

# 吊環による液体の円形膜の形成と振動

滝沢辰洋\*・内藤勝之\*・鈴木昭弘\*

## §1 はじめに

液体の表面張力の測定は、物理化学実験の中でも、大変難しいものの一つである。表面張力の簡便な測定方法として、毛管を用いるもの、金属吊環（以下、リングと記す。）を用いるものをあげることができる。ここでは今回の実験に関連してリング法について述べる。装置はいわゆる Du Noüy 型のもので、液面にあるリングを引きあげる時、ここにかゝる張力を、ピアノ線のねじれを利用して測定し、表面張力と関係させるものである。しかし、これだけでは、十分な精度と感度を得るのは難しい。そのため測定値からの補正の方法が種々提案されており、相当の精度をあげることが可能といわれている<sup>1)</sup>。

Du Noüy の方法の一番の問題点は、私たちが、前回報告<sup>2)</sup>したように、リングによって一緒に引きあげられる液柱は単純な同心円筒ではなく、メニスカスとして複雑な形を呈することである。この液柱の準安定性、引きあげるとともに起こる変化およびその切断の過程を見ることは、上述の問題点を確かめる上でも意義深いことである。

この過程は短時間でおこる現象（ $\sim 0.1$  sec）なので、実際に眼視で追うようにするため、高速度カメラを用いる必要がある。このような試みの例<sup>3)</sup>もあるが、十分に、定量性をともなっていない。私たちは、高速度カメラを用い、この過程と、さらに液柱の切断に続く、リング内の膜の形成と振動の様子を観察することに成功した。今回の実験で用いた液体は、純水及び、界面活性剤を含む溶液である。液柱が準安定状態を持つことは観測されたが、現段階ではその形の定量化と、表面張力への影響は十分に考察されるに至っていない。また、液柱の切断の瞬間も観察されたが、現象の記述に留める。しかし、円形膜の振動から、液体の表面張力を評価することが可能であることがわかった。膜の振動という問題は古くから数理物理学の中での興味深い課題の一つである。

また、振動の中心と、リング面のずれから、膜のたわみがわかる。このたわみの量も、液体の表面張力と密接に関係している。

次の節では、実験の方法、第三節では、データの処理の方法が述べられる。第四節は結果と考察にあてられる。最後の節はまとめである。

## §2 実験の方法・装置

Du Noüy 表面張力計を図 1 に示す。中央上部に見える円形の日盛板を含む装置が、ねじれ秤で、その中心から後方に、ピアノ線がはられている。ピアノ線のねじれと連動する様に、リングをつるすビームが左側に出ている。左のシャーレに測定すべき、試料

