さと粘度が反比例の関係にある。

3. PVA と PEG を比較する理由 (図2)

私たちが研究対象に選んだ高分子はPVA (ポリビニルアルコール) と PEG (ポリエチレングリコール) の2つである。PVA は炭素鎖にヒドロキシ基が1つおきについたものである。PEG は炭素鎖がエーテル結合によってつながっている。この2つの高分子の単量体単位 (カッコ内) の構造は異性体とみなすことができ、式量も同じである。本研究の実験では、この単量体単位の数を比較するために、物質量は質量をカッコ内の式量で割ったものとして扱った。

粘度を比較する

粘性の定義 $P = \eta \frac{de}{dt}$

P : 応力 dyn/cm^2
 e : 変形量
 $\frac{de}{dt}$: 変形速度

η : 粘性率 (粘度 viscosity) $\text{dyn}\cdot\text{s/cm}^2$

落球粘度計 η と V は反比例

$$\eta = \frac{(2r)^2 (\rho_0 - \rho) g f_w}{18 V}$$

図1 粘性の定義と粘性率

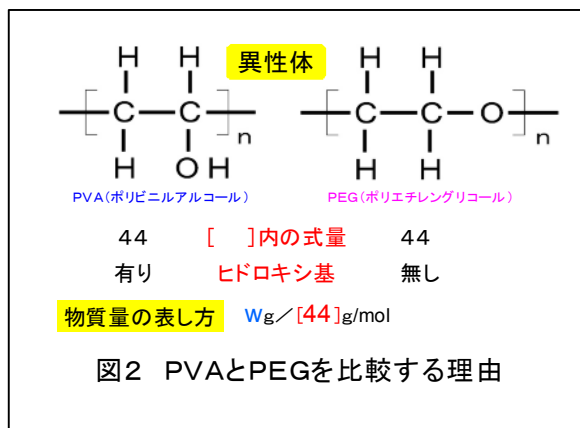
球: r : 半径
 ρ_0 : 密度
 V : 速度
 g : 重力加速度

液体: ρ : 密度
 f_w : 補正係数

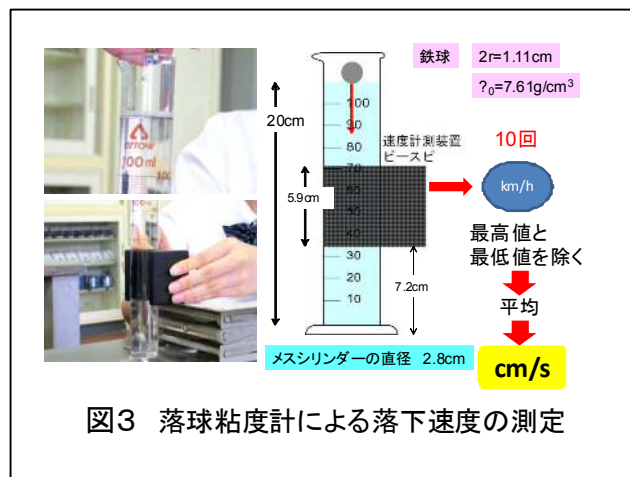
CGS単位で表記

4. 実験方法「落球粘度計による落下速度の測定」(図3)

今回の研究で粘性を定量的に調べる方法として、落球式粘度測定法の装置を用いた。高分子水溶液の容器としては、100mL のメスシリンダーを使った。メスシリンダーは直径 2.8cm、底から 20cm まで溶液をいれた。これに直径約 1cm の鉄球 (密度 7.16 g/cm^3) を落とした。メスシリンダーの底に落ちた鉄球は磁石で拾い上げ、この操作を繰り返した。落下速度が速いため、ヤガミ製の簡易速度計測器「ビースピ」を使って、落下速度を測った。ビースピの下端がメスシリンダーの下端から 7.2cm になるように固定した。ビースピのセンサー部分の幅は、ちょうど 100mL のメスシリンダーの太さと一致した。ビースピでは速度が「km/h」で表示された。1回ごとの誤差が大きいため、落下は 10 回行った。なお、粘性率が落下速度に反比例するため、本報告では落下速度の大小で粘度 (粘性率) の比較をした。



操作を繰り返した。落下速度が速いため、ヤガミ製の簡易速度計測器「ビースピ」を使って、落下速度を測った。ビースピの下端がメスシリンダーの下端から 7.2cm になるように固定した。ビースピのセンサー部分の幅は、ちょうど 100mL のメスシリンダーの太さと一致した。ビースピでは速度が「km/h」で表示された。1回ごとの誤差が大きいため、落下は 10 回行った。なお、粘性率が落下速度に反比例するため、本報告では落下速度の大小で粘度 (粘性率) の比較をした。



