

物理架橋ゲルの理論モデル (ゾル-ゲル転移)

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

内容要約： 現在までに研究されてきた物理ゲルの分子論的モデルを紹介する。歴史的には粘着性粒子のパーコレーションモデル、格子理論に基づくサイト-ボンドパーコレーションモデル、溶液論に結合性相互作用（架橋効果）を取り入れた会合溶液モデル、などによる研究が展開されてきたが、相互の関係が明瞭ではなかった。また、ゾル-ゲル転移は単なる連結性の転移か、それとも熱力学的相転移か、というような非常に基本的な特性に関して得られた結論にも相違が見受けられる。本稿ではこれらのモデル間の関係に注意しながら、ゾル-ゲル転移と相分離の干渉現象について統計熱力学的な視点からの理解を試みる。

1 はじめに

ゲルは架橋の構造・寿命により、化学架橋ゲルと物理架橋ゲルに分類される。化学架橋ゲルは共有結合で架橋されたゲルで、構成要素の熱運動では結合が切れず、架橋寿命は実質的に無限大である。化学架橋ゲルの連結構造（トポロジカルな3次元構造）は、ゲルが生成した時点のまま不変に保たれる。一方、物理架橋ゲルは、水素結合、疎水性凝集、イオン結合などの非共有結合で架橋されているゲルで、温度変化や外力により架橋が生成消滅するようなゲルのことをいう。物理架橋ゲルでは架橋の平均結合寿命より十分に長い時間の観測では結合-非結合の組み替えによる平衡状態が観測されるが、これより短い時間での観測では構造が凍結しているように観測される。前者を組み替えゲルとよぶこともある。物理架橋ゲルは、温度や濃度の調整によりゾル状態とゲル状態の間を可逆的に転換することができるので熱可逆ゲルともよばれる。

物理架橋ゲルを取り扱う理論モデルには、大別して熱統計力学理論とレオロジー理論がある。前者は熱平衡状態での物理架橋ゲルの生成、物性、相転移（ゾル-ゲル転移と相分離）を導出する理論で、後者はゲルの運動、すなわち非平衡流動状態の粘弾性の性質を導出する理論である。いずれも現象論と分子論があるが、本稿ではゾル-ゲル転移に注目し、高分子の分子構造にもとづいて相図を導出する統計熱力学理論について説明する。

2 物理架橋ゲルのパーコレーションモデル

まず最も簡単な系として、溶媒中に分散した球形コロイド粒子のゲル化問題を考える。一般に溶媒を介した分子間の有効相互作用のポテンシャル $u(r)$ は

近距離での斥力領域と遠距離での引力領域（分散力やクーロン力）からなるので、十分に低温では引力による凝縮が起こり、気液転移のアナロジーとして液-液相分離現象が観測される。引力の到達領域が狭く非常に強い場合には、粒子が互いに表面で粘着して会合体が生じ、会合体の平均分子量が無限大になるパーコレーション現象が出現する。パーコレーション転移線が液-液相分離の共存線から完全に分離されて出現するほど引力が強い場合には、共存線とパーコレーション転移線の両者が出現する相図が観測され、パーコレーション線はゾル-ゲル転移線であると考えることができる。引力がそれほど強くない場合には、パーコレーション線と相分離線が交叉したり、重なったりして、両者の干渉が観測されるが、この2つはあくまで異なる現象であることに変わりはない。以上が物理架橋ゲルのパーコレーションモデルの概略であるが、次に「粘着」状態をどのように定義するかに関する詳細を検討し、パーコレーション線の出現場所を特定しよう。

2.1 Hill の連結確率

疎水性凝集やクーロン力による架橋では相互作用が遠距離に及ぶので、分子が粘着状態にあるのか自由に運動しているかの判定は自明ではない。従って、共有結合でない粒子間力によるゲル化現象を考える場合にまず問題になるのは、粒子が粘着連結（架橋）している状態とはどのような状態かということを明確に定義し、それを粒子間ポテンシャル $u(r)$ を用いて表現することである。

粒子間の連結性の判定として、T.L.Hill[1] は2粒

子の相対運動 (図 1(a)) に関する分配関数

$$Q_2 = \int_0^\infty e^{-\beta u(r)} 4\pi r^2 dr \times \int \exp \left[-\frac{\beta}{2\mu} \left(p_r^2 + \frac{p_\theta^2}{r^2} + \frac{p_\phi^2}{r^2 \sin^2 \theta} \right) \right] dp_r dp_\theta dp_\phi \quad (1)$$

において ($\mu \equiv m/2$ は換算質量, $\beta \equiv 1/k_B T$), 運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和が負であるような領域が連結領域 (架橋領域) であると考えた。これは粒子がお互いに至近距離に位置しても高速ですれ違う正エネルギーの場合 (単なる衝突現象) もあるので, 束縛状態に対応する負エネルギー状態だけが連結状態であるという自然な考えに立った判定である。Hill は式 (1) における運動量の積分を, 正エネルギー領域と負エネルギー領域に分離して実行することにより, ボルツマン因子が

$$e^{-\beta u(r)} = e^{-\beta u^\dagger(r)} + e^{-\beta u^*(r)} \quad (2)$$

のように, 連結部分 $u^\dagger(r)$ と非連結部分 $u^*(r)$ の 2 項に分離されることを示した。ここで,

$$e^{-\beta u^\dagger(r)} \equiv F(r) e^{-\beta u(r)} \quad (3a)$$

$$e^{-\beta u^*(r)} \equiv (1 - F(r)) e^{-\beta u(r)} \quad (3b)$$

であり, 関数 $F(r)$ は

$$F(r) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{-\beta u(r)} e^{-y} y^{1/2} dy \quad (4)$$

