

参考文献

- 1) H. Hara: Prog. Theor. Phys. **60** (1978) 296.
Phys. Rev. **B20** (1979) 4062.
H. Hara and T. Obata: Phys. Rev. **B23** (1985) 4403.
- 2) T. Hattori: Reports of Institute for Agricultural Research, Tohoku Univ. **34** (1985) 1.
- 3) D. Bray and K. Chapman: J. Neuroscience **5** (1985) 3204.
- 4) 原 啓明：物性研究，**44**（1985）505.

45. 蒸気－液体界面におけるぬれ転移

農工大・教養 松山 明彦，田中 文彦

§ 1. 序

2 相分離状態にある溶液相 (α , β 相) が，第 3 の相 (x 相；蒸気あるいは固体) と接触している時，溶液の臨界温度付近ではエネルギー的に有利な β 相が x , α 相の間に侵入して層を形成する。通常 β 相は高濃度側の相である。温度を臨界点から下げるとそれぞれの界面に働く張力が変化して図 1 のような小滴を形成する。各々の界面張力は境界面を縮める方向に働き平衡時にはヤングの式

$$r \cos \theta = r_{x\alpha} - r_{x\beta} \quad (1)$$

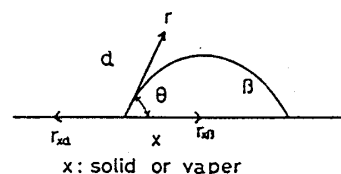


図 1

がなりたつ。 $\theta = 0$ の場合は β 相が x , α 界面に拡がり

巨視的な膜を形成する。これを完全ぬれ (complete wetting) と呼ぶ。 $\theta > 0$ で β 相が小滴を形成する場合を部分ぬれ (partial wetting) と呼ぶ。臨界点近傍では $r \sim (T_c - T)^{1.3}$, $r_{x\alpha} - r_{x\beta} \sim (T_c - T)^{0.3}$ であるから $\cos \theta \sim (T_c - T)^{-1}$ となり温度が臨界点に近づけば必ず $\theta = 0$ の条件が満たされることがわかる。完全ぬれ $\Rightarrow$ 部分ぬれの転移は Cahn⁽¹⁾ によって理論的に予言された。その後 Schmit, Moldover⁽²⁾ が低分子溶液の蒸気－液体界面においてぬれ転移を検証した報告がある。

では高分子溶液の界面においてぬれ現象はどのようなふるまいをするのであろうか。我々の

目的は高分子溶液のぬれについて、転移点、接触角などの分子量依存性を中心に議論することにある。

§2. Cahn モデル⁽¹⁾

理論の出発点は次のようなCahnタイプの界面エネルギーを考える。

$$\sigma = -\varepsilon\varphi_s + \int_0^\infty \{ \Delta f(\varphi) + \kappa(\varphi) (d\varphi/dx)^2 \} dx \quad (2)$$

$$\Delta f(\varphi) = f_0 - \varphi \Delta \mu_b - \pi_b \quad (3)$$

第1項は壁と直接接触することによって得るエネルギーで、第2項は濃度分 $\varphi(x)$ からの寄与を示す。 f_0 は系の自由エネルギー密度、 $\Delta \mu_b = [df_0/d\varphi]_b$ は α 、 β 相が一樣であるとしたときの化学ポテンシャルの差、 $\pi_b = [\varphi^2 (d/d\varphi)(f_0/\varphi)]_b$ はそのときの溶質の浸透圧、 φ は溶質濃度、 φ_s は壁の表面での溶質濃度である。2相分離状態では、2相のバルク濃度 φ_α 、 φ_β で $\Delta f(\varphi) = 0$ となる。

以下では φ_β は高濃度側の相を指すことにしておく。(2)式の第2項を最小にする条件

$$\Delta f(\varphi) = \kappa(\varphi) (d\varphi/dx)^2, \quad (4)$$

を用いて積分変数を x から φ に変えると

$$\sigma = -\varepsilon\varphi_s + 2 \int_{\varphi_0}^{\varphi_s} \sqrt{\kappa(\varphi) \Delta f(\varphi)} d\varphi, \quad (5)$$