\*信州大学繊維学部共通講座

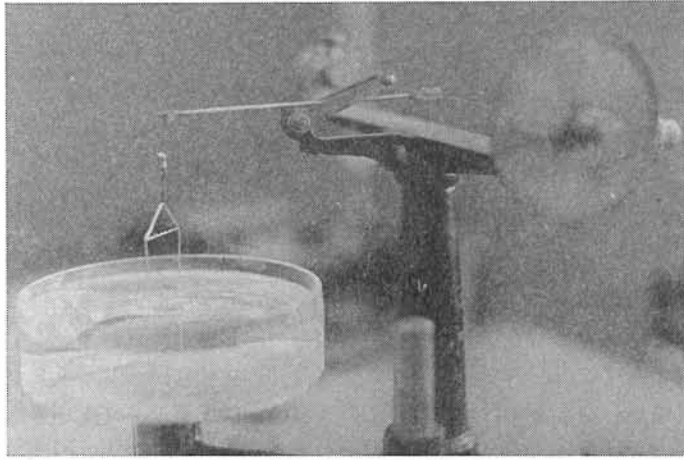


図1 Du Noüy 表面張力計

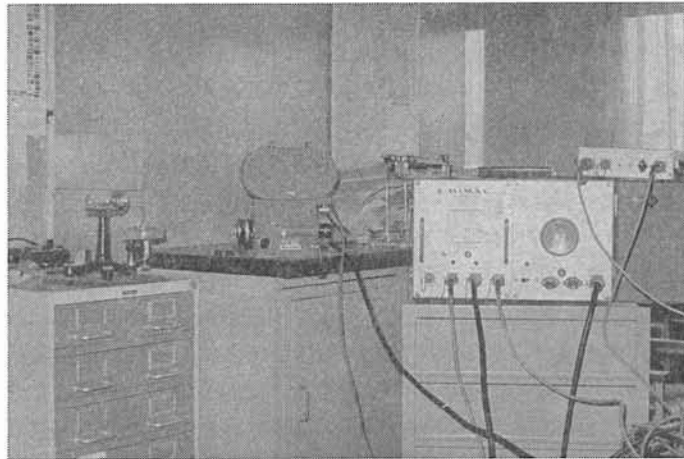


図2 実験配置図

液体が入られる。シャーレはリングに比べて、充分大きくなければならない。

図2に高速度カメラと周辺機器及び実験時の状態を示す。右側の大きな箱が電源部、上の小さな箱はフィルムエッジに一定時間間隔でマーキングするためのパルスジェネレータである。これは水晶発振式になっていて、1/100秒毎にネオンランプを駆動して、その光をフィルムに写しこむため、現像後、現象の動的解析が比較的容易に精度よく行なえる。カメラ本体は日立製 HIMAC H-16型で、回転プリズム式の光学系及びシャッター機構を持ち、駆動モータに加える電圧を調整することにより16mm映画フィルムを用いて毎秒500~20000コマ程度までの撮影速度が得られる。また、パルスジェネレータの精度は $10^{-5}$ 以下で、パルス持続時間は、約 $170\mu\text{sec}$ である。

今回の実験では2000~3000コマ/秒程度で終始撮影したが、この程度の高速度撮影に

なると1コマあたりの露光時間は極めて短くなり、従って高感度のフィルムと、強力な光源が必要となる。フィルムには Eastman-Kodak 4-X16mm フィルム (ASA400, 白黒ネガフィルム 100ft), ライトにはフラッドタイプのもの 300W 2個, 500W 2個を用いた。

次に実験の手順を説明する。

(I) 前準備

- (a) 白金製リングをビームにつるす。
- (b) リングがシャーレ内の試料液体に接するよう、試料台を上げる。
- (c) 次に台を下げるとビームは張力によって支持面につくので、ピアノ線をねじり、ビームが支持面より、わずかに離れる状態に戻す。この操作で、リングは液面を離れる寸前の状態にセットされる。いいかえれば、リングは最大平衡張力の状態(ねじれ秤による上向きの力と、表面張力による下向きの力が平衡している状態)になっているわけである。

(II) 撮影

- (a) リングと液面が視野に入るように、カメラを向け、焦点をあわせる。
- (b) ライトをつけ、カメラを回すと同時に、ねじれ秤に張力を加えリングを液面より引き離す。

フィルムが走る時間はわずか2秒たらずなのでカメラのスタートとリングを液面から引き離すタイミングにはかなり気をつけねばならない。またライトをあてる時間も液面温度の上昇をさけるためカメラが回っている間に限定しなくてはならない。

リングに膜が形成されるのが観察できたので、膜の面密度を算出するために、膜がはった状態のリングの重さを化学天秤で10~11回測定した。

(III) フィルムより現象の定量的解析

このような高速度写真を撮影すると撮影コマの数が、かなりの量になるため、内容を定量的に解析するのに、専用のアナライザを用いると便利であるが、ここでは一般の16mm用映写機とコマ送りの方法で、フィルム像を壁面に投映し、グラフ用紙に模写して解析を行った。

§ 3 円形膜と表面張力——データ処理の方法

§ 3-1 膜の振動と表面張力

膜が円形で対称性のよい場合を考える。膜の微小部分を図3の様にとり、力の釣合い

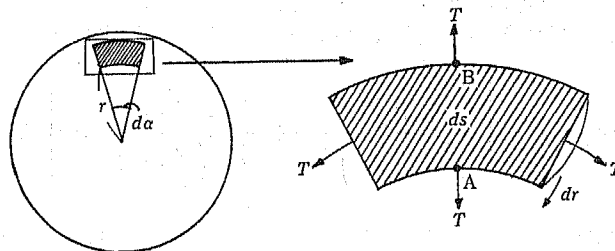


図 3

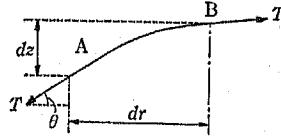


図 4

を見ることにしよう。角度部分における変位は対称性の良い振動を考えているので無視することができる。すると膜の変位  $z$  は動径部分  $r$  と時間の関数で書き表されることとなる。点Aを含む辺に働く張力  $T$  による力は図3, 4から

$$-T \sin \theta r d\alpha = -T \frac{\frac{\partial z}{\partial r} r d\alpha}{\left(1 + \left(\frac{\partial z}{\partial r}\right)^2\right)^{1/2}} \quad (1)$$

また点Bを含む辺に働く張力  $T$  による力は、点Bが点Aに極めて近いことを考えれば

$$\begin{aligned} T \sin \theta r d\alpha + \frac{\partial}{\partial r} (T \sin \theta r d\alpha) dr &= T \sin \theta r d\alpha \\ &+ \frac{T \frac{\partial z}{\partial r} d\alpha dr}{\left(1 + \left(\frac{\partial z}{\partial r}\right)^2\right)^{1/2}} + \frac{T \frac{\partial^2 z}{\partial r^2} r d\alpha dr}{\left(1 + \left(\frac{\partial z}{\partial r}\right)^2\right)^{3/2}} \end{aligned} \quad (2)$$