で定義されていて, 2 粒子が結合状態にある確率を表す*1。このように, 分配関数の運動エネルギー部分とポテンシャルエネルギー部分との積分を別々に行うのではなく, 相互に関連をもたせて行うことにより, Mayer のクラスター展開法が, 単なる数学的便宜上の級数展開ではなく, 実際の液滴に対応するクラスター展開法に再構成しなおすことができることを指摘した*2。

多粒子系において, ある粒子に注目したときにその粒子の外殻第 1 層に結合している粒子の平均数 \bar{z} は, この連結確率 $F(r)$ を用いると

$$\bar{z} = \rho \int_0^\infty 4\pi r^2 F(r) g(r) dr \quad (5)$$

*1 この式は全ポテンシャルを連結部分と非連結部分に分離するという意味であり, 式 (2) に代入して恒等式であると誤解しないように。

*2 分子シミュレーションによるゲル化の研究において, 隣接距離に位置する 2 粒子はすなわち結合状態にあるという単純な判別法がしばしば採用されているが, これは基本的な錯誤である。

となる。ここで, $\rho \equiv N/V$ は粒子濃度, $g(r)$ は系の動径分布関数である。

C.Cohen ら [2] は, このような系に Mayer のクラスター展開法を適用し, $u^\dagger(r)$ で結合したクラスター (**実クラスター**あるいは**物理クラスター**とよばれる架橋体) 中の樹木型のみを拾って級数和をとることで架橋体の分子量分布を求め, その結果が化学架橋ゲルに対する Stockmayer 分布 [3] に一致することを示した。すなわち, 近距離引力の粒子間相互作用に対しても, 数学的には共有結合と同様にゲル化現象を扱うことができることを検証し, 同時に圧力を計算することにより気液転移が存在することも示した。しかしながら, 気液転移とゲル化との関連についてはあまり深い考察には至らなかった。

2.2 AHS モデルの熱物性とパーコレーション

相分離とゲル化が共存する相図を実現する粒子間力として**粘着性剛体球系 (AHS)** が知られている (図 1(b))。AHS は R.J.Baxter により気液相転移を示す厳密解が得られるモデルとして導入された [4]。

AHS 系の**熱物性問題**については, R.J.Baxter が Percus-Yevick 近似を用いて圧力の計算を行い [4], 温度や濃度の変化により圧力が不連続に変化する気液相転移を導いていた。Baxter は粒子密度 $\rho \equiv N/V$ の代わりに球の充填率 $\eta \equiv (4\pi\sigma^3/3)N/V$ を用いて濃度を表し, 温度は系の第 2 ビリアル係数 A_2 を引力のない剛体球系の第 2 ビリアル係数 A_2^{HS} で規格化した値を

$$A_2/A_2^{\text{HS}} \equiv 1 - 1/4\tau \quad (6)$$

で表した換算温度 τ (Baxter 温度) を用いて表した。 $\tau = 0$ が絶対 0 度に, $\tau = \infty$ が $T = \infty$ に対応し, $\tau = 1/4$ がボイル温度である。その結果, 圧力は量 $\mu \equiv \lambda_B \eta (1 - \eta)$ を用いて表される。 $\lambda_B(T)$ は粒子間の結合強度を表すパラメータ (会合定数に該当) で, ある 2 次方程式 (Baxter 方程式) の解である。圧力は, 圧縮率が常に正值に保たれつつ濃度のある領域で不連続変化することが示された。

一方, AHS 系に対しては Hill の連結確率は $F(r) = 0 (0 < r < \sigma), = F_0 (\sigma < r < d), 0 (d < r)$ となる。Y.C.Chiew と E.D.Glandt [5] は熱物性問題に加えて Hill の連結判定条件を用いて**連結性問題**を解き, パーコレーション転移線を求めて相図を導出した。その基本的な考え方は, $e^{-\beta u^\dagger(r)} = F_0 e^{-\beta u(r)}$ で定義される結合ポテンシャルの部分のみを用いて, 実クラスターの重量平均分子量 P_w が $P_w = 1/(1 - \lambda_B \eta)^2$ となることを示し, パーコレーション線が P_w の発散条件 $1 - \lambda_B \eta = 0$ により得られるというものである。 $(\lambda_B$ は Baxter 方程式の解。) この結果は相図

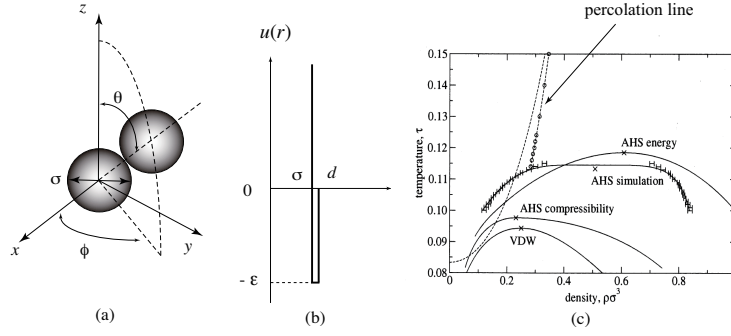


Fig.1 粘性剛体球系 (AHS) の (a)(b) 相互作用ポテンシャルと (c) ユニバーサル相図 (文献 [6] より引用). 2相分離とパーコレーション転移が共存する. 点線は HNC 理論 [5]. 種々の近似法による相分離線 (実線) と, 分子シミュレーションによる相分離 (H 記号)・パーコレーション線 (o 記号).

上の境界線

$$\tau = (19\eta^2 - 2\eta + 1)/12(1 - \eta)^2 \quad (7)$$

で表現される (図 1(c) の点線).

