OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	高分子が溶けた水はなぜ温度が揺れながら冷えるのだろう？ ： 実験によるアプローチ
Author(s)	山下, 龍之介
Citation	平成30年度学部学生による自主研究奨励事業研究成果報告書. 2019
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/71940
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

様式６

申請先学部　　学部　採択番号　No.

平成３０年度学部学生による自主研究奨励事業研究成果報告書

ふりがな 氏　　名	やました　りゅうのすけ 山下龍之介	学部 学科	工学部	学年	１年
ふりがな 共　同 研究者氏名		学部 学科		学年	年
					年
					年

アドバイザー教員 氏名	金子文俊	所属	理学研究科　高分子科学専攻
研究課題名	高分子が溶けた水はなぜ温度が揺れながら冷えるのだろう？～実験によるアプローチ～		
研究成果の概要	研究目的,研究計画,研究方法,研究経過,研究成果等について記述すること.必要に応じて用紙を追加してもよい.（先行する研究を引用する場合は,「阪大生のためのアカデミックライティング入門」に従い,盗作剽窃にならないように引用部分を明示し文末に参考文献リストをつけること.）		

○研究目的

水の冷却は,水の循環,気象など自然界の多くの現象と深い結びつきがあり,また工業における多くの製造工程にも関係している. 水の特徴の一つは,温度低下に伴って生じる熱運動の弱化による密度増大と,水素結合の結晶構造形成による密度減少という２つの機構の拮抗から,約４ ℃で密度が最大になることである.この性質は対流にも影響している.対流は上層の水の密度が下層より大きくなることで発生しているので,水が上方から冷却され上層の水温が４ ℃以下になると,上層の方が下層より密度が小さくなり対流が停止するのである.さらに水には様々な物質を溶かし,その溶けた物質の影響を受けて性質が変化するという特徴もある.私は水に溶けた物質はどのように対流を含めた冷却挙動に影響を与えるか興味をもった.そして,高校在学時に参加した大阪大学 SEEDS プログラムで,蒸留水と水溶液の冷却挙動の違いを調べる実験を行った.その際 ” 小川直久，福原朗子，金子文俊，長澤修一　「4° C の水の性質を示す実験」 全文 物理教育 63，258-262(2015)”を参考にして実験を行った.以下に高校時代に行った,実験の概要を示す.

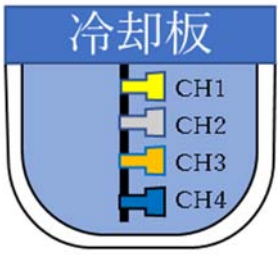


図１ 温度分布変化の実験装置

溶液の冷却挙動について温度分布変化を通じて調べた.図 1 のように断熱容器に入れた溶液を,上部の冷却板で冷やした.そして容器中央の水深 8.5 cm , 6 cm , 3.5 cm , 1 cm に設置した CH1 から CH4 までの４つの熱電対を用いて,各水深における温度の時間変化を調べた.実験試料は蒸留水と NaCl 溶液(3.5 wt%)である.

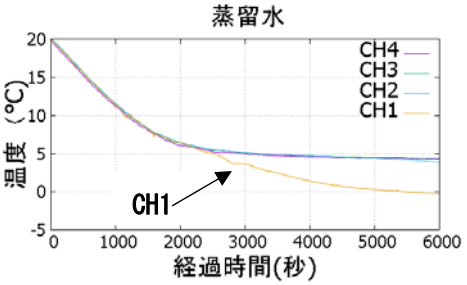


図２　蒸留水の温度分布変化

その結果を図 2, 3, に示す. 横軸は冷却開始からの経過時間, 縦軸は水温である. 図 2 に示した蒸留水は４ ℃付近までは４つの水深でほぼ同じ温度を示しながら冷えていくが, 4 ℃以下では水深に依存して温度が分岐し, 水面に一番近い CH1 のみ明瞭に温度低下を示した. これは,4 ℃付近で対流停止して以降,上層は冷却板から冷却され続け、温度が