5. 結果

重合度の異なる PVA および PEG 水溶液を、いろいろな濃度でつくり、落下速度を比較した。なお、濃度の表し方は質量モル濃度で表した。

(1) 低重合度の PVA と PEG の比較 (濃度の影響) (図4)

図4は重合度 500 の PVA, 重合度 600 の PEG を使い、液温 20°C で測定した結果である。濃度は 0 mol/kg から 1.25 mol/kg まで 0.25 mol/kg おきに溶液を調製した。図4 (a)では横軸に PVA の質量

モル濃度、縦軸は鉄球の落下速度を「km/h」とした。全ての計測点をグラフ上にプロットすると、最大値と最小値の間に10%程度の誤差が生じた。最大値と最小値を除いた残りの平均値を「cm/s」に換算したものが、図4(c)である。PEGについて表した図4(b)についても同様に処理をし、図4(c)に測定値を重ねた。この図の一番左は濃度0、つまり水である。PVAとPEGの2つの高分子水溶液は、いずれも水の時の結果とほとんど差がなかった。

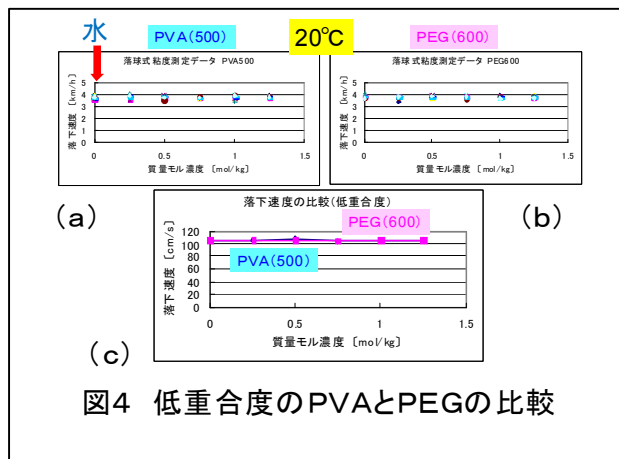


図4 低重合度のPVAとPEGの比較

(2)高重合度のPVAとPEGの比較(濃度の影響)(図5)

重合度2000の水溶液について、同様に実験を行った。PVA 図5(a)、縦軸を「km/h」とし、図5(c)は、その平均値を「cm/s」に換算したものである。PEG 図5(b)についても同様に処理をし、図5(c)に測定値を重ねた。PEGでは濃度による差が無かった。PVAでは、0.75mol/kgを超えると、次第に落下速度が遅くなった。

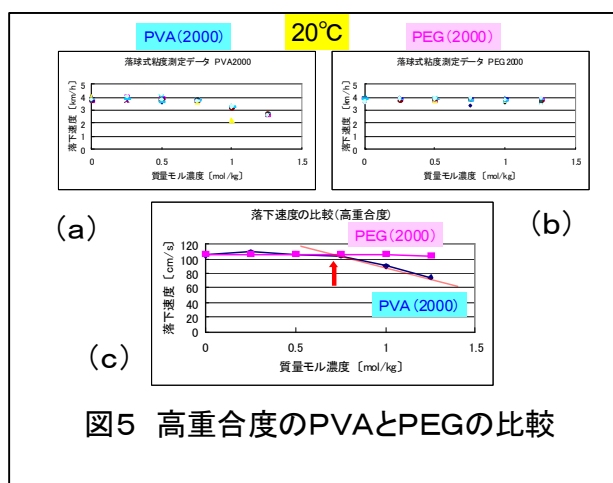


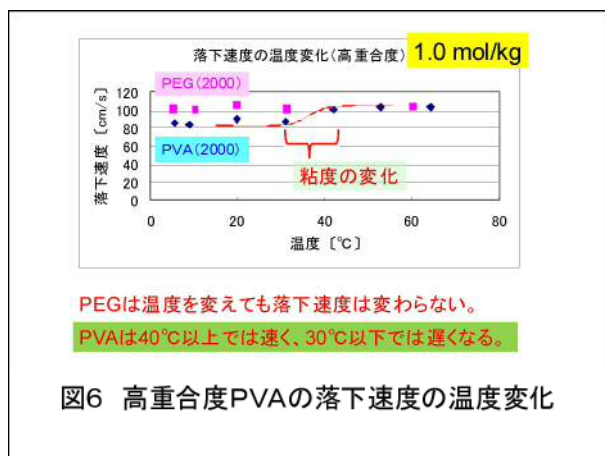
図5 高重合度のPVAとPEGの比較

(3)低重合度のPVAとPEGの比較(温度の影響)