となる。ただし表面濃度 φ_s は境界条件

$$2 \sqrt{\kappa(\varphi_s) \Delta f(\varphi_s)} = \varepsilon,$$

の根として求まる。 φ_0 は φ_α か φ_β の値をとる。ここで壁は引力的に作用すると仮定してある。

したがって $\varphi_s > \varphi_0$ である。そうすると、(1)式で用いた各々の界面張力は(5)式を用いて次の形に書ける。

$$\begin{aligned} r_{x\alpha} &= -\varepsilon\varphi'_s + 2 \int_{\varphi_\alpha}^{\varphi'_s} \sqrt{\kappa(\varphi) \Delta f(\varphi)} d\varphi, \\ r_{x\beta} &= -\varepsilon\varphi''_s + 2 \int_{\varphi_\beta}^{\varphi''_s} \sqrt{\kappa(\varphi) \Delta f(\varphi)} d\varphi, \\ r &= 2 \int_{\varphi_\alpha}^{\varphi_\beta} \sqrt{\kappa(\varphi) \Delta f(\varphi)} d\varphi. \end{aligned} \quad (7)$$

φ'_s 、 φ''_s は α 、 β 相において壁に吸着した溶質濃度である。 $\varphi'_s = \varphi''_s$ の時は(1)、(7)式から、明ら

かに $\cos \theta = 1$ となり、完全ぬれを示すことがわかる。表面濃度 φ'_s , φ''_s は(7)式の界面エネルギーを最小にするように決まる。

$$\varepsilon(\varphi'_s - \varphi_\alpha) = \int_{\varphi_\alpha}^{\varphi'_s} \varepsilon d\varphi, \quad (8)$$

を用いると(7)式の第1式は

$$r_{x\alpha} = -\varepsilon\varphi_\alpha + \int_{\varphi_\alpha}^{\varphi'_s} (-\varepsilon + 2\sqrt{\kappa(\varphi)\Delta f(\varphi)}) d\varphi, \quad (9)$$

となる。 $r_{x\beta}$ についてもよく似た形になる。温度が決まればバルク濃度 φ_α , φ_β は決まるから(9)式の第2項を最小にするように φ'_s を決める。図2で示すような、 $2\sqrt{\kappa\Delta f}$ と ε の間の斜線部分の面積を最小にするように φ'_s を決める。 φ''_s については φ_β のすぐ右側の交点に決まる。臨界温度から十分はなれた場合は曲線①のようになる。領域Bは界面エネルギーを増加させるように働き、 $|B| > |C|$ の場合、エネルギー的に安定な(6)式の解は α 相に対しては $\varphi'_s(T_1)$ が、 β 相に対しては $\varphi''_s(T_1)$ が対応する。これは部分ぬれの場合である。臨界温度に近いところでは曲線②のようになる。この場合(6)式の解は α , β 相共に $\varphi_s(T_2)$ が対応し α/x 界面エネルギーは α/β と β/x 界面エネルギーの和となる。

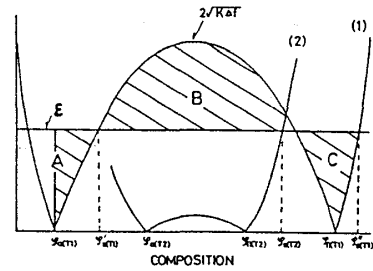


図 2

これは完全ぬれに対応する。したがって温度が臨界点に近づくとき、 $|B| = |C|$ となる温度 (T_w) が存在する。明らかにこの T_w で α 相の界面濃度 φ'_s にとびが生ずる。転移は1次であり、相図の中にこの様子をかくと図3のようになる。 $T_w < T < T_c$ では完全ぬれ、 $T_w > T$ で部分ぬれを示す。

以上のような Cahn の現象論的な理論を高分子溶液に適用するために、次に $\kappa(\varphi)$, $\Delta f(\varphi)$ の中身について考えよう。

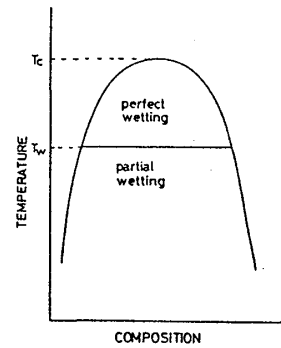


図 3

§ 3. 高分子溶液

Flory-Huggins の格子理論を、壁のある場合の非一様な系へ修正した Roe⁽³⁾ の格子モデルを連続近似を用いて書きかえると次のようになる。

$$\sigma\alpha/k_B T = -\varepsilon\varphi_s + 2\int_{\varphi_0}^{\varphi_s} \sqrt{\kappa(\varphi)\Delta f(\varphi)} d\varphi, \quad (10)$$

$$4f(\varphi) = -\chi(\varphi - \varphi_0)^2 + \frac{1-\varphi}{n_1} \ln \frac{1-\varphi}{1-\varphi_0} + \frac{\varphi}{n_2} \ln \frac{\varphi}{\varphi_0} + \left(\frac{1}{n_1} - \frac{1}{n_2}\right)(\varphi - \varphi_0), \quad (11)$$

$$\kappa(\varphi) = m\chi + \frac{c}{2} \left\{ \left(1 - \frac{1}{n_1}\right) \frac{1}{1-\varphi} + \left(1 - \frac{1}{n_2}\right) \frac{1}{\varphi} \right\}. \quad (12)$$