この結果は, 低濃度の極限で有限の転移温度を与えるので, 希薄領域では正確ではない. また, 架橋体の無限成長の問題とは異なるが, 引力のない剛体球のパッキング問題では, 充填率 $\eta^* = 0.705$ でパーコレーション転移が生じることが知られていることを想起すると, 高温極限で転移点が $\eta = 1$ となる上記の結果は, 高濃度領域の近似精度も良くないことがわかる. しかしながら, 広い濃度領域で AHS 系の分子シミュレーションによるパーコレーション結果 [6] (図 1 の o 記号) とよく合致すること, ポテンシャルの連結成分を分離することにより, 気液相転移線とパーコレーション線が別個の転移線として出現することを明示したなどの結果から, コロイド粒子系の物理ゲル化問題の基本モデルとしてしばしば参照されている.

最近の分子シミュレーションでは, ファンデルワールス (vdW) 相互作用に加えて水素結合などを積極的に考慮するために, 球形粒子の表面にいくつかの局所的な引力相互作用サイトを導入し, 熱物性問題と連結問題が調べられている ("patchy AHS" モデル) [7]. 引力パッチの数の増加とともにパーコレーション線がどのようにシフトするか明らかになってきており, 後述する Flory-Stockmayer の古典的ゲル化理論との距離が縮まってきていて興味深い.

3 格子モデルによる物理ゲルの取り扱い

3.1 イジングモデルのパーコレーション

AHS 系の気液転移やパーコレーション転移の解析は希薄領域や濃厚領域では困難を伴うので, 全濃度領域でより正確な解析を行うために格子気体のモデ

ルを用いることがある. 格子気体は, 規則格子の上に粒子が存在する ($\pi_i = 1$) か存在しない ($\pi_i = 0$) かを表す変数 π_i を導入し, 最近接粒子間に相互作用 $-\epsilon$ を仮定するモデルで, そのハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = -\epsilon \sum_{\langle i,j \rangle} \pi_i \pi_j \quad (8)$$

で与えられる. 溶液の場合には $\pi_i = 1$ を溶質成分 A に, $\pi_i = 0$ を溶媒成分 B に対応させるものとする. 格子セルの総数を Ω , 粒子 (溶質分子) の数を N とすると, 濃度は体積分率 $\phi = N/\Omega$ で表すことができ, これが AHS の充填率 η に対応する.

粒子の化学ポテンシャルを μ とした大分配関数の計算から, このような格子気体の圧力は

$$\beta p a^3 = \Omega^{-1} \ln \Xi = (z/8)K + H - \mathcal{F}_1(J, H) \quad (9)$$

のように, イジングモデルの自由エネルギー $\mathcal{F}_1(J, H)$ を使って表すことができる. ここで, J, H は $J = \beta\epsilon/4, H = \beta(z\epsilon/2 + \mu)/2$ の関係で結合エネルギーと化学ポテンシャルに結びついている. (a は格子定数, z は最近接格子数.) イジングモデルに関する多くの既知の知見を用いて, 熱物性問題は厳密に議論できることがわかる.

たとえば, 配位数 z が f であるような無限に大きい樹木型格子 (ベータ格子) 上では気体の圧力が厳密に計算でき, 濃度のある領域で不連続となり, 気液相転移 (溶液では相分離) に導くことが知られている [8].

Odagaki[9] は相互作用のある系で連結性問題を解明するために, 最近接粒子ペアは常に連結状態にあるという **サイトパーコレーション** (SP) の考え方により, ベータ格子上のイジングモデルの近接相関関数の計算から粒子間の連結確率 (架橋確率) α を温度と

濃度の関数として求め

$$\alpha = \frac{1 + 2(e^K - 1)\phi - \sqrt{1 + 4(e^K - 1)\phi(1 - \phi)}}{2(e^K - 1)\phi} \quad (10)$$

の結果を得た ($K \equiv \beta\epsilon$). また, この連結確率を用いると, 連結分子の分子量分布は古典的ゲル化反応論の Stockmayer 分布 [3] に一致することを示し, 気液相転移とパーコレーション転移の共存する図 1(c) に似た相図を構築した.

この理論モデルの取り扱いが厳密であるが, 次のような難点がある. まず, 高温極限 $K \rightarrow 0$ においては相互作用のない剛体分子のパーコレーションに帰着するので, パーコレーション転移は前節の充填率 η^* で起こることになり, これ以上の濃度領域では系は温度によらずに常にパーコレートしている結果となる. すなわち, 高濃度領域での温度転移は存在しないので, 溶媒を用いない実際の物理ゲルで観測されている温度転移 (ゲルの融解現象) を説明できない. これは最近接粒子は常に結合状態にあるという仮定から自然に導かれた結果であるので, 結合の定義を検討する必要があるのである. また, 以上の考察を, 低分子間の結合ではなく高分子間の物理架橋に適用しようとする, 著しい困難が生じる. イジング変数では高分子の空間配置を表現することができないからである.

3.2 サイト-ボンドパーコレーションモデルによる相図の導出

これらの困難のうち, 温度ゾル-ゲル転移の問題を解決するためには, Hill の連結性定義の原点にもどり, 最近接粒子ペアに対して結合状態と非結合状態が存在することを考慮に入れればよい. この考え方は, vdW 力やクーロン力に加えて水素結合が存在する系に対しても適用することが出来る. すなわち, 前者は非結合力, 後者が架橋の起源となる結合力であると区別して取り扱うのである.