となる。式(1)と式(2)の和が微小部分にかかる力である。すなわち、

$$\left\{ \frac{T \frac{\partial^2 z}{\partial r^2}}{\left(1 + \left(\frac{\partial z}{\partial r}\right)^2\right)^{3/2}} + \frac{T \frac{1}{r} \frac{\partial z}{\partial r}}{1 + \left(\frac{\partial z}{\partial r}\right)^2} \right\} ds \quad (3)$$

である。ここで  $ds$  は微小部分の面積

$$ds = r dr d\alpha \left(1 + \left(\frac{\partial z}{\partial r}\right)^2\right)^{1/2} \quad (4)$$

である。他方、膜の面密度を  $\sigma$  とすれば、重力による力  $\sigma g ds$  が下向きの力としてかかっている ( $g$  は重力定数)。この和が、ニュートンの運動方程式を満足することとなる:

$$\sigma \frac{\partial^2 z}{\partial t^2} ds = \left\{ \frac{T \frac{\partial^2 z}{\partial r^2}}{\left(1 + \left(\frac{\partial z}{\partial r}\right)^2\right)^{3/2}} + \frac{T \frac{1}{r} \frac{\partial z}{\partial r}}{1 + \left(\frac{\partial z}{\partial r}\right)^2} - \sigma g \right\} ds \quad (5)$$

ここで、 $\sigma$  は定数ではなく、 $r$  と  $t$  の関数である。この式は複雑な非線形偏微分方程式であり、現段階では解析的には解けない。

そこで、振動が小さく、 $\sigma$  が定数と考えれば式(5)は

$$\sigma \frac{\partial^2 z}{\partial t^2} = T \left( \frac{\partial^2 z}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial z}{\partial r} \right) - \sigma g \quad (6)$$

と、良く知られた方程式となる。右辺の付加項  $\sigma g$  は膜のたわみに関係する項で、時間に依存しない特解となり、振動には関与しない。故に膜の振動に関しては

$$\frac{\partial^2 z}{\partial t^2} = c^2 \left( \frac{\partial^2 z}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial z}{\partial r} \right) \quad (7)$$

の微分方程式を考慮すればよいことになる。ただし  $c = \sqrt{\frac{T}{\sigma}}$  である。この方程式の境界条件はリングの半径を  $a$  とすれば

$$z|_{r=a} = 0 \quad (8)$$

である。式(7)は次数  $n=0$  の Bessel 型微分方程式であり、その解は  $J$ ,  $Y$  をそれぞれ第一種、第二種のベッセル関数とすれば

$$z = e^{i\omega t} \left\{ c_1 J_0 \left( \frac{\omega}{c} r \right) + c_2 Y_0 \left( \frac{\omega}{c} r \right) \right\} \quad (9)$$

である。 $\omega$  は角速度であり、振動数  $f$  と  $f = \frac{\omega}{2\pi}$  で結びつけられる。 $c_1$ ,  $c_2$  は積分定数であるが、問題の性格上、 $r=0$  で解が発散しないという条件が課せられ、従って  $c_2 = 0$  となる。また境界条件から

$$J_0 \left( \frac{\omega}{c} a \right) = 0 \quad (10)$$

が要請され、Bessel 関数の根を  $\lambda$  とすれば

$$\frac{\omega}{c} a = \lambda \quad (11)$$

となる。従って振動数  $f$  と表面張力の関係は

$$T = \sigma \left( \frac{2\pi a f}{\lambda} \right)^2 \quad (12)$$

で表される。

### §3-2 膜のたわみと表面張力

膜のたわみの量を導出するには、式(6)の左辺を 0 とおけばよい。すなわち時間変化がない状態（振動していない状態）での膜の様子を解析することに帰着される。再び、式(6)を常微分方程式の形で書きあらわすと、

$$\frac{d^2z}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dz}{dr} = \frac{g}{c^2} \quad (13)$$

である。この一般解は求めるのは易しく、

$$z = c_1 + c_2 \log r + \frac{g}{4c^2} r^2 \quad (14)$$

となる。  $c_1, c_2$  は積分定数であり、  $r=0$  で  $z$  が発散しないこと、  $r=a$  で  $z=0$  となる境界条件を考慮すれば

$$c_1 = -\frac{g}{4c^2} a^2, \quad c_2 = 0 \quad (15)$$

となる。すなわち

$$z = \frac{g}{4c^2} (r^2 - a^2) \quad (16)$$

たわみの量  $z_0$  は  $r=0$  での変位と考えられるので、

$$z_0 = -\frac{g}{4c^2} a^2 \quad (17)$$

この量も、表面張力と関係づけることができ、

$$T = \frac{a^2 \sigma g}{4z_0} \quad (18)$$

となる。

前の節で、液体の面密度を化学天秤で測定すると述べた。この量は、実はたわみのある状態での面密度であり、もし、面密度が一様であっても、リングの面積からの補正が必要となる。図5に示すように、たわみのある状態の膜の動径部分の長さは