(10)式は(5)式とまったく同じ形となり、(7)式の各々の形にかきかえることができる。 φ は成分2の体積分率、 n_1, n_2 は成分1, 2の重合度を示す。 a は一格子点の面積、 ε は単位面積当りの壁と成分2の分子の間の引力相互作用エネルギー ε_0 を $k_B T/a$ で割った値である。 m, c は定数で、立方格子モデルでは $m=1/6, c=m^2$ とした。 χ はFlory-Huggins相互作用パラメーターである。濃度勾配の係数 $\kappa(\varphi)$ は低分子溶液では定数、高分子溶液では濃度依存性があると考えられているが、我々のモデルは低分子から高分子へと結ぶ形となっている。明らかに $n_1=n_2=1$ とするとCahnのとりあつかった正則溶液の結果に帰着する⁽⁴⁾。バルク濃度 $\varphi_\alpha, \varphi_\beta$ は2相におけるそれぞれの成分の化学ポテンシャルが等しいという条件から計算した。化学ポテンシャル μ_1, μ_2 はFlory-Hugginsの理論式⁽⁵⁾

$$\mu_1/n_1 k_B T = \chi \varphi_0^2 + \frac{1}{n_1} \ln(1-\varphi_0) + \left(\frac{1}{n_1} - \frac{1}{n_2}\right) \varphi_0$$

を用いた。 μ_2 も同じような式になる。又臨界点は

$$\chi_c = \frac{(\sqrt{n_1} + \sqrt{n_2})^2}{2n_1 n_2}, \quad \varphi_c = \frac{\sqrt{n_1}}{\sqrt{n_1} + \sqrt{n_2}}$$

で与えられる。

§4. 結 果

以下では溶媒-高分子系をとりあつかう。 $(n_1=1, n_2$ が変化) §2で行った考察にしたがって吸着エネルギーパラメーター ε を与えた時の $|B|=|C|$ となる χ パラメーターの値を計算すると図4のようになる。ここで温度は χ パラメーターを通して現れるものであり、Flory-Hugginsタイプでは χ パラメーターは温度に逆比例する。図の曲線の上側は部分ぬれ、下側が完全ぬれを示す。曲線上はぬれ転移点(χ_w)である。同じ ε の値に対して分子量が大きな系ほど完全ぬれの領域は広がることわかる。この完全ぬれの領域の中

