ゲルの科学 10（2018 年 12 月 20 日）
不可転載・不可他目的使用

ゲル化反応のカスケード理論 II — 多分散混合系へのカスケード理論の適用

理論高分子科学研究所 (ITPS Institute of Theoretical Polymer Science)　　田中文彦

内容要約：　実際のゲル化反応では，官能基数の異なるモノマーの混合物（多分散系）や，２種以上の官能基間の反応（多元系）を扱う場合がほとんどである．さらに，ゲル化反応の解析を物理ゲルに適用する場合には，このような分散性や多元性は本質的なものになる．すなわち，物理ゲルでは官能基の活性が温度や外力などにより変化し，実効的な官能基数が変数となるのである．本稿では，このような複雑なゲル化反応の中で比較的単純な「多分散単元系」に「カスケード理論」を適用した結果を説明し，物理ゲルの相図構築に適用した結果を紹介する．モノマーの官能基数とその分子量との間には，全く相関のない系や，両者が比例する系，官能基数だけ多分散で分子量は固定されている系，などいろんなケースがあるので，混乱が生じないように理論をまとめる必要がある．

1　はじめに—多元系への拡張

本稿で取り扱う系は，同一の官能基 A をもつ反応性モノマーの集合体であるが，モノマーにより官能基の数が異なる場合である．官能基数を $f = 1, 2, 3\cdots$ で表し[*1]，官能基を f 個有するモノマー $\mathrm{R}\{\mathrm{A}_f\}$（$f$-モノマーとよぶ）が系中に N_f 個存在するものとする．$\mathrm{R}\{\mathrm{A}_f\}$ の分子量を M_f とする．反応槽に溶媒 S が存在する場合には，その分子数を N_s とする．多分散系のゲル化反応は Stockmayer[1] により対架橋反応について理論が展開され，後に Fukui-Yamabe(FY) により多重架橋に拡張された [2].

系中の官能基の総数は $\sum fN_f$ 個であるから，官能基の一次分布，すなわち，これらの仕込みモノマー中で $\mathrm{R}\{\mathrm{A}_f\}$ に属している官能基の割合は

$$w_f \equiv fN_f / \sum_f fN_f \tag{1}$$

である．これを**官能基分布**という．官能基分布を用いた数平均，重量平均をそれぞれ

$$\frac{1}{f_\mathrm{n}} \equiv \sum_f \frac{w_f}{f}, \qquad f_\mathrm{w} \equiv \sum_f f w_f \tag{2}$$

と表記する．総官能基数は $\Psi \equiv \sum_f fN_f$ である．

同様にして，$\mathrm{R}\{\mathrm{A}_f\}$ の総質量が全質量に占める割合

$$m_f \equiv M_f N_f / \sum_f M_f N_f \tag{3}$$

は，仕込みモノマーの**質量分布**という．M_f は f-モノマーの分子量である．質量分布を用いた重量平均を

$$f_\mathrm{m} \equiv \sum_f f m_f \tag{4}$$

と表記する．これらの平均は調合するモノマーの分布に関する平均であり，反応によって生じる架橋体の分布とは関係がないことに注意する．

本稿では，モノマーを構成する統計的繰り返し単位をユニットとよぶことにする．f-モノマーの重合度（ユニットの数）を n_f とすると，分子量は $M_f = M_0 n_f$ であるから（M_0 は繰り返し単位の分子量）

$$m_f \equiv n_f N_f / \sum_f n_f N_f \tag{5}$$

[*1] $f = 0$ を含める場合もある．

と書いても良い．

式 (1) を N_f に付いて解き，式 (5) に代入すると

$$m_f = \frac{n_f w_f}{fR} \tag{6}$$

のように質量分布を官能基数分布であらわすことができる．ここで

$$R \equiv \sum_f \frac{n_f}{f} w_f \tag{7}$$

は官能基 1 個当たりの平均重合度である．

反応が溶媒中で進行する場合には，溶液の全体積は統計単位の体積を基準にして

$$\Omega = \sum_f n_f N_f + n_{\rm s} N_{\rm s} \tag{8}$$

となるから，f-モノマーの体積分率は

$$\phi_f = n_f N_f / \Omega \tag{9}$$

溶媒の体積分率は

$$\phi_{\rm s} = n_{\rm s} N_{\rm s} / \Omega \tag{10}$$

となる．以下では簡単のため $n_{\rm s} = 1$ とする．

このような多分散性を導入する目的は，単に取り扱える系の範囲を広げるという意味ではなく，ゲル化反応論を物理ゲルに適用する際に本質的な意味を担うからである．すなわち，物理ゲルでは官能基の活性が温度や外力などにより変化し，実効的な官能基数が定数ではなく，環境変数によって変化する変数となるのである [3, 4].