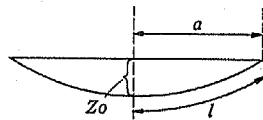


図 5

$$l = \int_0^a \left( 1 + \left( \frac{dz}{dr} \right)^2 \right)^{1/2} dr \quad (19)$$

である。式(19)に式(16)を代入し、積分を実行すれば

$$l = \frac{a}{2} \left( \left( 1 + \left( \frac{2z_0}{a} \right)^2 \right)^{1/2} + \frac{a}{2z_0} \log \left| \frac{2z_0}{a} + \left( 1 + \left( \frac{2z_0}{a} \right)^2 \right)^{1/2} \right| \right) \quad (2)$$

となる。

$z_0/a \ll 1$  の時は

$$l \approx a \left( 1 + \frac{1}{6} \left( \frac{2z_0}{a} \right)^2 \right) \quad (2)$$

と近似される。 $z_0$  は振動の観測から測定できるので、式(2)で与えられる  $l$  を円形膜の半径として、面密度  $\sigma$  を算出する。しかし実際には、たわみの量は  $z_0/a \sim 0.02$  程度なので殆んど無視できる。

#### §4 結果と考察

リングとして二種類の大きさの白金リングを用いた。外径 ( $r_1$ )、内径 ( $r_2$ ) を遊動望遠鏡により測定した。結果を表1に示す。リング内に形成された膜の重さ及び式(2)により補正された面密度を表2に載せる。ここで用いた陰イオン界面活性剤は  $C_{12}H_{25}O \cdot SO_3Na$  ( $MW=288.38$ ) 0.3%水溶液 (SDS 溶液) である。

高速度写真の順に従って結果を見ることにしよう。

##### (I) 最大平衡張力の存在と液柱の形

図6~9に最大平衡張力の状態にある液柱の形を示す。また液柱が切断された点での高さを10として、切断されるまでの液柱の高さを4つの場合が、図10~11である。横軸はフィルムのコマ数の位置である。100コマが0.05秒に相当するので、過渡現象は約0.05秒の間の現象であることがわかる。また比較的安定な最大平衡張力の状態が存在することも、このグラフから読みとれよう。しかし、この状態にある液柱の形はリングの大きさや液体の性質に強く依存していることが写真からわかる。この形は液体の表面張

表1 リングの大きさ

リング	$r_1$ (cm)	$r_2$ (cm)
大	1.0025	0.9425
小	0.6620	0.6275

表2 リング内に形成された膜の重さ (mg) 及び面密度 (g/cm<sup>2</sup>)

リング	試料	膜の重さ (mg)	膜面密度 (g/cm <sup>2</sup> )
大	水	23.2	$8.31 \times 10^{-8}$
	界面活性剤溶液	17.0	$6.09 \times 10^{-8}$
小	水	23.0	$1.86 \times 10^{-8}$
	界面活性剤溶液	10.8	$8.73 \times 10^{-8}$