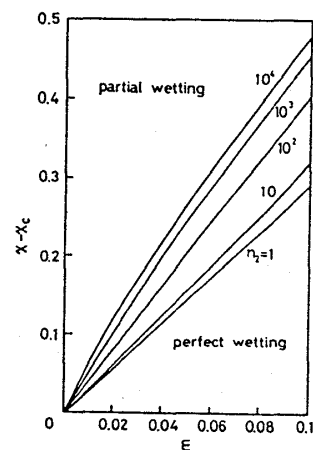


図 4

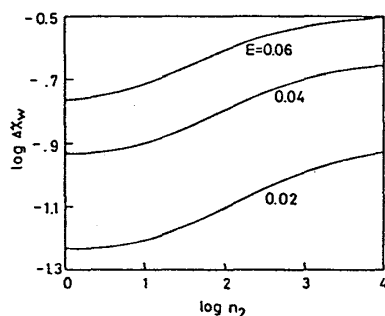


図 5

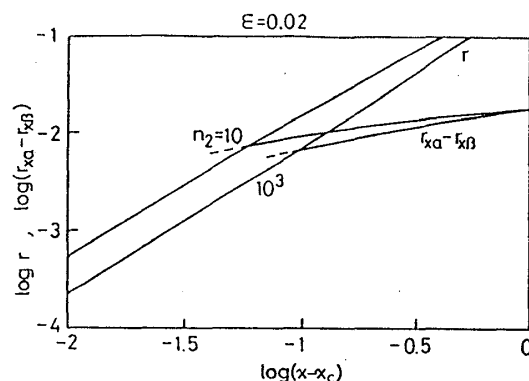


図 6

$\Delta\chi_w \equiv \chi_w - \chi_c$ の分子量依存性は図5から $\Delta\chi_w \sim n_2^{0.1}$ であることがわかる。図6は(1)式に現れる界面エネルギー r , $r_{xa} - r_{x\beta}$ を $\chi - \chi_c$ に対してプロットしたものである。 r と $r_{xa} - r_{x\beta}$ の交点がぬれ転移点でこの点の左側は完全ぬれ ($\cos \theta = 1$) で、右側は部分ぬれ ($\cos \theta < 1$) を示す。転移点近傍で $r \sim (\chi - \chi_c)^{1.5}$, $r_{xa} - r_{x\beta} \sim (\chi - \chi_c)^{0.5}$ であることが図からわかる。したがって(1)式から $\cos \theta \sim (\chi - \chi_c)^{-1.0}$ となることがわかる。 r の分子量依存性は $r \sim n_2^{-0.25}$

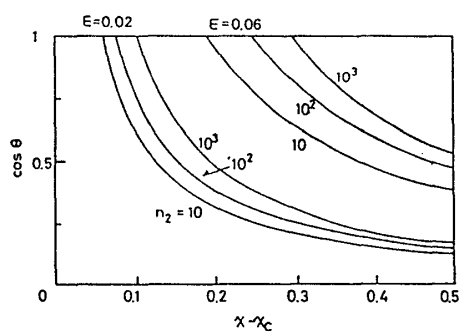


図 7

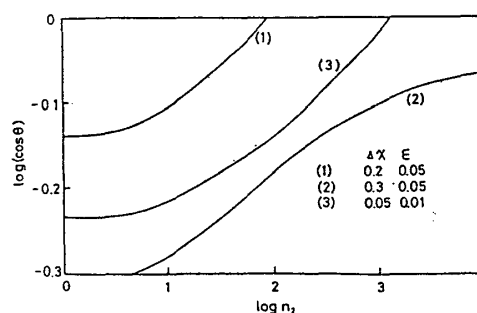


図 8

である。図7は $\epsilon = 0.02, 0.06$ の時における接触角 $\cos \theta$ と $\chi - \chi_c$ の関係を示した。どちらの場合も分子量が大きいものほど完全ぬれの領域は広がり接触角 θ は小さいことがわかる。図8は $\Delta\chi = \chi - \chi_c$, ϵ を決めた時の接触角の分子量依存性を示したグラフである。図の中ほどの直線部分の傾きから $\cos \theta \sim n_2^{0.1}$ であることがわかる。 $r \sim n_2^{-0.25}$, $\cos \theta \sim n_2^{0.1}$ を用いると(1)式から $r_{xa} - r_{x\beta} \sim n_2^{-0.15}$ となり、 r の方が $r_{xa} - r_{x\beta}$ よりも分子量依存性は強く減少する。これはなぜ分子量が大きいものほど完全ぬれの領域が広がるかという問の答えになる。もし、 $r_{xa} - r_{x\beta}$ の方が r よりも分子量依存性が強ければ $\cos \theta$ は n の増加にともなって減少することになってしまう。

ぬれ転移の実験的検証は数少なく、Cahn モデルで示したような温度変化にともなう転移は

研究会報告

Schmit と Moldover ⁽²⁾ が fluorocarbon / alcohol 溶液で検証したのみで、その他は成功していないようである。この難しさは実験方法にあるのではなく、ある有限の温度領域（溶液が結晶化しないような）で界面エネルギーが変化するような物質をえらぶことにある。

もし、fluorocarbon の分子量を変化させてやることができれば、接触角、転移点などの分子量依存性が議論できるであろう。

理論的には 2 次のぬれ転移も議論することができる。この場合は薄膜から巨視的なぬれ膜への転移になると主張されている。⁽⁶⁾

参考文献

- (1) J. W. Cahn: J. Chem. Phys. **66** (1977) 3667.
- (2) J. W. Schmit and M. R. Moldover: J. Chem. Phys. **79** (1983) 379.
- (3) R. J. Roe: J. Chem. Phys. **60** (1974) 4192.
J. Chem. Phys. **62** (1975) 490.
- (4) J. W. Cahn and J. E. Hillard: J. Chem. Phys. **28** (1958) 258.
- (5) P. J. Flory "*Principles of Polymer Chemistry*" (Cornell University Press, Ithaca, NY, 1953)
Chap. 12, 13.
- (6) P. G. de Gennes: Rev. Mod. Phys. **57** (1985) 827.