

ポリビニルアルコール水溶液の粘度と水溶液中青墨粒子のブラウン運動の関係

2年9組 岡部 直輝 野俣 慶 隅野 里咲
丸岡 侑太 田中 大貴
指導教諭 石橋 涼 仲野 純章

1 要約

液体中のコロイド粒子が、分散媒分子に衝突されることによって、ブラウン運動と呼ばれる不規則な運動を行うことはよく知られている。しかし、分散媒の粘度とブラウン運動の挙動がどのような関係を持っているかを、実際に数値を検証した研究はあまり蓄積されていない。そこで我々は、独自に選定したコロイド粒子と分散媒を題材に分散媒の粘度とブラウン運動の挙動の関係について追究した。その結果、分散媒の粘度とブラウン運動の挙動には相関関係があった。

ABSTRACT

It is well known that colloidal particles in a liquid move randomly because of bombardment by the solvent molecules that surround them. This phenomenon is called Brownian motion. However, there are not many studies that use numerical measurements to examine how the viscosity of the dispersant correlates with the behavior of Brownian motion. Therefore, we varied the viscosity of the dispersion medium and measured the colloidal particle's path length over a set interval of time in each case. We have also selected a colloidal particle and dispersant which suit our experiments. As a result, there is a correlation between the viscosity of the dispersion medium and the behavior of Brownian motion.

キーワード：ブラウン運動、分散媒、粘度、ポリビニルアルコール

Key word : Brownian motion, dispersion medium, viscosity, polyvinyl alcohol

2 緒言

ブラウン運動とは、微粒子が液体や気体中に浮遊する際、熱運動する周囲の分子に衝突されて不規則に運動する現象である¹⁾。この名は植物学者であるロバート・ブラウンに由来する。彼は水中における花粉の不規則な運動が、無機物でも見られる一般的な運動であることを発見した。ブラウン運動の理論的な基礎づけを行ったアインシュタインは、ブラウン運動をする微粒子(以下、コロイド粒子)の挙動と、微粒子をとりまく液体(以下、分散媒)の粘度の大きさとの間の関係を示唆する式を発表している²⁾。しかし、この関係に着目し、実測に基づいて行われた研究は探した限り見あたらなかった。そこで、我々は分散媒の粘度変化に伴うブラウン運動の挙動変化を測定することにした。

3 目的

測定に適した分散媒とコロイド粒子の選定を行い、これらを用いて分散媒の粘度とブラウン運動の挙動の相関について調べる。

4 研究内容

4.1 実験 I

4.1.1 目的

ブラウン運動の観察に適したコロイド粒子を選定す

る。

4.1.2 方法

ブラウン運動すると言われている、粒径が1~100 nm程度の粒子のうち、水溶性でなく、容易に入手でき、安全・安価なものを候補とした。具体的には、酸アクリルNF-06、高級菜種油煙(5星)(以下、すす)、シリカゲル、硫化鉄、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、墨汁(青墨)(以下、青墨)、墨汁(茶墨)(以下、茶墨)を候補とした。純水とこれらの候補粒子を混合し、光学顕微鏡(600倍)で粒子の様子を確認した。粒子の移動距離や粒径の程度は、簡易的に目視で確認した。プレパラートは、ホールスライドガラスに混合溶液を滴下し、カバーガラスをかけて作成した。

4.1.3 結果

表1に示したように、作成直後は酸アクリルNF-06以外すべての粒子でブラウン運動様の不規則な動きを目視できた。しかし、すす、シリカゲル、硫化鉄、酸化亜鉛、炭酸カルシウムを数日後に再び観察すると、粒子が見えなくなってしまっていた。青墨と茶墨は数日後にも粒子を目視できた。また、青墨は茶墨よりも粒径が約3倍大きく、観察が容易であった。

(表1) 目視による候補粒子のブラウン運動の観察

粒子名	作成直後	数日後
酸アクリルNF-06	×	—
すす	○	×
シリカゲル	○	×
硫化鉄	○	×
酸化亜鉛	○	×
炭酸カルシウム	○	×
青墨	○	○
茶墨	○	○

4.1.4 考察

酸アクリルNF-06は、作成直後の観察においてすでに粒子を目視で確認できなかった。酸アクリルNF-06の粒径が小さく顕微鏡での観察が困難であったと考えられる。

一方、すす、シリカゲル、硫化鉄、酸化亜鉛、炭酸カルシウムでは、作成直後には不規則な粒子の動きを観察できたにもかかわらず、数日後には粒子が浮遊しなくなっていた。この理由として、すすは疎水コロイドであるため、凝縮して沈殿してしまっただけではないかと考えられる。また、シリカゲルは吸水性を持つため、吸水して沈殿してしまっただけではないかと考えられる。さらに、硫化鉄、酸化亜鉛、炭酸カルシウムは密度がそれぞれ約4.84³⁾、約5.67⁴⁾、約2.80⁵⁾ g/cm³であり、純水に比べて数倍以上の密度を持つことから、沈殿してしまっただけではないかと考えられる。