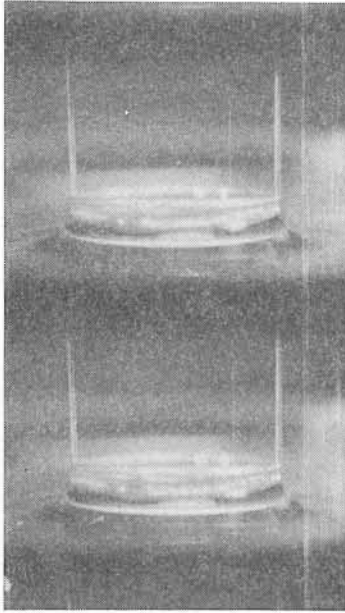


図6 リング(大) 水

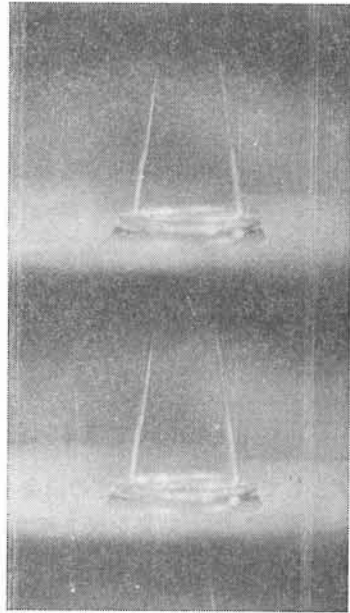


図7 リング(小) 水

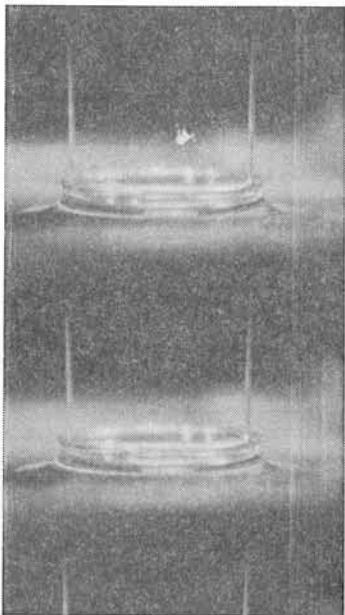


図8 リング(大) SDS 溶液

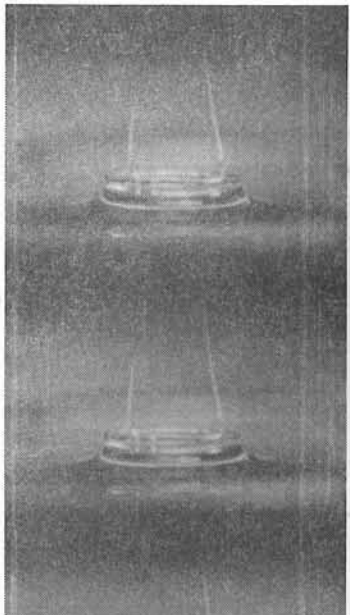


図9 リング(小) SDS 溶液



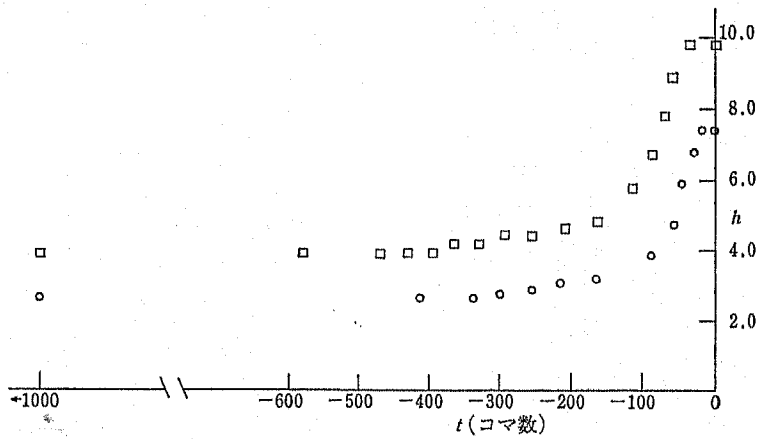


図10 水 27.1°C.....○ 23.5°C.....□  
(小リング) (大リング)

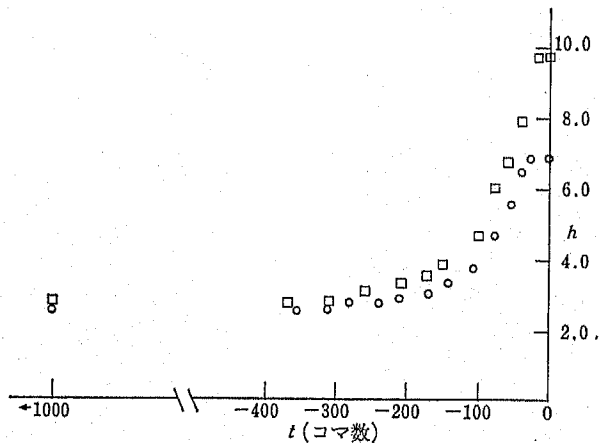


図11 SDS 溶液 25.0°C ○ (小リング) □ (大リング)

力、粘性の関数であり、この形そのものの解析も理論的には興味ある課題であろう。

(II) 液柱の変形と切断——過渡現象の様子

最も興味ある現象であるが、最も解析が困難な現象でもある。図12~16にその様子を示す。まず、くびれて、鼓のように変形し、細い円筒状の液柱となる。その瞬間、膜が形成されるのである。液柱は一瞬、膜をつきぬけるが、膜により切断され、膜の上の部分の液柱は液滴となる。この液滴は膜の上を数回、トランポリンのようにはねかえり、(図17) やがては膜に吸収される。Hauser と Lynn<sup>3)</sup> はこの現象を「テニスボールとラケット現象」と名付けている。これらの過渡現象は式(4)の詳しい分析を待つ必要があるだろう。