A. Coniglio ら [10] は, イジングモデルにこのような隣接粒子間のボンド形成確率 p_B を導入し, サイトパーコレーションとボンドパーコレーションが互いに相関をもって存在するような **サイト-ボンドパーコレーションモデル (SBP)** を構築し, これが実際の物理ゲルのゾル-ゲル温度転移, 濃度転移を表すモデルであると考えた. 粒子間相互作用を表すハミルトニアン (8) に, ボンドのエネルギー $-E$ を表すハミルトニアン

$$\mathcal{H}_B = -E \sum_{\langle i,j \rangle} \tau_{i,j} \pi_i \pi_j \quad (11)$$

を加えて全相互作用エネルギーとする. ここで $\tau_{i,j}$

は $\langle i,j \rangle$ 対の結合状態 $\tau_{i,j} = 1$ と, 非結合状態 $\tau_{i,j} = 0$ を表す変数で, 各対に対して独立で同一の分布 $p(\tau) = \rho_u(1 - \tau) + (1 - \rho_u)\tau$ をもつものと仮定する (図 4(a) 参照). ρ_u は非結合確率で Hill の $1 - F(r)$ に対応する. Coniglio ら [10] はこのようなボンド形成のあるイジングモデル SBP をベレー格子上で解き, 熱物性問題と連結性問題を調べ, パーコレーション線と相分離バイノダル線の共存する相図を導出した. また溶媒との相互作用 (ϵ に対応する) により, 両者の交点がシフトし, 交点と臨界点との位置関係により相図に 3 種のタイプが現れることを示した.

SBP では最近接ペアの相関関数は式 (10) に一致するが, ボンドを形成していない状態も存在するので, 実際の連結確率 α' はボンド形成確率 $p_B \equiv (1 - \rho_u)e^{\beta E} / [\rho_u e^{\beta \epsilon} + (1 - \rho_u)e^{\beta E}]$ を用いて $\alpha' = p_B \alpha$ とする. このため, 高濃度, 例えば溶媒の存在しない場合 ($\phi = 1$) であっても, 条件 $p_B(T_{\max}) = 1/(f - 1)$ を満たす臨界温度 T_{\max} で転移が起こることになる. しかし, この議論はボンドの熱平均値 $\langle \tau_{i,j} \rangle$ を求めた結果ではなく, 単に人工的に p_B をかけたものなので, 発表直後に辛辣に批判された [11].

4 会合高分子溶液モデル

低分子系のみならず高分子系の物理架橋を取り扱うことができ, 濃度転移と温度転移をともに記述できるモデルとして **会合高分子溶液モデル (APS)** が提案されている [12, 13]. APS は高分子研究者にはなじみ深い Flory-Huggins の高分子溶液理論に水素結合や疎水性会合の結合性相互作用を導入したもので, 粒子対の架橋だけでなく, 物理ゲルに特徴的な多重架橋も容易に取り扱えるモデルである.

APS の原型は, 気液相転移におけるドロプレットを粒子会合体とみなしてゆらぎの理論を適用する J. Frenkel [14] や W. Band [15] らの一連の仕事にみられる. その後, I. Prigogine のグループ [16] により正則会合溶液モデルが提唱され, (1) 会合平衡が成立しているか? (2) 無限希釈で会合体が分子分散するか? (3) 会合相互作用のみで相分離現象が出現するか? の 3 つの基本的な問題が研究された. しかしながら, 無限大の会合体を取り込んだ物理ゲルの理論枠組みまでには至らなかった. これに対し, APS では溶液中にバックグラウンドとして存在する vdW 相互作用を χ -パラメータを用いて表し, 加えて結合ボンドの強度を表す **会合定数** $\lambda(T)$ を用いることにより, プリゲル領域, ゲル化点, ポストゲル領域の全貌を捉えることができる.

4.1 ゲル化する溶液の理論

APS のもっともシンプルなモデルは、会合基 A を f 個有する会合性分子 $R\{A_f\}$ が溶媒 B (重合度 $n_B = 1$) の中で会合し、単一 A 成分のネットワークが形成される場合である。 $R\{A_f\}$ の重合度を一般的に n とし、高分子 ($n \gg 1$) も低分子 ($n \sim 1$) も統一的に調べる。鎖上には f 個の会合基 A が存在し、それらは対結合するものと仮定する。多重架橋への一般化も容易である。

APS は Flory-Huggins の高分子溶液理論に会合基 A 間の架橋効果を考慮した多分散系の自由エネルギー

$$\beta\Delta F = \sum_{l \geq 1} N_l \ln \phi_l + N_0 \ln \phi_0 + \chi(T)\phi(1-\phi)\Omega + \sum_{l \geq 1} \Delta_l N_l + \delta(\phi, T)N^G \quad (12)$$

から出発する。ここで、 N_l は l -量体の数、 ϕ_l はその体積分率、 ϕ は溶質 $R\{A_f\}$ の総体積分率、 $\phi_0 = 1 - \phi$ は溶媒 B の体積分率、 $\chi(T)$ は分子間の相互作用パラメータであり、多分散高分子混合系の Flory-Huggins 自由エネルギーを使用した。また

$$\Delta_l \equiv \beta(\mu_m^o - m\mu_1^o) \quad (13)$$

は会合体の形成自由エネルギーである。

最後の項の N^G はゲルのネットワークを構成する高分子鎖の数で、ポストゲル領域では N^G が巨視変数となるので、このように全自由エネルギーに付加項として現れる。高分子 1 本当たりのゲル部分への結合自由エネルギー $\delta(\phi, T)$ は濃度 ϕ の関数になる。 $\delta(\phi, T)$ は負の値であるが、高濃度になるほど網目構造は緊密になるので、その絶対値は濃度とともに増加すると予測される。

このように APS では、 N_l で表される会合体が形成されている事実から出発して、溶液論を展開する。分子量分布 N_l は導入段階では未知であるが、後ほど自由エネルギー (12) を最小化する**会合平衡条件**を用いて求めるのである。