青墨と茶墨で数日後もブラウン運動を観察することができたのは、墨汁の主成分であるカーボンブラックの密度が約1.8⁶⁾ g/cm³と純水の密度に近く、沈殿しにくかったからだと考えられる。また、青墨の粒径は0.10~0.20 μmであり、粒径が0.03~0.07 μmの茶墨よりも大きい⁷⁾ので、観察が容易であったと考えられる。

以上より、青墨がブラウン運動の観察に適していると判断した。

4.2 実験Ⅱ

4.2.1 目的

溶質を決定することによって、分散媒を選定する。分散媒の溶媒には純水を使用するため、溶質の決定を行う。

4.2.2 方法

候補溶質は、容易に入手でき、安全・安価で、水溶性であり、分子間力が大きいため水溶液の粘度が高くなると期待される、アルギン酸ナトリウム、グルコース、ポリビニルアルコール⁸⁾、グリセリンとした。上記の溶質のうち、アルギン酸ナトリウムとグルコースは約20℃の純水に、ポリビニルアルコールとグリセリンは約80℃に

加熱した純水に溶解させ、水溶液とした。そして、ポリビニルアルコールとグルコースの水溶液の温度を約20℃まで下げたときに析出しないかどうか、候補溶質の水溶液が時間経過によって変容しないかどうか、3日後に目視で確認した。また、前述の条件を満たす候補溶質に関して、120、160、200、240 g/Lの水溶液を作成し、TVC-10粘度計を用いて、それぞれの粘度を測定した。そして、濃度が120 g/Lの時の粘度に対する相対粘度を求め、濃度変化と粘度の関係を調べた。測定の際には温度を20℃に定めた。温度を一定にした理由は、粘度の原因となる溶液内の分子同士の間にはたらく分子間力が温度の影響を受けるためである。

なお、板を流体内で動かしたとき板面に平行にはたらく剪断応力と単位長さあたりの速度変化を表す速度勾配との間には比例関係があり、その比例定数を粘度とする。使用した粘度計はB型粘度計という種類の粘度計で、ローターの回転に対する溶液の流動抵抗を受けて、内蔵されているバネがねじれることを利用している。このねじれをトルクセンサーでトルク値として検出し、求めたトルク値、ローター、回転数の組み合わせで決まる定数から粘度を算出している。

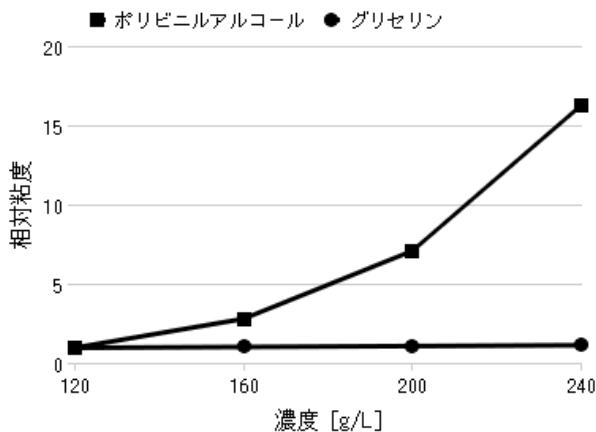
4.2.3 結果

アルギン酸ナトリウム水溶液は作成してから3日後に無色から青色への変色と刺激臭が確認された(表2)。グルコース水溶液は温度を約80℃から約20℃まで下げる過程で析出した。しかし、ポリビニルアルコール水溶液とグリセリン水溶液は温度が約20℃でも析出せず、作成から3日後も観察の妨げとなる変化が見られなかった。

(表2) 候補溶質の非変容性と非析出性

溶質名	非変容性	非析出性
アルギン酸ナトリウム	×	○
グルコース	○	×
ポリビニルアルコール	○	○
グリセリン	○	○

ポリビニルアルコールとグリセリンの水溶液の濃度を120 g/Lから160、200、240 g/Lと変化させたとき、ポリビニルアルコール水溶液の相対粘度の値は2.8、7.2、16.3と変化し、グリセリン水溶液の相対粘度の値は1.1、1.1、1.2と変化した(図1)。ポリビニルアルコールはグリセリンよりも相対粘度が変化しやすいことがわかる。