同様のペースで低下し,下層は上層からの熱伝導により冷却され、温度が緩慢に低下したと考えられる.また海水に対応する濃度の NaCl 溶液（3.5 wt%）の結果を図 3 に示す.NaCl 溶液は経過時間によらずどの深さでも同じ温度を示した.蒸留水のような温度の分岐は見られなかった.これは電離した NaCl のイオンが水分子と水和し,水素結合が阻害され,密度が最大になる温度が低下し,それに伴って対流が停止する温度も低下し,この実験条件では対流が継続したことが原因であると考えられる.このように蒸留水は添加した物質によって性質が変化し,対流も影響を受けるのである.

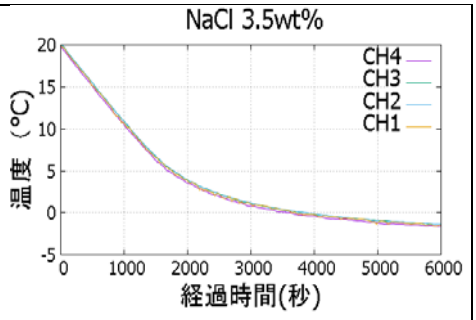


図 3 NaCl 3.5 wt%の温度分布変化

さらに私は,溶液の粘度が大きくなると,冷却の様子が変化すると予測し,高分子ポリエチレングリコール（分子量 60 万）を加えた水溶液（1.0 wt%）についても同様の実験を行った.そして面白い現象を見いだした.実験結果を図 4 に示す.CH2,3,4 はほぼ同じ温度を示したので 3 点の平均温度を”CH2,3,4-average”として示した。PEG600k 溶液は温度が単調に下がるのではなく,振動しながら温度が低下した.特に冷却板に最も近い CH1 で,顕著に温度が振動することが分かった.私はこの振動は以下のメカニズムによって発生していると考えた.まず, 1. 粘度が大きいために溶液の対流がさまたげられ, あるタイミングで対流が一時的に停止する. 2. 対流が停止すると水面付近が局所的に冷却され. 温度が急激に低下する. 3. ある程度水面付近の溶液が冷却されると, 密度が高まり, 降下しようとする力が大きくなる. そして, 下降流が発生し対流が再開する. 4. 対流の再開に伴って, 水面付近に比較的温度の高い溶液が流入して温度が上がる. この 1～4 の繰り返しによって温度の振動が生じていると考えた. この仮説を立てたところで SEEDS が終わってしまったので,大学生になった今年この仮説が正しいのかどうかを明らかにするために研究を再開した..

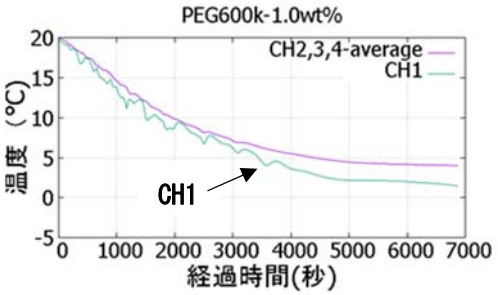


図 4 PEG600k 1wt%の温度分布変化

○実験試料: 蒸留水と, 平均分子量が 2 万, 10 万, 60 万のポリエチレングリコール(それぞれ PEG 20k, PEG 100k, PEG 600k と表す)の重量濃度 1.0 wt%の水溶液を用意した.

○実験方法

本研究では対流の駆動力となる密度, 並びに対流を妨げていると考えられる粘度の温度依存性をそれぞれ調べた. また, 高校時代に用いた実験装置の温度計測点の数を増やして, 水平方向の温度分布についても調べ, 温度振動にどのような特徴があるのかを明らかにしようと試みた. さらに仮説を検証するために溶液の冷却挙動の可視化を試みた. 前述の温度分布変化の測定と同時に溶液に蛍光物質を投入して, カメラで撮影することで溶液の挙動を可視化し温度変化との対応を調べた. 以下に各実験の具体的な方法を述べる.

