

高分子ゲル上での Spreading

1) 北大院理, 2) 北大創成, 3) 科技団さがけ, 4) ブダペスト工科大学
 ○金子大作¹, 剣萍^{1,2}, 田中良巳², 古川英光¹, Miklos Zrinyi⁴, 長田義仁¹

Phone&Fax: 011-706-2635, e-mail: daisaku@sci.hokudai.ac.jp

[緒言]

液体表面上での別の液体の spreading は 2 種の液体の表面張力差を駆動力としており、spreading 係数 $\Delta\gamma$ (下地液体の表面張力 - spreading させる液体の表面張力 - 界面張力) が正の場合にのみ起こる。また、その spreading 半径 r は、 $r \propto t^\alpha$ ($\alpha \approx 0.75$) といった時間 t のべき乗則に従うことが知られている。一方、粘度が無限大に相当する固体表面上における液体の濡れ半径 r も、 $r \propto t^\alpha$ ($\alpha \approx 0.1$) のべき乗則に従う。我々は固体と液体の両方の性質を併せ持つ高分子ゲル表面上での spreading について報告してきたが¹⁾、本研究では高分子ゲル表面上で種々の溶媒の spreading 挙動を液体や固体のそれと比較検討し、ゲルの表面物性に関する知見を得ることを目的として実験を行った。また、ゲルの持つ架橋が spreading に及ぼす効果をポリマー溶液上でのそれと比較することにより、粘弾性体としてのゲル・ポリマー溶液上での spreading を評価する。(1) D. Szabo, S. Akiyoshi, T. Matsunaga, J. P. Gong, Y. Osada, *J. Chem. Phys.*, **113**, 8253 (2000)

[実験]

下地のゲルやポリマーは poly-(2-acrylamide -2-methylpropane sulfonic acid) (PAMPS) および、poly-(Acrylamide) (PAAm) を用いた。ゲルの表面近傍から、エタノールに可視化のためメチレンブルーを 30mM 溶かして、 8μ / 滴下し、その広がる様子をビデオカメラで撮影、解析した。ゲル・ポリマー溶液の動的粘弾性測定はレオメータを用いて行った。

[結果・考察]

Fig.1 に等しい高分子濃度 (0.2 wt.%) を持つゲル (●) とポリマー溶液 (□) 上でのエタノールの spreading 半径 r 時間依存性を示した。挿入図は $0.1 < t < 1.0$ における両対数プロットである。これより、この高分子濃度における spreading 半径は、ポリマー溶液上ではゲル上に比べ、遥かに速く大きく広がることが分かった。また、spreading 半径 r は、固体や液体上でのそれと同様に時間 t のべき乗 α でよく近似できることが分かった。

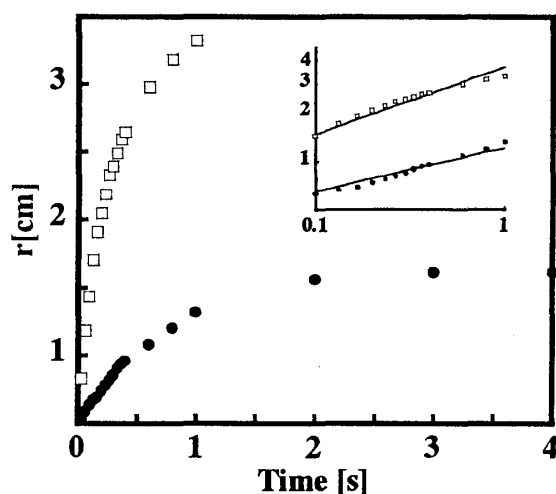


Fig.1: Time evolution of ethanol spreading on PAMPS solution (□) and gel (●). Concentrations are 0.2 wt.%. Inset figure is log - log representation.