自由エネルギー (12) より、会合数 l の会合体の化学ポテンシャル $\Delta\mu_l$ 、および溶媒分子の化学ポテンシャル $\Delta\mu_0$ を求める。会合に対する多重平衡の条件 $\Delta\mu_l = l\Delta\mu_1$ をこれらの化学ポテンシャルに課すと、 l 量体の数濃度は

$$\nu_l = b_l \phi_1^l \quad (14)$$

となる。係数 b_l は $b_l \equiv e^{l-1-\Delta_l}/nl$ である。

ポストゲル領域では、ゲル部分を構成する高分子に対する化学ポテンシャル $\Delta\mu_1^G$ について、新たな

平衡条件 $\Delta\mu_1 = \Delta\mu_1^G$ が成立するので、これから関係 $\delta(\phi, T) = 1 + \ln \phi_1$ が得られる。すなわち、ゲルに結合した高分子 1 個当たりの結合エネルギー $\delta(\phi, T)$ が、溶液中の非会合高分子の体積分率 ϕ_1 と一意的に結びついているのである。

数濃度の式から ϕ_1 は溶液中の高分子の活動度の役割を果たしていることがわかるので、以下ではこれを強調するために $\phi_1 = z$ の記号を用いることにする。高分子全量の中でゲルのネットワークを構成している部分の割合 (ゲル分率) $w \equiv \phi^G/\phi$ を用いると、ゾルの体積分率は

$$\frac{\phi}{n}(1-w) = \sum_{l \geq 1} l b_l z^l \quad (15)$$

となる。右辺の無限級数にはゲル部分が含まれないで、全分子数からゲル部分を除いたゾル部分を与えるのである。不完全気体の問題で現れる係数 b_l は l 次のクラスター積分であるが、ゲル化問題ではそれがポテンシャルの結合成分による Hill の実クラスター積分 b_l に置き換わっている。これに対して、ポテンシャルの非結合成分は χ -パラメータで記述されているのである。関係 (15) を解いて活動度 z を濃度 ϕ と温度の関数として表わし、自由エネルギー (12) に代入すれば問題の解が得られる。

4.2 ゲル化反応古典論の適用

次に、具体的な結果を得るためにクラスター形成の自由エネルギー Δ_l に Flory-Stockmayer のゲル化反応論を適用する。溶液中の l 量体の数密度 ν_l は

$$\lambda(T)\nu_l = \omega_l x^l \quad (16)$$

のような形となる。ここで、 $x \equiv f\lambda/nz = f\lambda\nu_1$ は未反応分子の数密度、

$$\omega_l \equiv (fl-l)!/l!(fl-2l+2)! \quad (17)$$

は Stockmayer の組合わせ因子、 $\lambda(T)$ は係数 b_l から来る温度のみに依存する**会合定数**である。会合定数は系中で起こる会合の強さを定量的に示している。これでクラスターの分布関数が導出されたので、連結問題が解けたことになる。

まず、ゲル化反応論で周知の解析法に従って、反応度 α を $x \equiv \alpha(1-\alpha)^{f-2}$ の関係式で導入する。右辺は α の関数とみると $\alpha = \alpha^* = 1/(f-1)$ のときに最大値 $x^* = (f-2)^{f-2}/(f-1)^{f-1}$ をとるので、 $x < x^*$ の領域では与えられた x に対して対応する α が 2 個定まる。以下ではしばらくの間小さい方の根 α を考えることにするので、 $0 \leq \alpha \leq 1/(f-1)$ である。

α を用いると数平均会合数は $\langle l \rangle_n = 1/(1 - f\alpha/2)$, 重量平均会合数は $\langle l \rangle_w = (1 + \alpha)/[1 - (f - 1)\alpha]$ となる. $\alpha = \alpha^*$ で重量平均の会合数が無限大になることに注意する. この事実は α^* がゲル化点であることを示唆している. 同様に $\alpha = 2/f$ で数平均が発散するが, $2/f > \alpha^*$ なのでポストゲル領域の検討が必要である.

ゲル化点での高分子濃度は

$$\frac{\lambda f}{n} \phi^* = \frac{f - 1}{(f - 2)^2} \quad (18)$$

となる. 会合定数 λ は温度の関数なので, これが温度・濃度平面上でゾル-ゲル転移線を与える式である.

ブリゲル領域では式 (15) において $w = 0$ であるので, 未反応基の濃度 x を高分子の体積分率と結びつける関係式は, 反応度 α を使って表すと

$$f\lambda/n\phi = \alpha/(1 - \alpha)^2 \quad (19)$$

となる. 高分子の濃度を官能基の数濃度 $\psi = f\phi/n$ で表し, 上式を α について解くと, 領域 $0 \leq \alpha \leq \alpha^*$ で

$$\alpha = \frac{1}{2\lambda\psi} \left\{ 1 + 2\lambda\psi - \sqrt{1 + 4\lambda\psi} \right\} \quad (20)$$

となる. この結果は Odagaki, Coniglio らのイジングモデルの結果 (10) にほぼ等しいが, 後者の平方根中にある因子 $(1 - \phi)$ が存在しないため, 高濃度極限 $\phi = 1$ においても $\alpha(T) < 1$ となり, 温度 T の変化とともに臨界値 $1/(f - 1)$ を通過する. このことからゾル-ゲルの温度転移が導かれ, 現実の系に近いモデルとなっている.

また, 反応度を上記の Chiew らの式と希薄領域で比較すると, 低分子系 ($n = 1$) に対しては $\lambda_B = (f^2/2)\lambda$ となるので, Baxter のパラメータ λ_B は基本的に会合定数であることがわかる.

α が高分子濃度 $\lambda\psi$ で表せたので, 化学ポテンシャルやその高次微係数も直接 $\lambda\psi$ を使って表すことができ, 2相平衡条件, スピノダル条件, ゾル-ゲル転移線を導くことができる.

4.3 ポストゲル領域

ポストゲル領域 ($\phi > \phi^*$ あるいは $\alpha > \alpha^*$) ではゲル分率 w が有限値をとる. ポストゲル領域での反応進行度はゾル部分とゲル部分では異なっている可能性があるので, ゾル部分の反応度 α^S とゲル部分の反応度 α^G とを区別して考える. 溶液全体の反応度 α は $\alpha = \alpha^S(1 - w) + \alpha^G w$ である. ゾル部分の体積分率は α^S を用いて式 (19) と同様に

$$\lambda\psi^S = \alpha^S/(1 - \alpha^S)^2 \quad (21)$$

で表される. これは α を用いた全体の体積分率と異なるものを与えることに注意する.