A. 密度の温度依存性

10 ℃以下の温度域における水密度の温度依存性は非常に小さく, 1 ℃あたり10^{-5} g/cm^{3}程度にすぎない. この非常に小さい変化を図 5 に示す毛細管と比重瓶を組み合わせた実験装置で測定した. 下部の比重瓶部を恒温槽に置き, 恒温槽の温度を変え, 毛細管内の液柱の変動を読み取った. 毛細管内容量は 0.1 ml で比重瓶の 50 ml に比べて非常に小さいため, 水の体積変化を正確に測定することができる. 10 ℃での溶液の質量と体積を予め測っておき, 体積の減少量から密度の変化量を計算した. 測定は 10 ℃から-3 ℃で行った。

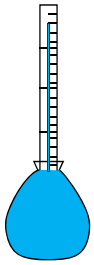


図 5 実験 A. 実験装置

B. 粘度測定

PEG の分子量を変えた場合どのように PEG 溶液の粘度の温度依存性が変化するのかを調べるために, オストワルド粘度計を用いて PEG 溶液の相対粘度の温度依存性を調べた. オストワルド粘度計は, 測定試料が標線から標線まで流れる時間を測定することで相対粘度を算出する粘度計である. オストワルド粘度計を固定する台座を作り, 水槽に入れた. 恒温槽から任意の温度の冷媒を水槽の中に流して水槽内の温度を一定にした. 今回試料溶液が標線を通過したことを分かりやすくするために, 標線の部分にレーザーを照射しそのレーザーの光の変化をカメラで撮影した. 図 6 に装置の模式図を示す. 測定した温度はそれぞれ 20, 18, 16, 14, 12, 10, 8, 6, 4, 3, 2, 1, 0, −1 ℃, である. 標準溶液に蒸留水を採用し, 各温度における標線を通過するまでにかかる時間と密度から, 以下の式を用いて相対粘度を算出した.

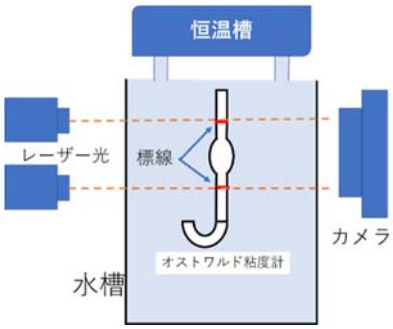


図 6　実験 B 実験装置

$$相対粘度 = \frac{d*t}{d_0*t_0} \cdots (3)$$

（d :溶液の密度（g/cm³）， t :溶液の標線通過にかかった時間(s),
d_0 :標準溶液の密度(g/cm³)， t_0 :標準溶液の標線通過にかかった時間(s)）

C.　冷却時の温度分布

高校時代の実験装置の温度測定点の数を 12 個に増やし同様の実験を行った. 冷却板の温度は−3 ℃である. 温度計の配置は, 深さは変えず, 容器の中心から 3 cm ごとに設置した. 図 7 に装置の模式図を示す. 冷却板の中心に設置した列を a, 中心から 3cm 離れたところに設置した列を b, 中心から 6cm 離れたところに設置した列を c として， 深さ 1cm の点が 1， 深さ 3.5cm が 2, 深さ 6.0cm が 3, 深さ 8.5cm の点が 4 とした.

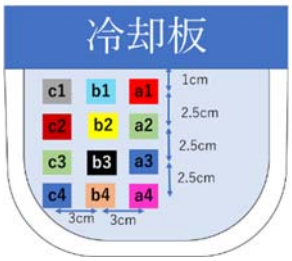


図 7 実験 D 実験装置

D. 冷却挙動の可視化

実験 C. で用いたガラスの断熱容器と同型で, 銀メッキ処理を省いた容器を準備して, 実験 C. と同様の実験を行った. そのとき冷却板中央付近から蛍光物質を少量ポンプで溶液に投入した. . 図 8 の様に容器の外側に青色 LED を置いてシリドリカルレンズとスリットを通して光を収束させ容器内に当てた. そしてカメラで蛍光物質の動きを撮影し, 溶液の挙動を直接可視化した. 投入のタイミングは a1 の温度が初めて 20 ℃， 15 ℃， 10 ℃， 5 ℃を下回った瞬間から投入をはじめ, 温度が 2 ℃低下した時ポンプを停止した.