重合度 n_f について 2 つの重要なケースを考えよう：

- **固定重合度系**　モノマーの重合度が官能基数によらず一定値 $n_f = n$ である系．一次高分子の側鎖に官能基（水素結合基や疎水基）を付けたものを溶媒中で架橋させるような場合に該当する．モノマー自体が高分子なので，**マクロモノマー**とよぶことにしよう．また，昇温により鎖上の官能基が活性化され，反応が生じるような系 citeftanaka00 や，内部の結合が外力（剪断流など）により切断され，分子間架橋に変化するような物理ゲル [4] も，このケースに該当する．この場合

$$m_f = N_f / \sum_f N_f \tag{11}$$

なので，質量分布はモノマーの数分布に一致する．

- **比例重合度系**　モノマーの重合度が官能基数に比例し $n_f = nf$ であるような系．周期的に官能基を有する鎖状マクロモノマー，腕の先端に官能基をもつ星型マクロモノマーなどが該当する．この場合

$$m_f = w_f \tag{12}$$

なので，質量分布と官能基数分布を区別する必要はない．

この他にも両末端に官能基をもつ鎖長の異なるマクロモノマーのように，f は固定されていて重合度 n のみ分散しているような系も興味があるが，これは特殊ケースとして考察することにする．

2 多分散系のカスケード方程式

反応がある段階まで進行した状態では，系中に架橋体が形成されている．ある架橋体が l_f 個の f-モノマーで構成されているとき，この架橋体を指定するベクトル変数 $\mathbf{l} \equiv \{l_1, l_2, \cdots\}$ を導入する．指標 $\mathbf{l}$ をもつ架橋体 ($\mathbf{l}$-架橋体とよぶ）が系中に $N(\mathbf{l})$ 個形成されているとすると，任意の f-モノマーを系中から選び出したときに，それが $\mathbf{l}$-架橋体に属している確率は

$$P_f(\mathbf{l}) = l_f N(\mathbf{l}) / N_f \tag{13}$$

である．また，系中の総モノマー数に対して，$\mathbf{l}$-架橋体中のモノマー数が占める割合は

$$P(\mathbf{l}) = \sum_f P_f(\mathbf{l}) \tag{14}$$

モノマーの総質量に対して $\mathbf{l}$-架橋体の質量が占める割合は

$$W_{\mathrm{m}}(\mathbf{l}) \equiv (\sum_f l_f m_f) N(\mathbf{l}) / \sum M_f N_f = \sum_f P_f(\mathbf{l}) m_f \tag{15}$$

である．（下付の添え字 m は質量分布を表す．）

これで準備ができたので，カスケード p.g.f. の導入しよう．一般に分子量分布は分子の質量の分布で定義されるので，架橋体の質量分布 $W_{\mathrm{m}}(\mathbf{l})$ に対してカスケードのダミー変数のセット $\boldsymbol{\theta} \equiv \{\theta_1, \theta_2, \cdots\}$ で母関数を作り

$$W(\boldsymbol{\theta}) \equiv \sum_{\mathbf{l}} \left(\prod_f {\theta_f}^{l_f} \right) W_{\mathrm{m}}(\mathbf{l}) \tag{16}$$

とする．モノマーの多分散性を考慮して f-モノマーに対応するダミー変数 θ_f を用いた．

単分散系で行った p.g.f. についてのカスケード解析を繰り返すと，

$$W(\boldsymbol{\theta}) = \sum_f \theta_f m_f u(x)^f \tag{17a}$$

$$x = \sum_f \theta_f w_f u(x)^{f-1} \tag{17b}$$

となることは明らかであろう．第 1 式は質量分布，第 2 式は官能基数分布 w_f を使ったものであることに注意しよう．

まず，これらの式で $\boldsymbol{\theta} = 1$ とおくと，第 1 式は

$$W(1) = \sum_{\mathbf{l}} W_{\mathrm{m}}(\mathbf{l}) = \sum_f m_f u(x)^f \tag{18}$$

となり，質量で測ったゾル部分

$$W(1) = S_{\mathrm{m}} \tag{19}$$

を与える．第 2 式は

$$x = \sum_f w_f u(x)^{f'} \tag{20}$$

となるから，この方程式の解を $x = x_1$ とすると，プリゲル領域では $x_1 = 1$，ポストゲル領域では $0 < x_1 < 1$ である．（$f' \equiv f-1, f'' \equiv f-2, \cdots$ などの記号を用いる．）結果を合わせると，ゾル分率は

$$S_{\mathrm{m}} = \sum_f m_f u(x_1)^f \tag{21}$$

で与えられる．

以上の考察を架橋体の質量ではなく，中に含まれる官能基の数に適用すると，式 (15) において M_f を形式的に w_f に置き換えれば良いから，カスケード式は

$$W(\boldsymbol{\theta}) = \sum_f \theta_f w_f u(x)^f \tag{22a}$$

$$x = \sum_f \theta_f w_f u(x)^{f-1} \tag{22b}$$

となることも明らかであろう．固定重合度モノマー系では $m_f = w_f$ となるので，両カスケード方程式は一致する．この場合のゾル分率を添え字なしで S と書くことにすると，

$$S = \sum_f w_f u(x_1)^f = x_1 u(x_1) \tag{23}$$

のように表せる．x_1 は方程式 (20) の解である．とくに対架橋の場合には

$$u(x) = 1 - \alpha + \alpha x \tag{24}$$

であるから，x_1 について解くと

$$x_1 = \{\alpha - 1 + \sqrt{(1-\alpha)^2 + 4\alpha S}\}/2\alpha \tag{25}$$

となる．そこで β を

$$\beta \equiv u(x_1) = \{1 - \alpha + \sqrt{(1-\alpha)^2 + 4\alpha S}\}/2 \tag{26}$$