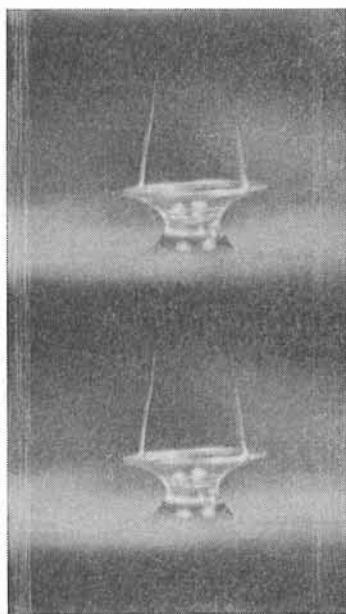


図12 リング (小) 水  
液柱の変形



図13 リング (大)  
液柱の変形と切断の過程

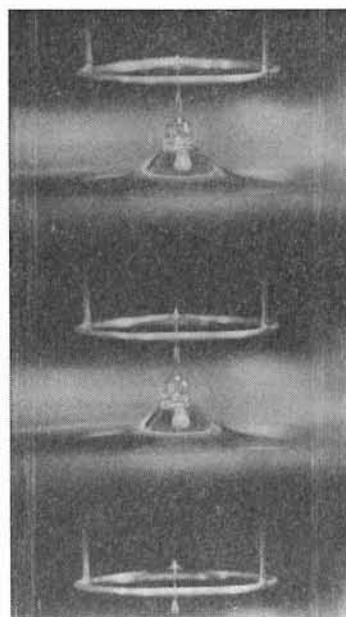


図14 リング (大) SDS 溶液  
液柱の変形と切断の過程

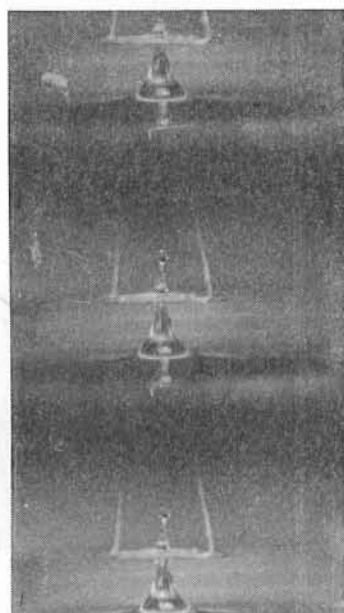


図15 リング (小) SDS 溶液  
液柱の変形と切断の過程

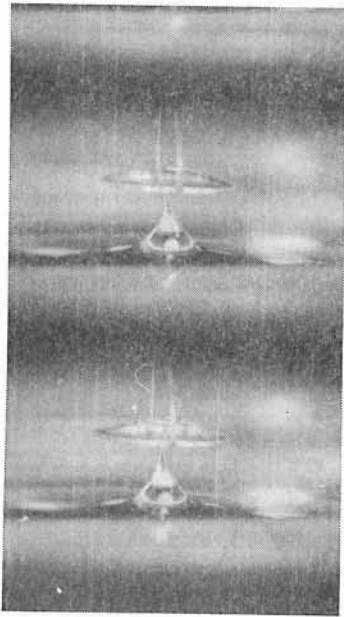


図16 リング (小) 水  
液柱の変形と切断の過程

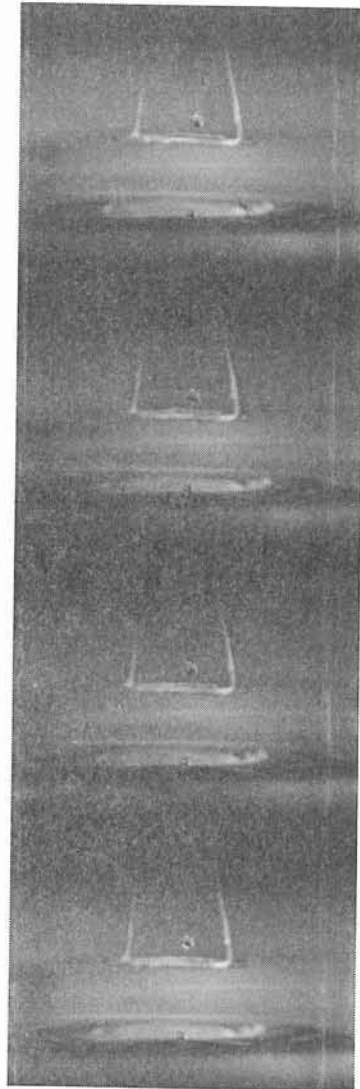


図17 リング (小) 水  
膜がはった後のトランポリン現象

### (Ⅲ) 膜の振動

ここではフィルム上より膜の振動の様子がよく観察される小リングの場合を取りあげる。図18に連続写真を示す。この写真から、動径方向への振舞はそう複雑ではなく、式(11)の $\lambda$ は0次の Bessel 関数の最初の根でよく、