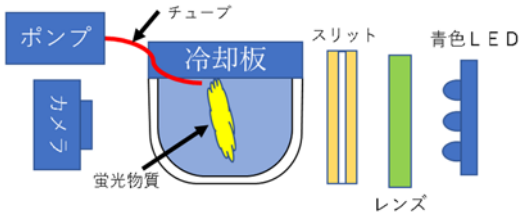


図 8. 実験 E 実験装置

○実験結果・考察

A.　密度変化測定

実験結果を図 9 に示す. PEG 溶液の密度変化はいずれも蒸留水の変化量よりも大きくなり密度が最大になる温度も 4 ℃よりも低温側へ移動した. これは水溶性高分子である PEG そのものと, 分子末端の水酸基が水素結合を阻害したためと考えられる. 分子量の違

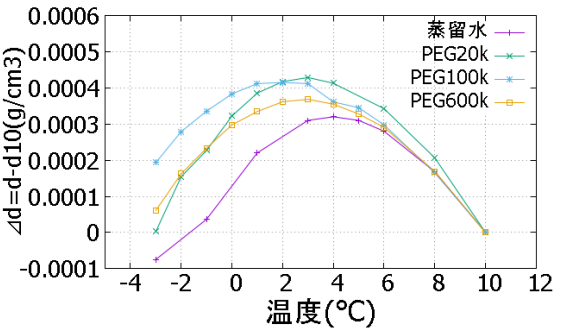


図 9 蒸留水と PEG 溶液の密度の温度依存性

いによる系統的な変化は見られなかった. これは溶液の重量濃度が一定なので, 水分子間の水素結合を阻害する効果が同程度であるためと考えられる.

B. 相対粘度の測定

相対粘度の算出結果を図 10 に示す. PEG20k, 100 k の相対粘度の温度依存性はそれほど大きくなかった. しかし PEG600k は低温になるほど相対粘度が大きくなるということが明らかになった. また, PEG の分子量が大きい溶液ほど, 相対粘度が大きいことも分かった. PEG20k, 100k の相対粘度には比較的大きな差はなく, わずかに PEG100k の方が測定範囲内では相対粘度が大きいことが分かった.

