

37. アルコール水溶液の表面張力挙動測定

Behavior measurement of surface tension in alcoholic solution

B04045 小林 誉幸 B05043 小林 昌博 (研究指導者 田中 耕太郎)

1. 結論

一般に液体の表面張力は温度の上昇によってほぼ直線的に減少し、臨界温度でゼロとなることが知られている。しかし、希薄なアルコール水溶液においては、減少するであろう表面張力がある温度以上で増加することが報告されている。

そこで本研究では、この現象に関する表面張力の測定を行うとともに、今回新しくラプラスの定理を用いた解析法の評価と特定のアルコール水溶液の温度依存性の解明化を目的とする。

2. 原理

2.1 2008 年度懸滴法

2008 年の研究で採用した懸滴法は、試料液体の液滴を形成し、静止した状態での液滴の形状から液体の表面張力、または界面張力を求めるものである。

Fig.1 に示すように、懸垂した液滴の水面断面の最大直径を d_e 、液滴の先端から垂直に d_e だけ上がったところの液滴の水平断面の直径を d_s とすれば表面張力 γ は次式で表される。

$$\gamma = \frac{\Delta \rho g d_e^2}{H} \quad (2.1.1)$$

$$\frac{1}{H} = f(s) = f\left(\frac{d_s}{d_e}\right) \quad (2.1.2)$$

ここで、 γ :表面張力[N/m], $\Delta \rho$:密度差[kg/m³], g :重力加速度[m/s²]. なお、 $1/H$ は s すなわち d_s/d_e の関数である。

この懸滴法は静的な測定法であり、密閉容器内で行えば外からの影響(異物の混入, 空気による振動など)の心配がなく、高温・高圧の測定に適しているといえる。

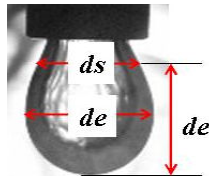


Fig.1 Pendant drop

2.2 ラプラスの定理(ラプラス圧)

表面張力とは、表面をできるだけピンと張ろうとする引張り力であり、これによってエネルギーの大きい表面の面積をできるだけ小さくしようとする。水滴などでこの表面が曲がっている場合、表面張力の接線方向成分を支えるべく表面の内側と外側で圧力差が生じる。これをラプラス圧と呼び、表面張力 γ と

面曲率 $C=1/R_1+1/R_2$ で与えられる。すなわち、

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2.1.1)$$

但し、 R_1 と R_2 は面の曲率半径である。

2.3 ラプラスの定理を用いた懸滴法

懸滴上の一点 A に法線 N を引く。法線を通る 2 平面の一つを懸滴の対称軸、円筒座標系の Z 軸を含む面とし、他面をその面と垂直な面とする。懸滴の外縁は曲線として各面で交わり、曲線と交わっている点 A での曲率をそれぞれ R_1 と R_2 とすると、表面張力と懸滴内外の圧力差 Δp の関係はラプラスの定理により次式で求められる。

$$\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = C = \frac{\Delta p}{\gamma} \quad (2.2.1)$$

曲率半径の定義から、ひとつの曲率半径 R_1 は以下となる。

$$ds = -R_1 d\theta \quad (2.2.2)$$

一方、その面と直交する面(紙面に対して垂直な面)に描かれた直線の曲率半径 R_2 は Z 軸との交点 N と A を結ぶ線 $R_2=NA$ となる。

$$r = R_2 \cos \theta \quad (2.2.3)$$

これらを式(2.2.1)に代入すると微分を含んだ表面張力の式を得られる。

$$-\frac{d^2 r / dz^2}{[1 + (dr/dz)^2]^{3/2}} + \frac{1}{r[1 + (dr/dz)^2]} = C = \frac{\Delta p}{\gamma} \quad (2.2.4)$$

(2.2.4)式を整理し、中央差分として上式に代入、n 点での表面張力 γ_n を得る。

$$\begin{aligned} \gamma_n &= -\frac{r_n [1 + (dr/dz)_n^2]^{3/2}}{1 + (dr/dz)_n^2 - r_n (d^2 r / dz^2)_n} \\ &= \frac{r_n [4\Delta z^2 + (r_{n+1} - r_{n-1})^2]}{4\Delta z^2 + (r_{n+1} - r_{n-1})^2 - 4r_n (r_{n+1} - 2r_n + r_{n-1})} \end{aligned} \quad (2.2.5)$$

Z 軸上を懸滴の最下部から細管口までを区間 Δz で分割し、各 z 点での $r(z)$ を求めて式(2.2.5)に代入することで、 z 点における表面張力が求まる。