$$\lambda = 2.40483$$

とする。

振動の周期を求めるため、水を例として膜の頂点をプロットしたのが図19である。横軸を時間、縦軸は振巾の相対的変位量である。水と界面活性剤水溶液の場合の振舞は非

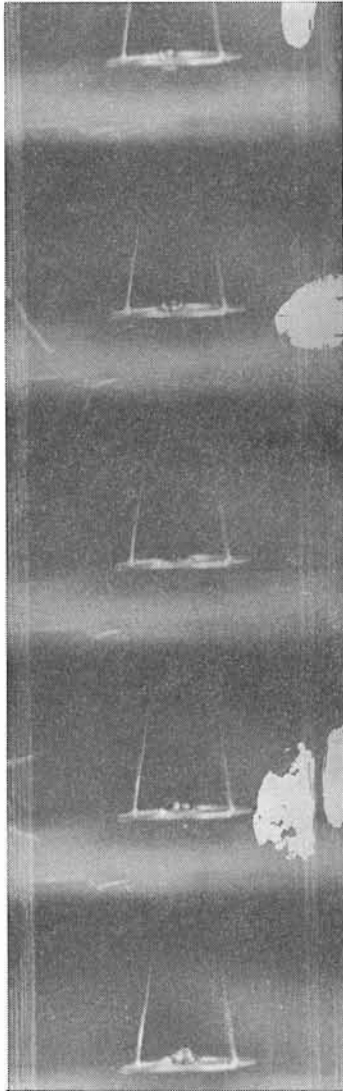
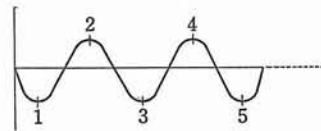


図18 リング(小)水  
膜の振動

表3 膜振動の頂点と周期  
(水膜, 小リングのとき)

番号(注)	$\bar{x}$ (sec)	各ピークの差 (周期 (sec))
2	0.02023	
4	0.04692	0.02669
6	0.07539	0.02847
8	0.09977	0.02438
10	0.12420	0.02443
12	0.14939	0.02519
14	0.17570	0.02631
16	0.20225	0.02655
18	0.22809	0.02584
1	0.00714	0.02678
3	0.03392	0.02760
5	0.06152	0.02694
7	0.08846	0.02402
9	0.11248	0.02415
11	0.13663	0.02616
13	0.16279	0.02679
15	0.18958	0.02586
17	0.21544	

注) 番号は下図のような振動のとき, そのピークに番号をふったものである



常に異なったものとなった。これは、液柱の切断の様子(初期条件)やビームのゆれに依存するものと思われる。水の例は大きな振動の中に、細かい振動を含むという非線型現象特有のものとなっている。上のピークに偶数番, 下のピークに奇数番をつけ, 時間と周期の関係を示したのが表3~4である。この値から式(12)によって, 表面張力を求めたのが表5である。参考として, 理科年表によるものと, 別の方法で測定したものを載せる。非常に良い精度で一致していることがわかる。

偶数番のピークの振巾が示す位置と奇数番の位置の中心が振動の中心であり, リング面とのずれが膜のたわみの量と評価される。界面活性剤水溶液の場合, その振動は複雑

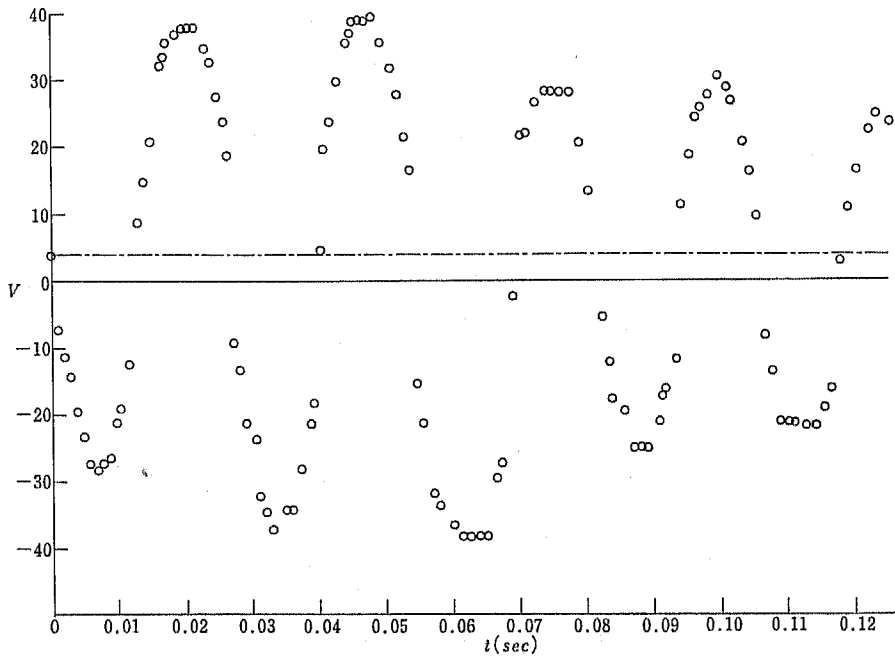
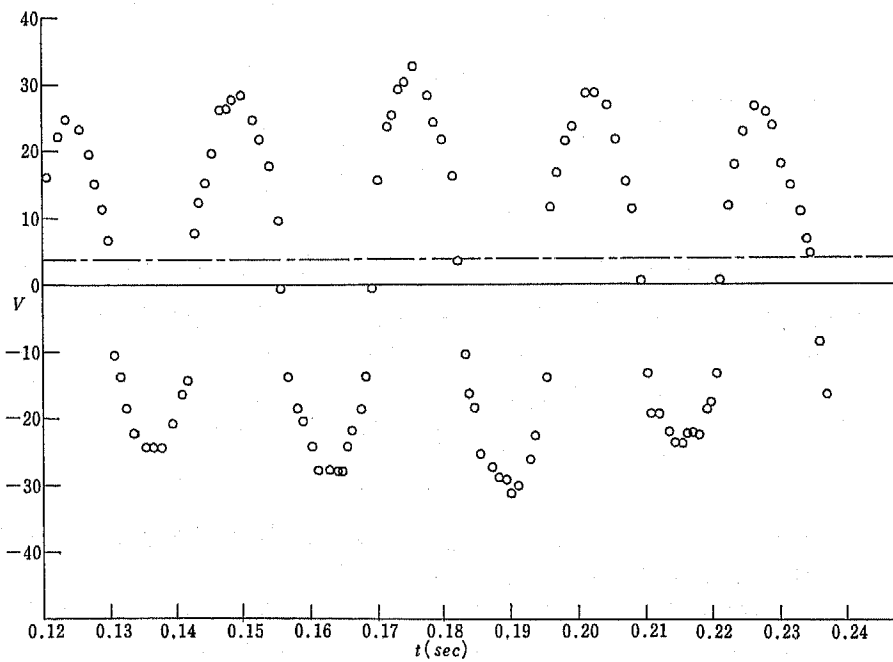