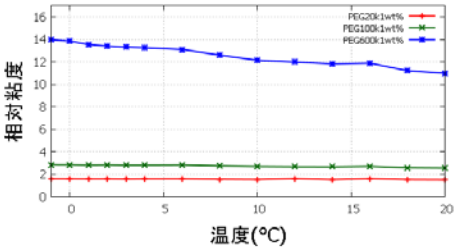


図 10 PEG 溶液の相対粘度

C. 冷却時の温度分布

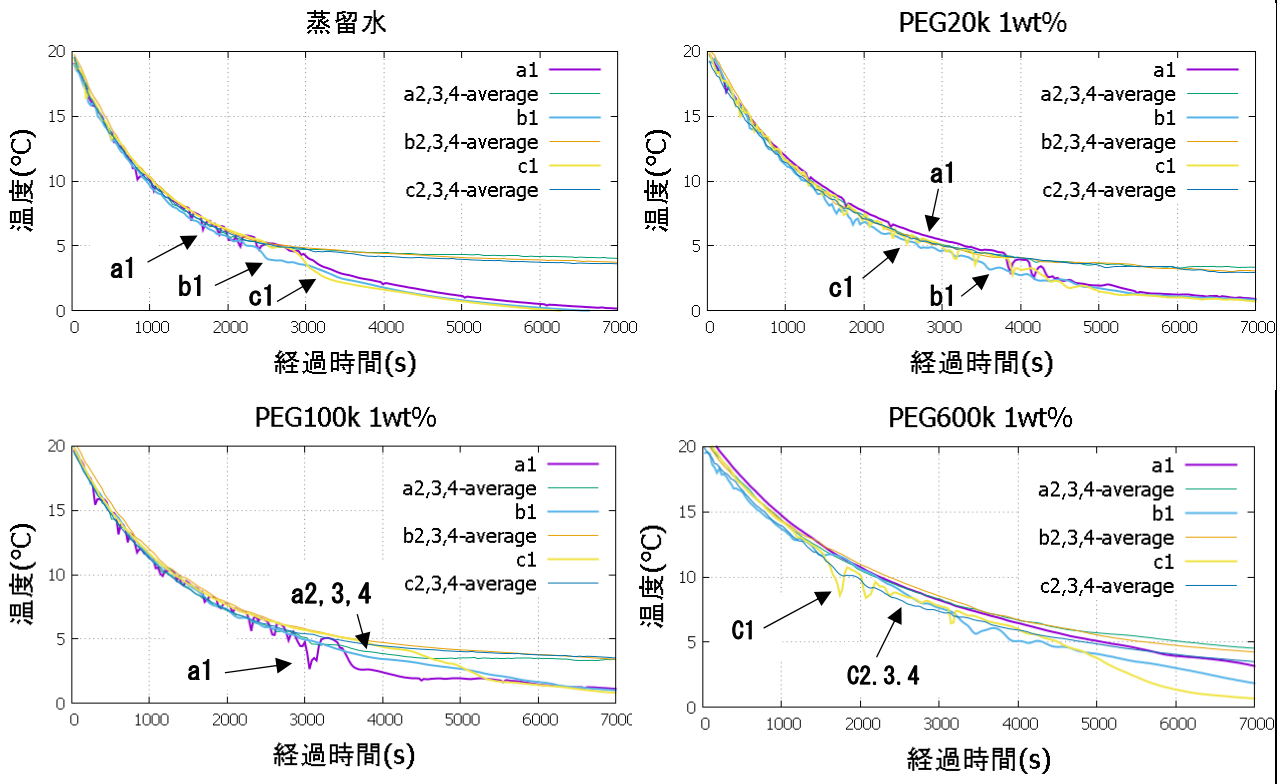


図 11　PEG 溶液の温度分布変化

冷却時の温度分布の実験結果を図 11 に示す. 蒸留水といずれの分子量の PEG 溶液でも水面に一番近い温度計以外ではおおよそ温度は同じであったので, 高校時代の実験と同様に水面に一番近いもの以外の 3 点を列ごとに平均してグラフに表した. 平均の温度は”列 2, 3, 4-average”と凡例に示した.

まず, 蒸留水については, 特筆すべき点は PEG 溶液の様に a1 の温度が振動しながら低下したことである. しかし他の温度計では a1 ほどの振動は見られなかった. 高校時代の実験と異なる条件は実験装置のみなので, 温度計を増やした際に追加した固定器具や, 温度計自体が溶液の対流を物理的に妨げてしまい, 振動が生じたと考えられる.

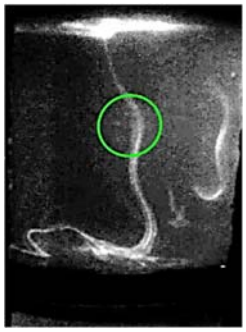
次に PEG20k については, a1, b1, c1 すべて温度が分岐するまでの間振動しながら温度が低下していった.

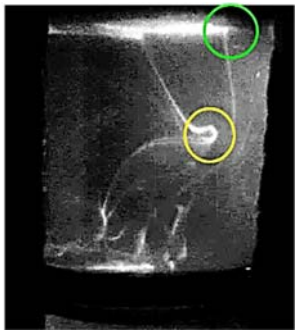
PEG100k については, a1 は蒸留水や PEG20k よりも大きく振動していたが, b1, c1 は振動していない. さらに, a1, b1, c1 どれも分岐する温度が異なっており, 特に a1 は早くに分岐し急速に低温に達している. またそれに伴って a2, 3, 4 の平均温度も, ほかの列に比べて早く温度が低下していた.