ゲルの反応度 α^G を見出すためには, ゲルに対して特定の構造を仮定する必要がある. 以下では2つの代表的な考え方を紹介する.

Stockmayer の取扱い この取り扱いでは, ゲルのネットワークも樹木構造をとるものと仮定する. ゲル部分の反応度は, 無限大の会合体の極限をとり $\lim_{l \rightarrow \infty} 2(l - 1)/fl = 2/f$, ゾル部分の反応度は臨界値

$$\alpha^S = \alpha^* = 1/(f - 1) \quad (22)$$

に留まるものとする. つまり, 溶液に新たに高分子を加えても会合の組み替えが起こり, 加えた分子に相当する量がネットワークに組み込まれると考えるのである. ゾルの体積分率は一定値 $\phi^S = \phi^* \equiv (n/\lambda)(f - 1)/f(f - 2)^2$ を取る. 同様にして有限サイズのクラスタースの数密度も一定値 $\nu = 1/2\lambda f(f - 2)$ となる. ゾル部分の数平均会合数は $\langle l \rangle_n = (f - 2)/2(f - 1)$, 重量平均会合数は臨界状態 $\langle l \rangle_w = \infty$ にとどまる. ゲルは常に樹状構造をとるものと仮定しているため, 1分子当たりのネットワークへの結合自由エネルギー $\delta(\phi, T)$ は一定値に留まる.

溶液全体の反応度 α は式 (15) をゲル分率について解くことにより

$$w = [(f - 1)\alpha - 1]/(1 - 2/f) \quad (23)$$

となり, ゲル分率はゲル化点から線形に立ち上がり, $\alpha = 2/f$ で $w = 1$, すなわち, 系中の高分子がすべてゲル部分に属するようになる (図 4(b) の実線 S).

全濃度 ϕ と反応度 α との関係 $\phi = \phi^*(\alpha^* - 2/f)/(\alpha - 2/f)$ は, 反応度 α が $2/f$ に近づくと無限に大きくなるが, 一方, 体積分率は最大値が1なので, Stockmayer の取扱いでは, 溶媒の存在しない場合 ($\phi = 1$) においても $\alpha = 1$ に対応する反応終結状態には到達しないことがわかる. また反応度 α を体積分率 ϕ で表わし, ゲル分率 w に代入すると $w = 1 - \phi^*/\phi$ となる.

Flory の取扱い これに対して Flory の取扱いでは, ゲル部分のネットワークに限り内部ループの形成を許し, 系全体の反応度 α はポストゲルの領域でも高分子濃度と関係式 $\lambda\psi = \alpha/(1 - \alpha)^2$ によって結びつけられているものとする. 未反応高分子濃度 x は, 反応度 α を用いると $x = \lambda\psi(1 - \alpha)^f$ であるが, これはゾルの反応度を用いた $\lambda\psi^S(1 - \alpha^S)^f$ に

も等しいはずであるから、

$$x = \alpha(1 - \alpha)^{f-2} = \alpha^S(1 - \alpha^S)^{f-2} \quad (24)$$

となる。すなわち、ある $\alpha (> \alpha^*)$ に対応して同一の x 値を与える α^* より小さい根 (共役根) α' がゾル部分の反応度 α^S に対応するものとする。ゾル中にある高分子の体積分率は関係 $\lambda\psi^S = \alpha'/(1 - \alpha')^2$ により定まるので、ゲル分率は $w = 1 - \alpha'(1 - \alpha)^2/\alpha(1 - \alpha')^2$ である (図 4(b) の実線 F)。高分子の体積分率は $\phi \leq 1$ でなければならないので、反応度 α にも上限があり、高分子のみが存在する $\phi = 1$ の極限でも反応終結状態 ($\alpha = 1$) に達しないのは Stockmayer の取扱いと同様である。

また、条件 $\alpha^S = \alpha'$ からゲル中の反応度は $\alpha^G = (\alpha + \alpha' - 2\alpha\alpha')/(1 - \alpha\alpha')$ となり、 $2/f$ より大きい値をとるので、ゲルは樹状構造より進んだ反応度をもつ構造、すなわち内部にループをもつような構造を取っていることがわかる*3。ネットワークのサイクルランクは、上記の α^G を用いると、 $\xi = \alpha^G/2 - 1$ となる。

以上の2つの異なった考えをイラスト風に相図表示すると図2のようにまとめられる。

他の取扱い これら2つの取扱いの差異については、その後 Ziff と Stell[17] によりゲル化反応の運動論的な視点から検討された。彼らは Stockmayer の取扱いではゾル中の官能基はゲルとは反応せず、ゲルは有限架橋体どうしが結合により無限大に成長していくカスケード過程によって成長すること、一方 Flory の取扱いではゾル中の官能基は直接ゲル中の官能基と結合可能であり、さらにゲル中の官能基どうしの反応も許されていることを指摘した。また、これをもとに第3の取扱い ZS を提案した。ZF ではゾルとゲルの反応は許し、ゲル内での反応 (環化反応) は禁じるという取扱いである。

古典論では樹木型の架橋体を仮定しているが、樹木の表面の官能基数は内部の官能基数と同等のオーダーだけ存在するので、いわゆる熱力学的極限をとることができない。Yan[18] はこの点に注意して表面補正を考慮することにより ZS と同一の結果を得た。