(図1) 水溶液濃度と相対粘度の関係

4.2.4 考察

アルギン酸ナトリウムは変性し、グルコースは析出してしまった(表2)。グルコースが析出したのは、約80℃での溶解度と約20℃での溶解度に大きな差があるためと考えられる。図1については、グリセリンはポリビニルアルコールに比べて分子量が小さいため、濃度を変化させてもポリビニルアルコールよりも粘度が変化しづらかったと考えられる。以上より、我々の目的としている観察には、3日後も変色、刺激臭の発生や析出がなく、濃度変化に伴って粘度が変化しやすいポリビニルアルコールが適していると判断した。

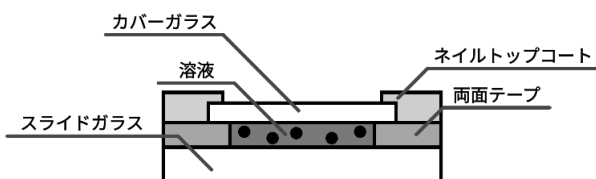
4.3 実験Ⅲ

4.3.1 目的

実験Ⅰ、実験Ⅱで選定したコロイド粒子(青墨粒子)と分散媒(ポリビニルアルコール水溶液)を用いて、分散媒の粘度を変化させたときに、コロイド粒子がブラウン運動によって移動する経路の長さがどのように変化するかを調べる。

4.3.2 方法

青墨粒子、ポリビニルアルコールの粉末、純水を混合して溶液を作成する。濃度が89.4、98.3、103.45、115.3 g/Lとなるようにポリビニルアルコールを純水に溶解させた。その後、市販の青墨をガラス棒の先端に附着させて入れた。そして、TVC-10粘度計を用いて、それぞれの濃度の溶液の粘度を測定した



(図2) プレパラートの断面図

短冊状に切った両面テープをスライドガラスのサイドに平行に貼り、その上にカバーガラスを載せ、その間にできた隙間に溶液を流し込んだ⁹⁾。その後、溶液の蒸発を防ぐために、カバーガラスの4辺と両面テープの上にネイルトップコートを塗って封入した(図2)。光学顕微鏡(600倍)の接眼レンズ越しにカメラを固定し、カメラとパソコンを接続して動画を撮影し、粒子の挙動を解析した。

動画の解析には、視覚的物体追跡のためのプログラムである「DaSiamRPN」¹⁰⁾のモジュールに、奈良県立奈良高等学校第2学年須井健太、成瀬有里が作成したデータの数値計算を行うプログラムを追加したものを用いた。

上記のプログラムを用いて一つ一つの青墨粒子の挙動を30秒間追跡し、移動経路の長さを数値化した。移動経路の長さとは粒子が移動した軌跡の長さである。計測時間を30秒間とした理由は、撮影に成功した動画の数が限られており、これより長くしてしまうとデータ数が減少してしまうためである。

パソコン画面上では[μm]ではなく画素で数値化されるため、[μm]に変換する必要がある。そこで、画面上での2点間の画素数を計測できるプログラム(須井作成)を用い、マイクロメーターの画像の一目盛り(10 μm)あたりの画素数を計測した。

本実験では等しい粒径の粒子を用いて、水溶液粘度のみを変化させて測定を行うことが望ましい。しかし青墨の粒子は様々な粒径をもち、同程度の粒径のみを選別して使用することは難しい。そこで、不十分ではあるものの、ある程度の大きさごとにグループ化することを試みた。動画中の粒子がはっきりと見え、また円形に近い状態のスクリーンショットを撮影し、そこから、先述の画面上での2点間の画素数を計測できるプログラムを用い粒径を測定した。その際、青墨粒子と水溶液の境界は画面で見ると以上不正確なので、小数第二位以下は四捨五入し、0.1 μm単位でグループ化した。