で定義すると，$x_1 = (\alpha + \beta - 1)/\alpha$，すなわち

$$\frac{\alpha + \beta - 1}{\alpha} = \sum_f w_f \beta^{f'} \tag{27}$$

を得る．

例えば，マクロモノマー上のユニット（繰り返し統計単位）が放射線でランダムに架橋されるような場合を考える．各ユニットが官能基と見なされるので，縮合によって得られた一次高分子の典型的な分子量分布 (Flory 分布) [5]

$$w_f = (1-p)^2 f p^{f'} \tag{28}$$

を用いることができる．上記の方程式を解くと，ゾル部分は

$$S = \frac{1}{2\alpha p^2}\left\{2(1-p) + (2-p)[\alpha p - \sqrt{\alpha^2 p^2 - 4\alpha p^2 + 4\alpha p}]\right\} \tag{29}$$

となる．

3 多分散系の平均分子量

多分散系の平均分子量を求める原理は単分散系と同じで，分子量 p.g.f. を $\boldsymbol{\theta}$ に関して微積分し，その結果において $\boldsymbol{\theta} = \mathbf{1}$ と置けばよい．このような操作を効率的に行うために変数 t を定義

$$\theta_f \equiv e^{-n_f t} \qquad (f = 1, 2, \cdots) \tag{30}$$

で導入する．（単に計算上の便宜．）また，モノマーを構成する繰り返し単位の質量 M_0 を，質量の単位に選び，以下では $M_0 = 1$ とする．

例えば，重量平均分子量は

$$P_{\mathrm{w}} \equiv \sum_{\mathbf{l}} (\sum_f n_f l_f) W_{\mathrm{m}}(\mathbf{l}) / \sum_{\mathbf{l}} W_{\mathrm{m}}(\mathbf{l}) \tag{31}$$

で定義されるが，これは

$$P_{\mathrm{w}} = -\frac{1}{W(t)} \frac{dW(t)}{dt}\Big|_{t=0} \tag{32}$$

の操作でよい．同様に，数平均分子量は

$$\frac{1}{P_{\mathrm{n}}} \equiv \sum_{\mathbf{l}} \frac{W_{\mathrm{m}}(\mathbf{l})}{(\sum_f n_f l_f)} / \sum_{\mathbf{l}} W_{\mathrm{m}}(\mathbf{l}) = -\int_0^\infty W(t) dt / W(t=0) \tag{33}$$

さらに z-平均分子量は

$$P_{\mathrm{z}} \equiv \sum_{\mathbf{l}} (\sum_f n_f l_f)^2 W_{\mathrm{m}}(\mathbf{l}) / (\sum_f n_f l_f) W_{\mathrm{m}}(\mathbf{l}) = -\frac{\ddot{W}(t)}{\dot{W}(t)}\Big|_{t=0} \tag{34}$$

でよい．

カスケード第２式を t で微分すると，単純な，しかし長い計算の後

$$\frac{d\ln x}{dt}=\frac{n_{\rm w}(x)}{(f_{\rm w}(x)-1)(\mu_{\rm w}(x)-1)-1} \tag{35}$$

となることがわかる．ここで，

$$n_{\rm w}(x) \equiv \frac{\sum_f n_f\theta_f w_f u(x)^f}{\sum_f \theta_f w_f u(x)^f} \tag{36a}$$

$$f_{\rm w}(x) \equiv \frac{\sum_f f\theta_f w_f u(x)^f}{\sum_f \theta_f w_f u(x)^f} \tag{36b}$$

$$\mu_{\rm w}(x) \equiv \frac{\sum_k kp_k x^f}{\sum_k p_k x^f} \tag{36c}$$

である．これらの式で方程式 (20) の解を用いて $x=x_1$ と置くものとする．

3.1　多分散系の数平均分子量

まず，架橋体の数平均分子量を得るために，$W(t)$ の積分を

$$\int_0^\infty W(t)dt=\sum_f m_f\int\left(-\frac{1}{n_f}\dot{\theta}_f\right)u(x)^f dt \tag{37}$$

としておいて部分積分を行い，変数を x に戻すと

$$=-\sum_f\frac{m_f}{n_f}\left\{u(x_1)^f-f\int_0^{x_1}\theta_f u(x)^f(\mu_{\rm w}(x)-1)\frac{dx}{x}\right\} \tag{38}$$

となるが，ここで $m_f/n_f=w_f/fR$ を用いて m_f を消去すると

$$=-\frac{1}{R}\left\{\sum_f\frac{w_f}{f}u(x_1)^f-\int_0^{x_1}x\frac{du(x)}{dx}dx\right\} \tag{39}$$

これを $W(1)=S_{\rm m}(x_1)$ で割り

$$\frac{1}{P_{\rm n}}=\frac{S}{RS_{\rm m}}\left(\frac{1}{f_{\rm n}(x_1)}+\frac{1}{\mu_{\rm n}(x_1)}-1\right) \tag{40}$$

を得る．ここで

$$\frac{1}{f_{\rm n}(x_1)} \equiv \sum_f\frac{w_f}{f}u(x_1)^f/S \tag{41a}$$

$$\frac{1}{\mu(x_1)} \equiv \int_0^{x_1}u(x)dx/x_1u(x_1)=\sum_{k\geq1}\frac{p_k}{k}{x_1}^{k-1}/\sum_{k\geq1}p_k{x_1}^{f-1} \tag{41b}$$

である．

比例重合度系では $n_f=nf$ とおいて

$$P_{\rm n}=\frac{n}{\frac{1}{f_{\rm n}(x_1)}+\frac{1}{\mu_{\rm n}(x_1)}-1} \tag{42}$$

固定重合度系では $n_f=n$ とおいて

$$P_{\rm n}=\frac{n/f_{\rm n}(x_1)}{\frac{1}{f_{\rm n}(x_1)}+\frac{1}{\mu_{\rm n}(x_1)}-1} \tag{43}$$