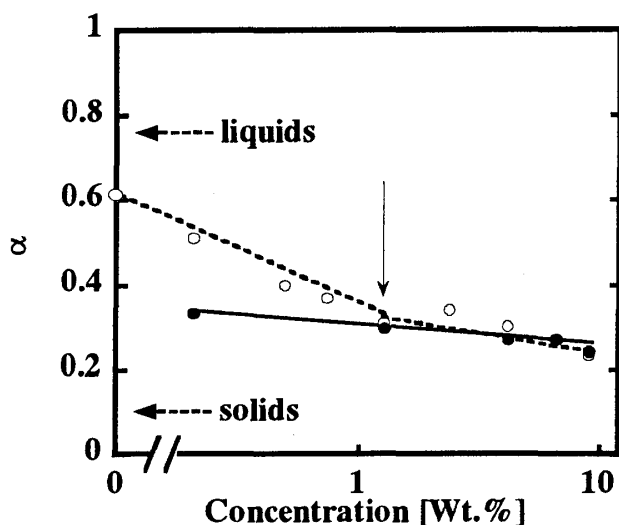


Fig.2: Ethanol spreading exponent α as a function of concentration. Open and filled circles denote spreading on polymer solution and gels, respectively.

Fig.2にPAMPS ポリマー溶液及び、ゲル上でのエタノールの spreading べき乗係数 α の下地のポリマー濃度依存性を示した。ポリマー溶液上での α は高分子濃度が低くなるにつれ増大し、無限希釈と考えることのできる理想粘性体である純水上では、 $\alpha \approx 0.6$ となり、理想粘性液体での理論値 $\alpha \approx 0.75$ に近づいていった。これは、低濃度でのポリマー溶液は粘弾性体としての性質が支配的であり、更に濃度が低くなると粘性体の性質に近づいていくことを意味している。一方、PAMPS ゲル上での α には濃度依存性は見られず $\alpha \approx 0.3$ というほぼ一定値を示した。この値は、固体のそれ ($\alpha \approx 0.1$) より大きく、低濃度側においてはポリマー溶液上での値より遥かに小さい。つまり、ゲル上の spreading 挙動は、高分子ゲルの架橋密度や高分子の濃度に依らない。これは、ゲル表面上における液体の spreading プロセスは、架橋効果による高分子網目サイズより長い相関長を持つ極めて協同的な過程であることを示唆しているといえる。一方、高濃度側においては、ポリマー溶液・ゲルの双方の α 値には違いが見られなかった。ポリマー溶液の動的粘弾性測定の結果、この違いが現れる濃度 (Fig.2 の下向きの矢印) は、ポリマー溶液の絡み合いが始まる臨界濃度であることが分かった。すなわち、高分子溶液は絡み合い濃度以上において、架橋ゲルと同じように弾性体としての性質が支配的な spreading 挙動を示す。

また、膨潤度が 100 以上と高い PAMPS ゲルにおける spreading は、花びら模様の非線形パターンを伴うことが分かった。この非線形パターンは、それと同等の高分子密度を持つポリマー水溶液ではみられないものであり、PAAm ゲルや、KCl (0.1M) 水溶液で膨潤した PAMPS ゲル (Fig.3) など、ネットワークが比較的自由に柔らかいゲルに特に顕著に見られることが分かった。以上のことより、このゲル上での非線形パターンの発現は、spreading のキネティクスとゲルの弾性変形のエネルギーのカップリングに依るものだと考えている。

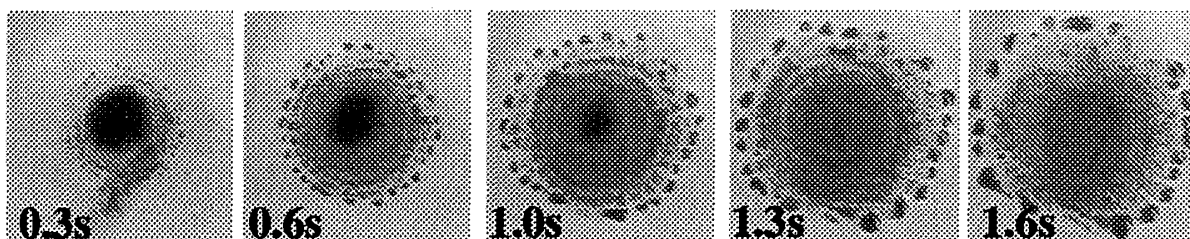


Fig.3 Snapshots of nonlinear pattern formation during spreading. Numbers in the figure indicate the spreading time.