図19 膜の振動 (水), 縦軸は変位 (任意の数)



(続き)

表4 膜振動の頂点と周期 (SDS 溶液 小リング)

番号	$\bar{x}$ (sec)	周期 (sec)
2	0.01399	
4	0.04117	0.02718
6	0.06790	0.02673
8	0.13871	
10	0.16221	0.02350
3	0.02721	
5	0.05435	0.02714
7	0.15103	
9	0.17635	0.02533

表5 膜の振動と表面張力

	周期 (m sec)	表面張力 (dyn/cm)
水	26.010	73.86 (27.1°C) 71.96(25°C) (理科年表)
SDS 溶液	27.020	32.14 (25.0°C) 34.2 (22°C) (藤松の測定)

表6 膜のたわみと表面張力 (水)

たわみ (mm)	表面張力 (dyn/cm)
0.2811	63.84

であり、たわみの量は算出できなかった。水の場合、図19からその量を求めると表6のようになる。式(19)により表面張力を求めた値もあわせてのせた。この値は真値に比較し、小さめに評価されている。たわみの量が、リング面を基準としたため、少し大きめに評価されたためと思われる。この方法は、何らかの方法でたわみの量が正しく評価されれば、表面張力の測定方法として非常にすぐれたものとなるであろう。

## §5 まとめ

高速度カメラを用いて、リング上に液体の膜が形成される過程を撮影することに成功した。また膜は形成されると同時に、振動を始めることもわかった。この振動の周期は、たまたま、用いた高速度カメラの速度で充分にとらえられるものであった。この周期から、表面張力を評価することも可能であり、よい精度で求められることもわかった。しかし、全体として、この振動は複雑であり、

- (1) 膜の面密度が一様でなく、しかも時間的に変化すること
- (2) 振巾が大きいこと

の影響を考慮し、解析することが必要である。

更に、最大平衡張力の状態における液柱の形、液柱の切断に至る過渡現象など残された興味深い課題も多いことをつけ加える。

最後に、この仕事に対し終始、貴重な助言を頂いた、藤松仁氏、折にふれ、議論して頂いた渋谷泰一、松瀬丈浩助教授に感謝いたします。また、快く、高速度カメラを貸して下さった繊維機械学科に紙面を借りて感謝いたします。

## 文 献

- 1) Lenard von P., "Annalen der Physik" 74 381 (1924) Über Oberflächenspannungsmessung, besonders nach der Abreissmethode, und Über die Oberflächenspannung des Wassers  
Tichanowsky J. J., "Physik Zeitschr." XXVI 522 (1925) Zur Theorie der Abreissmethode  
Harkins W. D., Young T. F., Cheng L. M., "SCIENCE" 64 333 (1926) The Ring Method for the Determination of Surface Tension  
Lloyd F. E., Scarth G. W., "SCIENCE" 64 253 (1926)  
Harkins W. D., Jordan H. F., "J. Am. Chem. Soc." 52 1756 (1930) A Method for the Determination of Surface and Interfacial Tension from the Maximum Pull on A Ring
- 2) 内藤, 鈴木 信州大学繊維学部紀要 (1982)
- 3) Hauser E. A., Lynn J. E., "Experiments in Colloid Chemistry" Mc-Graw Hill (1940)

## Summary

### Spanning Process and Oscillation of Liquid Film in Ring

Tokihiro TAKIZAWA, Katsuyuki NAITO  
and Akihiro SUZUKI

We show high-speed motion pictures for spanning process of a liquid film in a ring. The ring is raised with a cylindrical column of liquid.

As soon as the column is cut, the film spans. The work needed to cut the column is related to that of the oscillation of the film. We can estimate surface tension from frequency of this oscillation.