最後に PEG600k であるが, 同じ水平面でも温度がかなり異なっており, ほかの分子量の PEG 溶液と異なり測定終了時に a1, b1, c1 が同じ温度にならなかった. また, c1 が振動しながらほかの列より早く温度が低下していた. それに伴って c2, 3, 4 の平均温度もほかの列よりも早く温度が低下していた.

PEG100k, 600k でそれぞれ a1 と c1 が振動しながら周りよりも早く温度が低下した. これは対流で溶液が下降する主要な場所が PEG100k では a1 の近く, PEG600k では c1 の近くだったからではないかと考えられる. それによって PEG100k では a2, 3, 4, PEG600k では c2, 3, 4 の平均温度がほかの列より早く低下していた可能性がある.

D.冷却挙動の可視化





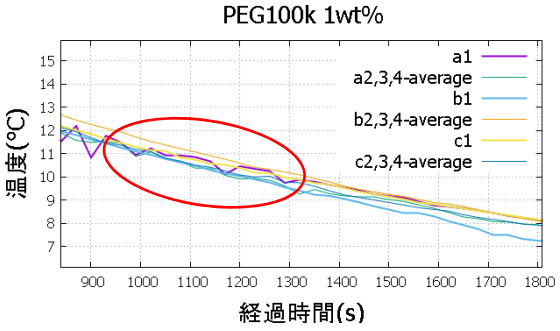


図 12　対流・溶液の急下降　図 13　対流の鈍化

図 14 解析した溶液の温度分布変化

図 12, 13 は実験で得た映像を編集したものである. 溶液は PEGG100k_1 wt%である. 白く映っているのが蛍光物質である. 図 12 は画像中央上部のチューブから蛍光物質が新たに出てきた場面である. 丸で囲んだ部分の蛍光物質はこの後急降下していった. この時溶液は対流に従って下降しているものだと考えられる.　図 13 は図 12 の時から 45 秒ほど経過したときの写真である. 下の丸で囲んだ蛍光物質は先ほどまで下降していたが, 速さが緩やかになり水平方向右に流れた. 上の丸で囲んだ新しくチューブから出てきた蛍光物質は下降せず冷却板付近を漂った. 上記の 2 つの溶液の様子から, 溶液の流れが一定ではなく, 強い下降流となり急速に下降していくときもあれば, ゆるやかに水平方向に流れるなど, 不規則に変化することが分かった. 図 12, 13 の際の温度分布変化はおよそ図 14 の赤い丸で囲んだ部分に当てはまる. 確かに 100 秒程の単位で温度の振動がみられるので, 溶液の対流の鈍化と, 再開による下降流が不規則に発生することが, 仮説の通り温度の振動を起こしていると考えられる.

○まとめ

今回の実験結果から高分子を添加した溶液は粘度が高まり,密度が最大になる温度が低下することが分かった.温度分布測定から温度の振動は同じ深さでも位置によって異なることが分かった.冷却挙動の可視化から仮説の通り,溶液の粘性が対流を妨げ,温度の振動を引き起こしている可能性が高いことが明らかになった.

○今後の展望

今後は実験 D.の結果を詳しく解析し,冷却挙動と振動などの温度分布変化の関係を調べたい.また, 添加する高分子の分子量や濃度を変えて同様の実験を行い,粘度と冷却挙動の関係も明らかにしたい.

○主要参考文献 1)川瀬義矩「水を科学する」P42-P47 電機大出版局　2011 年　2)保坂直紀「謎解き, 海洋と大気の物理」p62-p67, 講談社 2003 年

3)内藤正明 「琵琶湖ハンドブック改訂版」P140-P142　2012 年

URL)phttp://www.pref.shiga.lg.jp/biwako/koai/handbook/files/handbookkaiteiban_71.pdf 4) 荒川泓「４℃の謎」P69-P80 北海道大学図書刊行会　1991 年　5) 小川直久, 福原朗子, 金子文俊, 長澤修一　「4° C の水の性質を示す実験」 全文 物理教育 63, 258-262(2015).

様式６

申請先学部　　学部　採択番号　No.