という FY の結果となる．

3.2 多分散系の重量平均分子量

まず，p.d.f. を t で微分すると

$$\frac{dW(t)}{dt} = \sum_f \left\{ \dot{\theta}_f m_f u(x)^f + \theta_f m_f f u(x)^{f-1} u'(x)\dot{x} \right\} dt \tag{44}$$

であるが，$\dot{\theta}_f = -n_f \theta_f$，および (35) を使用すると

$$= -\sum_f \theta_f m_f \left\{ n_f(x) + \frac{f(\mu(x)-1)n_{\mathrm{w}}(x)}{1-(f_{\mathrm{w}}(x)-1)(\mu_{\mathrm{w}}(x)-1)} \right\} \tag{45}$$

これを $S_{\mathrm{m}}(x)$ で割り

$$P_{\mathrm{w}} = n_{\mathrm{m}}(x_1) + \frac{f_{\mathrm{m}}(x_1)(\mu(x_1)-1)n_{\mathrm{w}}(x_1)}{1-(f_{\mathrm{w}}(x_1)-1)(\mu_{\mathrm{w}}(x_1)-1)} \tag{46}$$

を得る．ここで

$$n_{\mathrm{m}}(x) \equiv \frac{\sum_f n_f m_f u(x)^f}{\sum_f m_f u(x)^f} \tag{47a}$$

$$f_{\mathrm{m}}(x) \equiv \frac{\sum_f f m_f u(x)^f}{\sum_f m_f u(x)^f} \tag{47b}$$

である．

比例重合度系では $m_f = w_f$ なので $n_{\mathrm{m}}(x_1) = n f_{\mathrm{w}}(x_1), n_{\mathrm{w}}(x_1) = f_{\mathrm{w}}(x_1), f_{\mathrm{m}}(x_1) = f_{\mathrm{w}}(x_1)$ となり

$$P_{\mathrm{w}} = n f_{\mathrm{w}}(x_1) \left\{ 1 + \frac{f_{\mathrm{w}}(x_1)(\mu(x_1)-1)}{1-(f_{\mathrm{w}}(x_1)-1)(\mu_{\mathrm{w}}(x_1)-1)} \right\} \tag{48}$$

固定重合度系では $n_{\mathrm{m}}(x_1) = n, n_{\mathrm{w}}(x_1) = n, f_{\mathrm{m}}(x_1) = f_{\mathrm{n}}(x_1)$ となり

$$P_{\mathrm{w}} = n \left\{ 1 + \frac{f_{\mathrm{n}}(x_1)(\mu(x_1)-1)}{1-(f_{\mathrm{w}}(x_1)-1)(\mu_{\mathrm{w}}(x_1)-1)} \right\} \tag{49}$$

という FY の結果を得る．このように，モノマーの官能数と分子量が相関を伴ってともに変化するので，架橋体の分子量分布と重合度分布が微妙に異なる結果となることに注意する．

3.3 多分散系のゲル化条件

ゲル化点は反応の進行にともなって架橋体の重量平均分子量が無限大になる点であるから，P_{w} において $x_1 = 1$ とし

$$1-(f_{\mathrm{w}}-1)(\mu_{\mathrm{w}}-1) = 0 \tag{50}$$

の条件となる．ここで

$$f_{\mathrm{w}} \equiv \sum_f f w_f \tag{51a}$$

$$\mu_{\mathrm{w}} \equiv \sum_k k p_k \tag{51b}$$

である．$\mu_{\mathrm{w}} - 1$ は平均の分岐係数に該当していることがわかる．この結果は官能基数の分布 w_f だけにより，質量の分布 m_f にはよらない．

3.4 多分散系の z-平均分子量

現在進行中．結果は，官能基分布 w_f のによる平均値 f_{w} だけでなく，分散 $\langle (f-f_{\mathrm{w}})^2 \rangle_{\mathrm{w}}$ にも依存する．

4 Lagrange 公式による多分散系の架橋体分布関数

ある段階まで反応が進行すると，任意に選んだ官能基が k-重の架橋点に属する確率 p_k が定まる．系中には多くの架橋体が生成している．その中で，f-モノマーが l_f 個，k-重架橋点が j_k 個からなる架橋体をインデックス

$$\mathbf{l} \equiv \{l_1, l_2, \cdots\}, \qquad \mathbf{j} \equiv \{j_1, j_2, \cdots\} \tag{52}$$

で特徴づけることにし，そのような架橋体が系中に $N(\mathbf{j}, \mathbf{l})$ 個存在するものとする．モノマーの組み替えだけが起こり，生成・消滅はないものとするので，当然

$$N_f = \sum_{\mathbf{j},\mathbf{l}} l_f N(\mathbf{j}, \mathbf{l}) \tag{53}$$

である．以下では，任意に選んだ f-モノマーが架橋体 $(\mathbf{j}, \mathbf{l})$ に属する確率 $P_f(\mathbf{j}, \mathbf{l})$ をカスケード p.d.f. を Lagrange 反転することにより見出そう．

まず，（質量ではなく）モノマー数に関するカスケード式（再掲）

$$W(\boldsymbol{\theta}) = \theta \sum_f w_f u(x)^f \tag{54a}$$

$$x = \theta \sum_f w_f u(x)^{f-1} \tag{54b}$$

から出発する．前稿の Lagrange 公式における $f(x), \phi(x)$ に対応する関数は

$$f(x) = \sum_f w_f u(x)^f \tag{55a}$$

$$\phi(x) = \sum_f w_f u(x)^{f'} \tag{55b}$$

となるので，$\phi(x) = f(x)/u(x)$ の関係がある．

この関係を使用すると，Lagrange 公式において

$$f'(x)\phi(x)^n = \frac{f(x)^n f'(x)}{u(x)^n} = \frac{1}{u(x)^n}\frac{1}{n+1}\frac{d}{dx}f(x)^{n+1}$$