高分子水溶液の粘度と温度について測定をした。まず重合度500程度のものについて、室温から徐々に温度を下げて落下速度を測定した。濃度は、今回の実験で一番濃い、1.25mol/kgとした。溶液を氷水に浸け、0°Cに近づけることによって、粘性が増すと予想をした。しかし、落下速度はほとんど変化しなかった。

(4)高重合度のPVAとPEGの比較(温度の影響)(図6)

重合度2000のもので、0°C付近から60°C付近までの落下速度を計測した。溶液の濃度は1.0mol/kgとした。PEGは温度を変えても差は無かった。PVAは温度を上げていくと、30°Cでは粘り気のあったものが、40°Cではさらさらの溶液になった。40°C以上60°C付近まで、落下速度はほとんど変わらず、水のものとほぼ同じ値だった。



PEGは温度を変えても落下速度は変わらない。

PVAは40°C以上では速く、30°C以下では遅くなる。

図6 高重合度PVAの落下速度の温度変化

6. 高分子溶液の粘度についての考察

(1)ヒドロキシ基の有無について

ヒドロキシ基のないPEGでは、全てのデータで水の落下速度と誤差範囲以上の差が無かった。一方、PVAでは、条件によって落下速度が遅くなり、粘度が高くなった。

(2)重合度の違いについて (図7)

低重合度と高重合度の PVA を比較すると、低重合度の PVA では、濃度を高くしても粘度が高くならなかった。

(3)濃度の影響について (図7)

高重合度の PVA を用いると、低濃度では水の粘度と大きな差はなかったが、高濃度で落下速度が遅くなり、粘度が高くなる傾向があった。今回の実験では 0.75mol/kg あたりに「しきい値」があるような結果が得られた。PVA にはヒドロキシ基があり、重合度が高い PVA ではそれらが水素結合で絡み合い、網目状の構造が出来るのではないかと考えた。

(4)温度の影響について (図8)

高重合度で、「しきい値」以上の濃度の PVA 水溶液中では、長い分子がヒドロキシ基の水素結合により網目状の絡み合いを保っていると考えられる。しかし、温度が高くなると、分子の動きが活発になり、水素結合による網目状の絡み合いがほぐれてしまう。その水素結合が切れる温度が 30℃ から 40℃の間にあると考えられた。

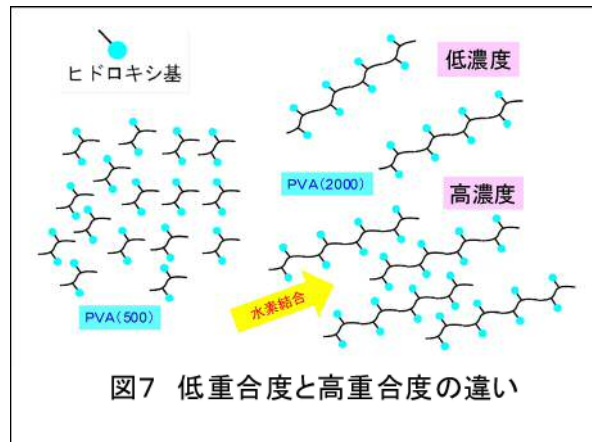


図7 低重合度と高重合度の違い

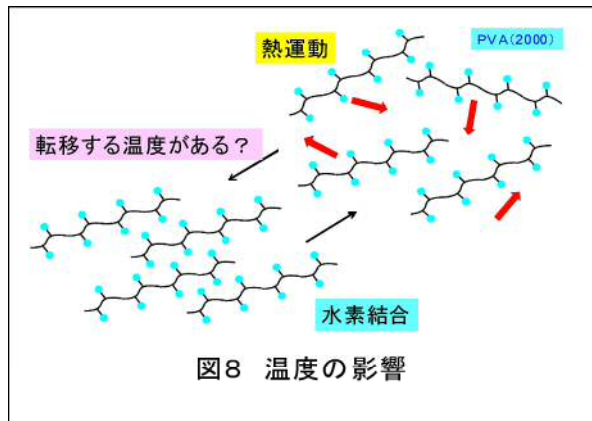


図8 温度の影響

7. スライムの生成過程と温度 (ヨウ素ヨウ化カリウム水溶液による呈色)

これら4種類の高分子水溶液の様子を色によって観察するため、つぎのような実験を行った。

(1)方法

重合度 500 と重合度 2000 の PVA および PEG の 1.0mol/kg の各溶液にヨウ素ヨウ化カリウム溶液を少量加えた。

(2)結果

ヨウ素ヨウ化カリウム溶液は、デンプン水溶液でヨウ素デンプン反応を示し、青紫色に呈色する。PVA 水溶液でも、濃い赤紫色に呈色した。重合度 500 の PVA は濃い色になり、全体が均一になった。重合度 2000 の PVA では濃い呈色を示し、拡散しなかった。一方重合度 500 の PEG では、元のヨウ素ヨウ化カリウム溶液の色と変化が無かった。重合度 2000 のものは着色した。重合度 2000 の PVA