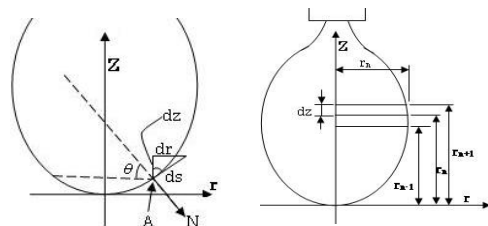


Fig.2 Definition of curvature radius and surface tension in each point

3. 実験装置概要

実験装置図を Fig.3 に示す. 測定部はその内部の試料液滴を懸滴する容器があり, 液滴形状は耐熱ガラス越しに写真撮影によって観察される. 試験液圧入部は, 内径 $\phi 1\text{mm}$, 外径 $\phi 1\text{mm}$ の毛細管が入っており, ステンレス管を通して懸滴を行う. その際, ニードルバルブによって懸滴の量や大きさを調節する. また, 液滴の蒸発による濃度変化を抑制するため, 容器内部を飽和蒸気で満たし, 安定した状態で実験を行う. 手順としては, ①ロータリーポンプを使い, 容器内を真空状態にする. ②タンクに繋がっているバルブをゆっくり開け, 容器内の 1/4 程度まで液体を充填する. ③各ヒーターを使い, 容器を加熱し, 液体を蒸発させる. ④十分蒸発し, 蒸気が容器内に満ちるのを待ってから実験を開始する. なお, 温度測定にはシース熱電対を用いる. 温度設定は $47\sim 77^\circ\text{C}$ を 10°C 毎に区切り, 5 回撮影を行う. 懸滴形状はデジタルカメラで撮影し, 画像解析ソフトを使い, それぞれの解析法により表面張力値を算出する.

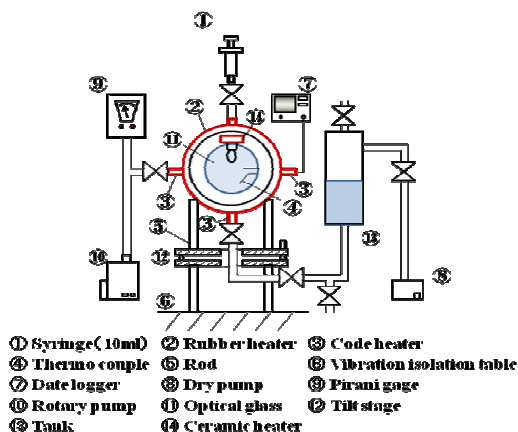


Fig.3 Experiment device

4. 結果および考察

2008 年度の懸滴法とラプラスの定理を用いた懸滴法を表面張力値と文献値で比較したものを Table1 に示す.

Table1 Comparison of results

	average[mN/m]	literature data[mN/m]	error[%]
47°C (pendant)	74.474	68.470	8.769
47°C (laplace)	61.119	68.470	-10.736

二つの解析法いずれにも大きな誤差が生じた. 誤差の原因として, 容器内を飽和蒸気で満たす過程で光学ガラスが曇ってしまい, 撮影, 画像解析に影響を及ぼしたと考えられる. 実際に, 57°C 以上の温度では曇りがひどく解析までに至らなかった. また, 容器内は設定温

度に達していても液滴自体の温度が設定温度に達していない, もしくは, それ以上に低い温度であり, その温度での表面張力が今回の結果として現われたと考えられる.

ラプラスの定理を用いた懸滴法において, 各 z 点での表面張力値を求めたものを Table2 に示す. その結果, Fig.5 に示すように 3 つの範囲を境に減少が大きくなる, つまり, z 点の位置が管に近ければ近いほど表面張力値は減少していくことが分かった. この傾向について①~③の液滴の形状を考えると, ①ではステンレス管との接触, または, 濡れ性による表面張力の変化. ②では液滴自身の自重により表面が垂直に近い形状になる. それに伴い z 点からの r_{n+1} と r_{n-1} の差は小さくなる. 式 (2.2.5) の計算上においても $(r_{n+1}-r_{n-1})$ は小さくなり, その結果, ②において表面張力値が減少したと考えられる. ③では液滴表面の曲率半径が r_n とほぼ同じであったため, 文献値との誤差が小さくなったと考えられる.

Table2 Analytical result by Laplace's theorem

	average[mN/m]	literature data[mN/m]	error[%]
①	58.187	68.470	-15.02
②	58.974		-13.87
③	67.753		-1.05

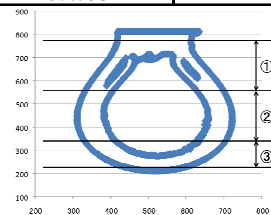


Fig.4 Boundary of a decrease in surface tension

5. おわりに

安定した結果を得るために飽和蒸気圧内での実験を目標とした装置改良をし, 予備的ではあるが純水のデータ測定を行い, 誤差が 1% の精度の高い測定法を得ることができた. 課題として, 凝縮によるガラスの曇りをなくし, 鮮明な画像を解析するために発熱ガラスを取り付けることが必要である. また, ラプラスの定理を用いた解析法において, 表面張力が減少し始める, または, 減少している z 点での表面がどのような形状をしているかを様々な状況下で実験し, 詳しく解析することが今後の検討課題となってくる.

参考文献

- 1) 小野周, 表面張力, 共立出版株式会社, (1980).
- 2) 村田誠四郎, 理科年表 平成 17 年度分, 丸善株式会社, (2005).
- 3) 日本機械学会, 技術資料 流体の熱物性値集, (1994), p208.