となるので，

$$f(x) = f(0) + \sum_{n\geq 1} \frac{\theta^n}{n!(n+1)} \left(\frac{d}{dx}\right)^{n-1} \frac{1}{u(x)^n}\frac{d}{dx}f(x)^{n+1}$$

となる．多項定理から

$$f(x)^{n+1} = (n+1)! \sum_{\mathbf{l}} \prod_f \left(\frac{w_f^{l_f}}{l_f!}\right) u(x)^{\sum f l_f}$$

ここで l_f は条件 $\sum_f l_f = n+1$ を満たす．代入すると

$$\begin{aligned} f(x) &= f(0) + \sum_{n\geq 1} \theta^n \left(\frac{d}{dx}\right)^{n-1} \frac{1}{u(x)^n}\frac{d}{dx}\left[\sum_{\mathbf{l}} \prod_f \left(\frac{w_f^{m_f}}{l_f!}\right) u(x)^{\sum f l_f}\right] \\ &= f(0) + \sum_{n\geq 1} \theta^n \sum_{\mathbf{l}} \frac{\sum f l_f}{(\sum f l_f - n)} \prod_f \left(\frac{w_f^{l_f}}{l_f!}\right) \left(\frac{d}{dx}\right)^n u(x)^{\sum f l_f - n} \end{aligned}$$

ここで再度多項定理を使うと

$$u(x)^{\sum f l_f - n} = (\sum p_k x^{k-1})^{\sum f l_f - n} = (\sum f l_f - n)! \sum_{\{j\}} \prod_k \left(\frac{{p_k}^{j_k}}{j_k!}\right) x^{\sum (k-1) j_k}$$

となる．条件

$$\sum_{k\geq 1} j_k = \sum_f f l_f - n \tag{55}$$

が必要である．これを n 回微分の後 $x=0$ とおくと，残るのは条件

$$\sum_{k\geq 1}(k-1)j_k = n \tag{56}$$

を満たすものだけであるから

$$f(x) = f(0) + \sum_{n\geq 1}\theta^n \sum_{\mathbf{j},\mathbf{l}} (\sum f l_f)(\sum j_k - 1)!(\sum l_f - 1)! \prod_f \left(\frac{w_f^{l_f}}{l_f!}\right) \prod_k \left(\frac{p_k^{j_k}}{j_k!}\right)$$

最初の項は p.g.f. における $n=0$ である. これに θ を掛けて，最終的に

$$W(\theta) = \sum_{n\geq 1}\theta^n \sum_{\mathbf{j},\mathbf{l}} (\sum f l_f)(\sum j_k - 1)!(\sum l_f - 1)! \prod_f \left(\frac{w_f^{l_f}}{l_f!}\right) \prod_k \left(\frac{p_k^{j_k}}{j_k!}\right)$$

を得る．この結果において，因子 $(\sum f l_f)$ 以外の部分に総官能基数 $\Psi = \sum f N_f$ をかけて，$(\mathbf{j};\mathbf{l})$-架橋体の数に関する FY の結果

$$N(\mathbf{j},\mathbf{l}) = (\sum f N_f)(\sum j_k - 1)!(\sum l_f - 1)! \prod_f \left(\frac{w_f^{l_f}}{l_f!}\right) \prod_k \left(\frac{p_k^{j_k}}{j_k!}\right) \tag{57}$$

を得る．条件は上記の 2 条件において n が $n-1$ に変わるので

$$n = \sum_f l_f \quad = \quad \sum_k (k-1)j_k + 1 \tag{58a}$$

$$\sum_{k\geq 1} j_k \quad = \quad \sum_f (f-1)l_f + 1 \tag{58b}$$

となる．

5 物理ゲルへの応用

5.1 保存則とゲル化条件

多重架橋のゲル化反応論は Tanaka-Stockmayer[6]（以下では TS と略記）により物理ゲルの相図導出に展開された．本章では TS 理論の概略を紹介する．ゲル化の化学反応論を物理ゲルに応用する場合，架橋形成に化学平衡の条件を仮定し，反応度 p_k を反応の平衡定数で表すことがポイントになる．今，多重度 k の架橋点を $\mathrm{J}(k)$ で表すことにすると，反応式は

$$k\mathrm{J}(1) \rightleftharpoons \mathrm{J}(k) \tag{59}$$

のように書ける．これに対応する平衡条件は,

$$\psi \equiv \sum_f f N_f/\Omega \tag{60}$$

を官能基濃度（単位体積当たりの官能基数）として

$$\frac{\psi p_k/k}{(\psi p_1)^k} = K_k \tag{61}$$

となる．K_k は反応定数である．これから

$$p_k = (kK_k)p_1(\psi p_1)^{k-1} \tag{62}$$

となることがわかる．反応定数の前に因子 k がかかっていることに注意する．これを架橋体の分布関数 (57) に代入すると

$$N(\mathbf{j},\mathbf{l})=\psi(\sum j_k-1)!(\sum l_f-1)!\prod_f\left(\frac{x_f^{l_f}}{l_f!}\right)\prod_k\left(\frac{(kK_k)^{j_k}}{j_k!}\right) \tag{63}$$