水溶液を 2 日間放置しても、着色した部分は拡散しなかった。これを 60℃まで徐々に加熱すると、もとのヨウ素ヨウ化カリウム溶液の色に戻りながら、拡散していった。水溶液に粘り気がなくなり全体が一様になったものを室温まで冷却すると、温度が下がった部分から 色がつき始め、最終的に全体が一様な濃い赤紫色になった。



図9 ヨウ素ヨウ化カリウム溶液の呈色と温度

(3)考察

- ① PVA の分子間にヒドロキシ基同士が水素結合によって絡み合うことのできるすき間がありヨウ素分子が入り込んだため、呈色したのではないかと推察。
- ② この溶液を 60℃まで加熱したことで分子の動きが活発になり、水素結合が切れ、全体が一様な黄色になった。溶液が冷えると、再び水素結合ができ、分子が絡み合い赤紫色に呈色した。

8. 実験装置について

図3の落球式粘度測定法で求めた値から図1の式を用い水の粘度を算出したところ、文献(2)に載っていた数字とは大きく異なることが分かったため、実験装置を改良を試み、その精度を確かめた。

(1)水の粘性率の算出

図1の粘性率を求める式に図3の装置で求めた水のデータを入れて粘性率を算出してみた。

鉄球の直径：2r=1.11cm 鉄球の密度： $\rho_0=7.61 \text{ g/cm}^3$ 水の密度： $\rho=1.0 \text{ g/cm}^3$

重力加速度： $g=980 \text{ cm/s}^2$ 通過速度： $v=105.3 \text{ cm/s}$ 補正係数： $fw=0.298$

なお、補正係数とは資料(3)によれば、落下する球と容器の壁の間にある液体の粘性によって生ずる誤差を補正するための値である。

$$fw = \{ 1 - 2.102 (2r/2R) + 2.09 (2r/2R)^3 \}$$

落下した球の直径 : 2 r
容器 (円筒形の筒) の直径 : 2 R

これらを式に入れ算出した粘性率は $\eta=1.26 \text{ dyn} \cdot \text{s/cm}^2$ となった。この値は文献値 $1.0 \times 10^{-2} \text{ dyn} \cdot \text{s/cm}^2$ と比べて2桁も大きかった。これについては次のような原因が考えられた。

- ① 鉄球の密度が大きすぎた。
- ② 落下し始めから測定点までの距離が短く、終端速度に達していなかった。
- ③ 鉄球の直径とメスシリンダーの内径の比が大きかった。

(2)落球式粘度測定法の改良

(ア)装置と実験方法

内径 1.72cm 長さ 1m の透明なアクリル管の片端にゴム栓をつけ、それを容器として水を入れた。容器の上部には筒をはめたゴム栓を装着し、液面の中央に球を誘導した。アクリル管をスタンドに固定し、上端から試料となる溶液を入れた。落とす球はプラスチック製の BB 弾で、1つ1つ直径と質量を計り体積と密度を算出した。BB 弾を上端より落とし、50cm~60cm の 10cm を通過する時間をストップウォッチで計った。この測定値から落球速度を計算し、水の粘性率を算出した。

(イ)結果

BB 弾を 20 個使って落下速度を測定し、図1の式から粘性率を求めた。その結果、粘性率が 3×10^{-2} から $1 \times 10^{-1} \text{ dyn/cm}^2 \cdot \text{s}$ となった。しかし、1つ1つの BB 弾が落下する様子を観察すると、揺れながら落ちた球の方が速くなるという傾向があった。

(ウ)考察

参考文献に載っていた数値に近づくことができた。装置を長くしたことと、落球の密度を小さくした効果と考えられる。しかし、文献(2)の値に比べ、まだ数倍から 10 倍程度であった。また、1回ごとの測定値に大きな差があり、この点を改良し測定方法の精度を上げていきたいと考えている。

9. 今後の課題

まず粘度を測定する実験方法の精度を上げたうえで、礫砂に含まれる四ホウ酸イオンのゲル化における役割を解明したいと考えている。

10. 参考文献

- (1)磯直道 他, 食品のレオロジー, 成山堂書店(1998)
- (2)中川鶴太郎, レオロジー第2版, 岩波全書, (1978)
- (3)kotobank.jp 「落球粘度計の式」 <http://kotobank.jp/word/>