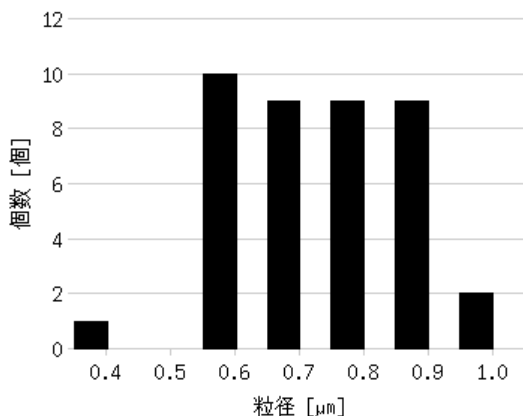
4.3.3 結果

粘度計で粘度を測定した結果、89.4、98.3、103.45、115.3 g/Lの順に、32.1、40.0、45.5、64.4 mPa·sとなった。

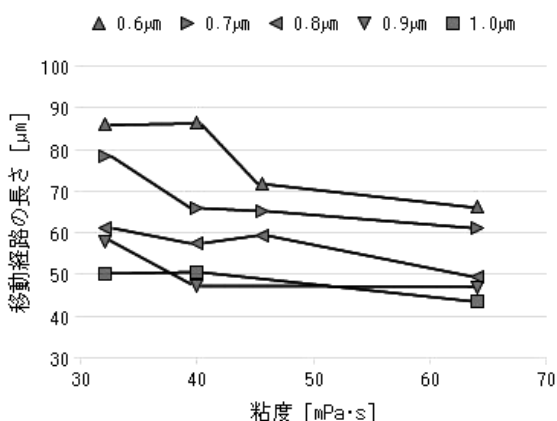
移動距離の長さを計測した粒子の粒径を計測し、分布表を作成した(図3)。0.6、0.7、0.8、0.9、1.0 μmの粒径を持つ粒子のデータが多いことがわかる。データ数を確保するため、粒径が0.6、0.7、0.8、0.9、1.0 μmの際の粘度変化に対する挙動の大きさを数値化することとした。

ポリビニルアルコール水溶液の粘度と移動経路の長さとの関係(図4)を図に示した。上から順に、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0 μmの粒径を持つ粒子に関してであり、そ

それぞれの粘度での移動経路の長さの30秒間のデータの平均を示している。すべての粒径グループで、粘度が大きくなるに従い移動経路の長さは減少した。また、粒径が大きくなるに従い移動経路の長さは減少した。ただし、全体の傾向と異なるデータがいくつか見られた。



(図3) 青墨の粒径分布



(図4) 水溶液の粘度と移動経路の長さとの関係

4.3.4 考察

青墨粒子の粒径は本来ならば0.1~0.2 μm であるのに対し、測定値が大きくなった原因は、実際の青墨粒子の境界周辺が顕微鏡のピントのずれによってぼやけてしまい、粒径を過大計測してしまったことが考えられる。

粘度がより高い水溶液では、水分子よりも分子量の大きなポリビニルアルコール分子が青墨粒子に衝突する回数が増加する。このことから水溶液の粘度が高いほうが青墨粒子の移動経路は長くなると予想される。一方で、粘度が高い水溶液は青墨粒子に与える抵抗力が大きく、青墨粒子の移動経路が短くなると予想される。この実験の結果では粘度が高くなるに伴って、移動経路は短くなった。したがって、移動経路の長さを与える影響は衝突回数より、粘度が大きいたことがわかった(図4)。

また、粒径が大きくなるに従って移動経路が短くなったのは、粒子の表面積増加に伴い、周囲の流体からの抵抗力が大きくなったためと考えられる。

全体の傾向に合致しないデータが見られた原因は、粒径0.6 μm 程度かつ粘度が40 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ のものなど、データが数個程度しかない条件があるからだと考えられる。

5 まとめ

測定に適した分散媒はポリビニルアルコール水溶液、コロイド粒子は青墨粒子であった。これらを用いて測定を行ったところ、分散媒の粘度上昇に伴い、コロイド粒子の移動経路の長さが短くなる傾向が見られた。

6 今後の課題

より効果的な実験方法の模索、観察に適した他の分散媒やコロイド粒子の選定、粒径測定精度向上、より長い時間間隔での計測、測定結果のより詳細な分析に取り組みたい。

謝辞

今回の研究を行うにあたり、ご指導、ご協力いただいた多くの方々に深くお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 辰巳敬ほか17名(2022)「化学」数研出版株式会社
- 2) 大林康二(1985):ブラウン運動の記憶, 生物物理, Vol.25, No.5
- 3) Merck Group, Iron(II) sulfide CAS 1317-37-9 | 103956, https://www.merckmillipore.com/IE/en/product/IronII-sulfide,MDA_CHEM-103956 (参照 2024-01-25)
- 4) 富士フイルム, 1314-13-2・酸化亜鉛, -5 μm , 99.9%・Zinc Oxide <https://labchem-wako.fujifilm.com/jp/product/detail/W01W0126-0097.html> (参照 2024-01-25)
- 5) Merck Group, Calcium carbonate CAS 471-34-1 | 102066, https://www.merckmillipore.com/IE/en/product/Calcium-carbonate,MDA_CHEM-102066 (参照 2024-01-25)
- 6) 一般社団法人日本粉体工業技術協会, JIS 試験用粉体1の12種(カーボンブラック) https://appie.or.jp/introduction/organization/technical_center/testpowders/carbon_black/ (参照 2024-01-25)
- 7) 宮坂和雄(1966):高分子と墨, 高分子, 15巻3号, 209-211
- 8) 坂口康義(1965):ポリビニルアルコールの構造と反応, 高分子, 14巻11号, 1084-1087
- 9) 稲場央(2022)「Microtubules Methods and Protocols」Humana press
- 10) Z Zhu, Q Wang, B Li *et al.*, "Distractor-aware Siamese networks for visual object tracking", Proceedings of the European Conference on Computer Vision, pp. 101-117