となる．（単位体積当たりに換算した．）ここで，$\psi\equiv\Psi/\Omega$ は官能基の数濃度，

$$x_f\equiv\psi w_f p_1{}^f \tag{64}$$

は未反応で残留している f-モノマー上にある官能基の数濃度である [6, 7]．

たとえば，対架橋の場合には，$K_1=1, K_2\equiv K$ として

$$N(\mathbf{j},\mathbf{l})=\frac{\psi}{2K}\frac{(\sum fl_f-l)!}{(\sum fl_f-2\sum l_f+2)!}\prod_f\left(\frac{(Kx_f)^{l_f}}{l_f!}\right) \tag{65}$$

であるが，$Kx_f=K\psi w_f p_1{}^f=w_f p_2 p_1^{f-2}$ であるから

$$N(\mathbf{j},\mathbf{l})=\psi\frac{(1-\alpha)^2}{\alpha}\frac{(\sum fl_f-l)!}{(\sum fl_f-2\sum l_f+2)!}\prod_f\left(\frac{(w_f\alpha(1-\alpha^{f-2})^{l_f}}{l_f!}\right) \tag{66}$$

となり，これは Stockmayer の結果 [1] にほかならない．

反応確率 (62) の和をとると，規格化条件 $\sum_k p_k=1$ より

$$p_1=1/u(z) \tag{67}$$

という関係を得る．関数

$$u(z)\equiv\sum_{k\geq 1}(kK_k)z^{k-1} \tag{68}$$

は反応定数を係数にもち，架橋構造を特徴づける関数なので，以下では**架橋関数**とよぶことにしよう．架橋関数の逆数は任意の官能基が未反応で残存している確率 p_1 であるという物理的な意味をもつことがわかる．パラメータ z は $z\equiv\psi p_1$ で定義された未反応官能基の濃度である．z は総官能基濃度 ψ と関係

$$\psi=zu(z) \tag{69}$$

で結びついている．この関係式を逆に解くと，z を ψ（実験でコントロールする仕込み濃度）で表すことができる．この関係式は，溶液中においてモノマーが生成・消滅せず，ただ組み替えだけが起こり会合状態だけが変化するという物理的な意味を表したもので，**物質保存則**に該当するものである．

架橋関数を用いると，数平均架橋多重度 $\mu_{\rm n}$ はプリゲル領域では

$$\frac{1}{\mu_{\rm n}}\equiv\sum_{k\geq 1}\frac{p_k}{k}=p_1\sum_{k\geq 1}K_k z^{k-1}\equiv\frac{U(z)}{u(z)} \tag{70}$$

となり，架橋関数の積分

$$U(z)\equiv\frac{1}{z}\int_0^z u(z)dz=\sum_{k\geq 1}K_k z^{k-1} \tag{71}$$

が現れる．この結果を用いると，架橋体の数平均重合度は

$$P_{\rm n}^{-1}=\frac{1}{R}\left\{\frac{1}{f_{\rm n}}-1+\frac{U(z)}{u(z)}\right\} \tag{72}$$

と表せる．

ここで平衡定数 K_k について少し考察しておこう．（詳細は取り扱うゲルの架橋構造に依存するので一般論の範囲に留めておく．）ある官能基が未反応状態から架橋点に組み込まれる場合，官能基の結合自由エネルギーが $\Delta F=\Delta H-T\Delta S$ だけ変化する．ΔH は架橋エンタルピー，ΔS は架橋エントロピーである．このような結合はボルツマン因子

$$\lambda(T)=\lambda_0 e^{-\Delta H/RT} \tag{73}$$

に比例した確率で起こる．λ_0 はエントロピー部分である．この因子（**会合定数**とよばれる）で平衡定数をスケールすると

$$K_k = \gamma_k \lambda^{k-1} \tag{74}$$

のように無次元定数 γ_k を使って書けるであろう．架橋関数は

$$u(z) = \sum_{k\geq 1} k\gamma_k (\lambda z)^{k-1} \equiv \tilde{u}(\lambda z) \tag{75}$$

物質保存則は

$$\lambda\psi = z\tilde{u}(\lambda z) \tag{76}$$

となる．これらの関係は TS で詳しく議論された．

次に，ゲル化点の条件について調べよう．比例質量系，固定質量系にかかわらず，重量平均が発散する点は一般的な条件 (50) で決まる．重量平均多重度 μ_{w} を架橋関数を使って表すと

$$\mu_{\mathrm{w}} - 1 = \sum_{k\geq 1} kp_k = \frac{d\ln u(z)}{d\ln z} \tag{77}$$

であるから，ゲル化点は

$$u(z) - (f_{\mathrm{w}} - 1)zu'(z) = 0 \tag{78}$$

という条件となる．具体的な系について架橋の相互作用をもとに平衡定数 K_k について考察し，架橋関数 $u(z)$ を求めてゲル化条件に代入した結果を温度，濃度平面で表したものがゾル-ゲル転移線である．