物理架橋は可逆であるので、以上の種々の取扱いを適用する場合には、官能基の結合と解離の両方

*3 有限サイズの架橋体には樹木構造を仮定し、無限大架橋体であるゲル部分には分子内サイクル反応を許すという2面性には理論の整合性が欠けるという不満が残る。Stockmayer は 1943 年の論文 [3] の最終稿が発表される前に当時ニュージャージーの Esso 研究所にいた Flory に手紙を書き、実際に会ってこの点について議論したようである。(上記 [3] の注にある Ann.Rev. を参照。

を運動論方程式を考える必要がある。Dongen と Ernst[19] は可逆方程式にもとづいて物理ゲル化現象を解析したが、彼らは Stockmayer 式と Flory 式の取り扱いのみに終始したので、物理ゲルについて ZS 式やその他の可能性は網羅されていない。しかしながら、他の矛盾のない取り扱いがあるとしても、Stockmayer と Flory のどこか中間の扱いになっていることが予測される。

5 ゾル-ゲル転移の特性

分子量分布、ならびにゲル分率に関する以上の結果を、溶媒の化学ポテンシャル $\Delta\mu_0$ と高分子の化学ポテンシャル $\Delta\mu_1$ に代入しなおすと、これらが温度、濃度の関数として求まるので、転移の熱力学的特性や、相分離線を調べることができる。なかでも、ゾル-ゲル転移は「連結性転移であるとともに熱力学的相転移か?」、すなわち、「何かの物理量に不連続や発散が生じるか?」という基本的な問題を掘り下げて考えることができる*4。

そこでまず浸透圧、その濃度微分である浸透圧圧縮率を調べよう。浸透圧 π は溶媒の化学ポテンシャルと熱力学的関係 $\pi a^3/k_B T = \Delta\mu_0$ で結びついているので、上記の手続きで得た化学ポテンシャルを用いると

$$\pi a^3/k_B T = S_0(\alpha^S)/\lambda - \phi - \ln(1 - \phi) \quad (25)$$

となる。ここで、 $S_0(\alpha)$ は Stockmayer 分布の 0 次モーメント、 α^S は取扱いにより異なるゾル部分の反応度である。これを更に濃度で微分することにより浸透圧圧縮率が

$$\Delta\left(\frac{\partial K_T}{\partial \phi}\right)_T = -K_T^2\left(\frac{\phi^*}{n}\right)\Delta\left(\frac{\partial \kappa}{\partial \phi}\right)_T = -B/\sigma(\phi^*, T)^2 \quad (26)$$

の形に求まる。ゲル化点を境にしてゾルの反応度が α から α^S に変化するため、圧縮率はゲル化点でとがったカスプ状の異常性を示す。尖点は連続ではあるが、その微係数は不連続である。詳細な計算により不連続量をもとめると

$$B \equiv f^2(f - 2)^9 \lambda(T)^4 / (f - 1)^3 n^5 \quad (27)$$

となり、温度、官能基数、分子量だけで表せる量になる。ここで ϕ^* は温度 T でのゲル化濃度、 σ はスピノダル点の条件に現れる関数

$$\sigma(\phi, T) \equiv \frac{1}{\phi} \left(\frac{\partial \pi a^3/k_B T}{\partial \phi} \right)_T = \frac{\kappa(\phi, T)}{n\phi} + \frac{1}{1 - \phi} \quad (28)$$

*4 上述した SBP の文献ではこの問題が調べられていない。

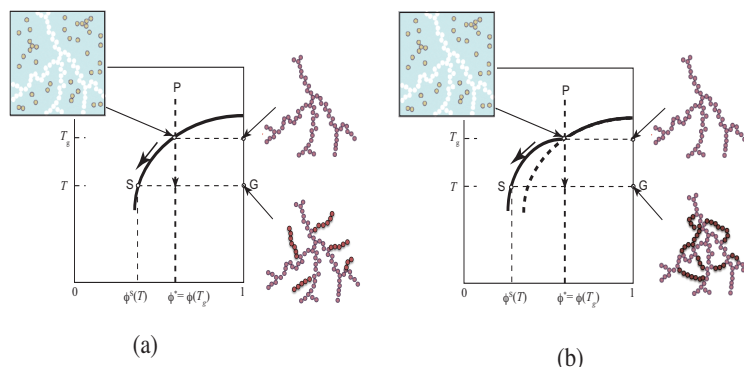


Fig.2 (a) ポストゲル領域（転移線の下側）に関する Stockmayer の考え方にもとづいてゾル-ゲル転移を温度・濃度相図上に表示したもの。ゾル部分とゲル部分は座標空間では均一に混合しているが、運動量空間においては有限の運動量（ゾル）と 0 運動量（ゲル）とに相分離している。ゲル部分は無限大であるから、その重心の並進運動の自由度は消失している。すなわち、ゾル-ゲル転移は運動量空間での相分離とみなすことができる。冷却によりゾル部分の濃度は一定値に保たれ、ゲル部分の物質が増加する。溶液は転移線に沿って移動する。(b) 同様に Flory の考え方を表示したもの。冷却により内部ループを形成することでゲルが成長し、ゾル部分の濃度は減少するので、転移線は新たな線となる。

であり、 κ は重量平均分子量の逆数である。

この不連続量は溶質の分子量とともに小さくなるので、高分子系で観測するのは非常に困難をとまなうかも知れない。ゾル部分（溶媒を含めて）とゲル部分は座標空間では均一に混合した一様系を保っているが、運動量空間では有限運動量のゾル架橋体と運動量 0（並進自由度の喪失）のゲル部分に 2 相分離している。このように、運動量空間での相分離が圧縮率の微分（自由エネルギーから数えると 3 次の微分）に不連続が生じる転移現象は Bose-Einstein 凝縮に類似の相転移現象である [20]*5。