5.2 ゲル化溶液の相分離

ゲル化する高分子溶液ではしばしば相分離現象が伴う．相分離は，架橋体の分子量（非会合高分子溶液における高分子の分子量に対応する）と，架橋体と溶質との相互作用により誘起されるので，架橋結合によるゾル-ゲル転移とはもともと起源が異なる．しかし，会合により分子量が変化し，溶媒との相互作用も連動して変化するので，これらの相転移は互いに強く干渉するのが一般的である．ゲル化条件は上記のカスケード理論により考察した．相分離現象は化学ポテンシャルを用いたギブスの相平衡熱力学で解析することができる．両者を組み合わせると，物理ゲルの相図を構築することができる．TS では Flory-Huggins の高分子溶液論 [5] に架橋相互作用を導入し「会合高分子溶液理論」に拡張して，このプログラムを実行した．単元系に関するこのような試みの概略を以下にまとめておこう．

溶媒中におけるモノマーの反応を２段階に分けて考察する．第１段階はモノマーの反応による架橋体の形成（反応自由エネルギー），第２段階は形成された架橋体を溶媒中に混合する過程（混合自由エネルギー）である．後者には混合の際のエントロピー変化，および架橋体と溶媒間の接触によるエンタルピー変化からなる．これらをまとめると，プリゲル領域では単位体積当たり

$$\frac{\beta\Delta F}{\Omega} = \phi_0 \ln\phi_0 + \sum_{\mathbf{j},\mathbf{l}} \nu(\mathbf{j};\mathbf{l})[\Delta(\mathbf{j};\mathbf{l}) + \ln\phi(\mathbf{j};\mathbf{l})] + \chi(T)\phi_0\phi \tag{79}$$

のように表される．ここで $\nu(\mathbf{j};\mathbf{l})$ は $(\mathbf{j};\mathbf{l})$-架橋体の数濃度，$\Delta(\mathbf{j};\mathbf{l})$ は構成要素であるモノマーを結合して $(\mathbf{j};\mathbf{l})$-架橋体を形成するときの自由エネルギーで

$$\Delta(\mathbf{j};\mathbf{l}) \equiv \beta\left[\mu^\circ(\mathbf{j};\mathbf{l}) - \sum_f l_f \mu^\circ(\mathbf{j}_{0f};\mathbf{l}_{0f})\right] \tag{80}$$

である．$(\mathbf{j}_{0f};\mathbf{l}_{0f})$ は未反応モノマーを指定する指標，μ° は架橋体を溶媒と混合する前の基準化学ポテンシャルである．ポストゲル領域では，これ以外にモノマーがゲル中に束縛されるときの自由エネルギーを付加する必要があるが，以下では簡単のためにプリゲル領域の解析に限ることにする*2

*2 ポストゲル領域を含めた詳しい解析は [7] を参照のこと．

熱力学の法則に従って，この自由エネルギーを架橋体の数で微分することにより架橋体の化学ポテンシャル $\Delta\mu(\mathbf{j};\mathbf{l})$ と溶媒の化学ポテンシャル $\Delta\mu_0$ が導出される．その結果に架橋体形成の平衡条件

$$\Delta\mu(\mathbf{j};\mathbf{l}) = \sum_f l_f \Delta\mu(\mathbf{j}_{0f};\mathbf{l}_{0f}) \tag{81}$$

を課すと，詳しい計算は省略するが，f-モノマーの化学ポテンシャルは

$$\frac{\beta\Delta\mu_f}{n_f} = \frac{1+\ln x_f}{n_f} - \nu^S + \chi(1-\phi)^2 \tag{82}$$

溶媒の化学ポテンシャルは

$$\beta\Delta\mu_0 = 1 + \ln(1-\phi) - \nu^S + \chi\phi^2 \tag{83}$$

となる．ここで $x_f \equiv \psi w_f p_1{}^f$ は未反応で残留しているモノマー上の官能基の数密度 (64)，ν^S は系中で並進運動をする分子の総数（総並進自由度）で

$$\nu^S = 1 - \phi + \sum_{\mathbf{j};\mathbf{l}} \nu(\mathbf{j};\mathbf{l}) \tag{84}$$

で定義されている．混合に伴うエントロピーの増加は並進運動に起因することからくる項である*3．

架橋体の総並進自由度は，定義により数平均分子量 (72) を使って

$$\sum_{\mathbf{j};\mathbf{l}} \nu(\mathbf{j};\mathbf{l}) = \left(\sum_f \frac{\phi_f}{n_f}\right) P_{\mathrm{n}}^{-1} \tag{85}$$

であるが，反応前の並進自由度が $\sum_f \phi_f/n_f = \psi/f_{\mathrm{n}}$ であることを用い，カスケード理論の P_{n} に関する具体的表現（(72) の右辺で，ここでゲル化反応論が必要になる）を適用すると

$$\nu^S(z) = (1-\phi) + \frac{z}{f_{\mathrm{n}}R}\left[(\frac{1}{f_{\mathrm{n}}}-1)u(z) + U(z)\right] \tag{86}$$

という最終形が得られる [7]．物質保存則 (69) を解いて z を仕込み濃度 ψ で表し，ν^S および化学ポテンシャルが ψ あるいは ϕ_f の関数として求まると，後はギブス熱力学に基づいて相平衡や安定性を調べることができる．

溶液の２相平衡　溶液が濃度の異なる２つの液相（α と β とする）に分離する場合，多分散系ではそれぞれの液相中のモノマー分布 w_f も異なってくる．従って組成を指定するには体積分率の完全なセット $\{\phi\} \equiv \{\phi_1, \phi_2, \cdots\}$（あるいは ψ と $\{w\} \equiv \{w_1, w_2, \cdots\}$ のセット）が必要である．

ギブスの２相平衡条件は

$$\Delta\mu_0(\{\phi\}^\alpha, T) = \Delta\mu_0(\{\phi\}^\beta, T) \tag{87a}$$

$$\Delta\mu_f(\{\phi\}^\alpha, T) = \Delta\mu_f(\{\phi\}^\beta, T) \quad (f = 1, 2, \cdots) \tag{87b}$$

となる． 高濃度相 (β) がポストゲル領域にある場合には，上記の化学ポテンシャルでは不十分で，右辺はポストゲル領域のものを用いなければならない．非常に複雑な解析になるので詳細は他書 [7] に譲る．

系の安定性とスピノダル条件　系の熱力学的な安定性を調べるには，ギブス行列を求める必要がある．ギブス-デュエム関係式により，独立成分（溶媒，および $f = 1, 2, \cdots$）の中の１個は他成分に従属して変化するので，それを溶媒にとり，溶媒基準の化学ポテンシャル $\Delta\mu_f - \Delta\mu_0$ に対してギブス行列

$$G_{f,g} \equiv \frac{\partial\beta(\Delta\mu_f - \Delta\mu_0)}{\partial\phi_g} \tag{88}$$

*3 ゲル部分は溶液全体に拡がっているので，重心運動は限られた領域に局在し，ν^S にはカウントされないことは明らかである．右辺の和にはゲル部分は含まれない．

を導出する．こうすれば ν^S が消去され計算が容易になる．w_f も変化することに注意して計算すると結果は

$$G_{f,g} = \frac{1}{n_f \phi_f} \left\{ \delta_{f,g} + \left(\frac{1 - f'\kappa(z)}{1 + \kappa(z)} - \frac{\phi_g}{\phi_f} \right) \frac{g\phi_g}{n_g \psi} \right\} + \frac{1}{1 - \phi} - 2\chi \tag{89}$$

となる．系が濃度ゆらぎに対して安定に存在するためには，この行列が正定値でなければならない．安定性の限界（スピノダル条件）は，ギブス行列の行列式が

$$|G_{f,g}| = 0 \tag{90}$$

を満たす点で判定できる．

特に１成分系では

$$G = \frac{1}{n\phi} \left(\frac{1 - f'\kappa(z)}{1 + \kappa(z)} \right) + \frac{1}{1 - \phi} - 2\chi \tag{91}$$

というよく知られた形に帰着する．

$$\frac{1 + \kappa(z)}{1 - f'\kappa(z)} \equiv P_{\mathrm{w}}(z) \tag{92}$$

は，１成分モノマーの場合の重量平均分子量である．また，$G = 0$ の条件は浸透圧圧縮率 $(\partial\phi/\partial\pi)_T/\phi$ が発散する条件に一致する．物質保存則 (69) を解いて z を官能基数濃度 ψ（モノマー濃度に換算できる）の関数として求め，このスピノダル条件に代入すると，温度-濃度平面上でスピノダル曲線が描画できる．

２成分以上が混合している場合 [8, 9, 10] には複雑になるので，個別の問題として詳述することにする*4．

6 まとめ

カスケード理論を適用すると，複雑な官能基分散系の架橋体重量平均重合度や数平均重合度が機械的な計算で求まることを示した．前者はゲル化点の条件と直接関係するので，ゾル-ゲル点線の探索に有効であり，また後者は物理ゲルの化学ポテンシャルに直接関係するので，ゲル化溶液の相分離の解析に重要な役割を果たす．両者を合わせるとゲル化溶液の相図を構築することができ，実験で得られた相図データとの比較から逆に架橋エンタルピーや架橋多重度を推測することが可能になる [11, 12]．さらに，カスケード p.g.f. のラグランジ反転から，架橋体分布関数も導出でき，工業的には重要である反応初期の小規模架橋体の分布自体を調べることができる．次稿以下で，カスケード理論を２成分多分散系に適用することにより，さらに複雑な２元系反応を考察していくことにする．

---

[1] Stockmayer, W. H. *J. Chem. Phys.* **1944**, *12*, 125-131.

[2] Fukui, K.; Yamabe, T. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1967**, *40*, 2052-2063.

[3] 熱活性化による物理ゲル（高温ゲル化）に関しては Tanaka, F. *Macromolecules* **2000**, *33*, 4249-4263　を参照のこと．

[4] 剪断流による活性化に関しては Tanaka, F.; Takeda, R.; Tsurusaki, K. *J. Phys. Soc. Jpn* **2018**, *87*, 074801 [074801-074808]　を参照のこと．

[5] Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry.* Cornell University Press: Ithaca, New York, 1953. VIII-1a 節 (p.320)　式 (3).

[6] Tanaka, F.; Stockmayer, W. H. *Macromolecules* **1994**, *27*, 3943-3954.

[7] Tanaka, F., *Polymer Physics—Applications to Molecular Association and Thermoreversible Gelation.* Cambridge University Press: Cambridge, 2011.

[8] Stockmayer, W. H. *J. Polym. Sci.* **1952**, *4*, 69-71.

[9] Good, I. J. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **1960**, *56*, 367-380.

[10] Gordon, M. *Proceedings of the Royal Society (London)* **1962**, *A268*, 240-257.

[11] Tanaka, F.; Nishinari, K. *Macromolecules* **1996**, *29*, 3625-3628.

[12] Nishinari, K.; Tanaka, F. *Journal de Chimie et Physique* **1996**, *93*, 880-886.

*4 本シリーズでは相互貫入型ネットワーク形成，イオン添加による水溶液のゲル化の問題，疎水化高分子と界面活性剤との混合系，などについて別稿で記述する予定である．