図 3 に浸透圧と圧縮率の結果をまとめておく。不連続性を強調するために低分子 $n = 1$ の場合を数値計算した。

図 4(c) に 2 つの考え方で求めた相図の理論計算の比較を示す。Flory の考え方ではゲル領域に臨界相溶点 (CP) が出現する可能性があり、ゲル-ゲルの 2 相分離が予測される。ゲル内部でサイクル反応が進行するので、濃厚ゲルと希薄ゲルに相分離が可能なのである。これは Stockmayer の考え方では出てこなかった結果なので、ゲル領域内での相分離の可能性を実験的に調べることにより、どちらの考え方がより現実に近いか判定できるであろう。

実際の相図では、会合定数 λ の値により 2 つの典型的なケースがある。小さな λ 値では、ゾル-ゲル転移の線が共存線の右肩で交叉し**臨界端点** (CEP) とな

るが、大きい λ 値では交点が持ち上がり尖って CEP と CP が消失し、**3 重臨界点** (TCP) が出現する。このようにして会合定数と χ -パラメータの相対的な大きさにより、相図の上でゲル化と相分離が競合する様子がわかる。ポリスチレン / 2 硫化炭素溶液系などで実験データと APS 理論とが詳細に比較検討されている。

APS モデルの提案以来分子シミュレーションによる可逆ゲルの研究が展開されてきた。それらは主としてパーコレーションの閾値に注目したもので、転移点での熱物性を解析したものは少ない。Kumar と Panagiotopoulos[21] は強い凝集性の官能基が鎖上に周期的に分布するポリマーモデルを用い、大グランドカノニカルモンテカルロ法により転移の性質を調べた。彼らは図 3 に似た尖点異常を得たが、そのようすがシミュレーションのシステムサイズに依存しなかったので、凝集体の臨界ミセル濃度 (cmc) によるものであり、不連続性に至るものではないと解釈した。

6 まとめ

物理架橋ゲルのゾル-ゲル転移の問題を中心に、主要な理論モデルを紹介し、転移の熱力学的性質について議論した。2 成分以上の構成粒子からなるゲル、ハイドロゲルの水和現象に由来する高温ゲル化現象、プレポリマーのコンホメーション転移が引き金となって誘起されるバイオポリマーのゲルなどの問題は、上述の APS 基本理論モデルにそれぞれに特有の新しい

*5 量子論でいう Bose 統計とは関係がない。古典ボルツマン統計の範囲内でも Bose-Einstein 凝縮に類似の（数学的には全く等価な）転移現象は可能なのである。

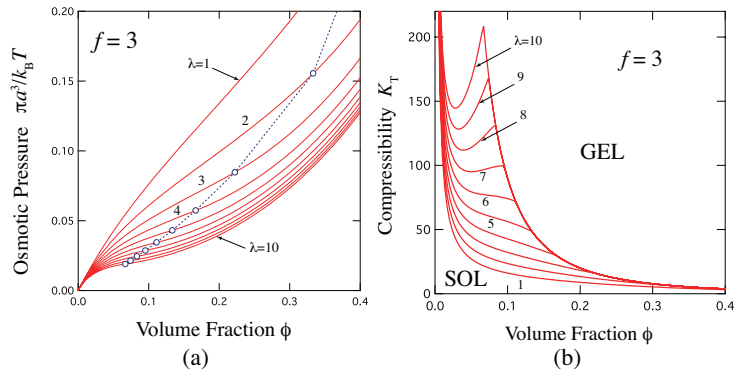


Fig.3 (a) 無次元化浸透圧 $\pi a^3/k_B T$ を溶質の濃度に対してプロットしたもの. 変化がよくわかるように溶質は低分子量 ($n = 1$) の3官能性 ($f = 3$) 分子とした. 各曲線は会合定数を変えたもので, 異なる温度に対応する. \circ 印はゲル化点. (b) 浸透圧圧縮率 $K_T \equiv (\partial\phi/\partial(\pi a^3/k_B T))/\phi$ を同じ溶質分子の濃度に対してプロット. 尖点が出現する.

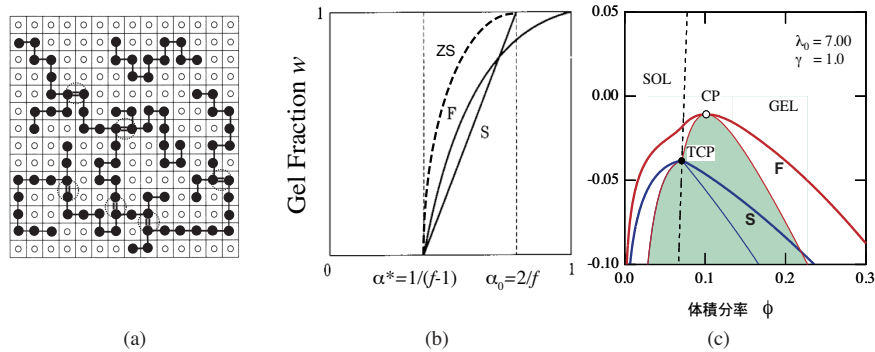


Fig.4 (a) 鎖間のボンド形成 (=印) を導入した高分子溶液のモデル. (b) Flory(F) と Stockmayer(S) の取扱いによるゲル分率. (ZS は Ziff-Stell[17] による第三の取り扱い.) (c) 同様に (F) と (S) による相図の比較.

い因子を取り込むことにより見通しよく研究できる. しかしながら, 物理架橋ゲルの研究は化学架橋ゲル (ゲル化反応論) に後続して発展してきたので, 後者で未解決の問題の多くは未解決のまま持ち越されている. 例えば, 内部ループによる不均一ゲルの形成, 置換基効果とマイクロゲル形成, ポストゲル領域での会合の進行様式, などのゲルの構造に関連した一連の問題は今日も未解決で, 物理架橋ゲルの最先端の問題として発展中のテーマである. また, 本文では言及できなかったが, ゲル化に要する時間, 架橋寿命とゲルの運動性, ネットワークの組み替え, 破断と修復, など一連の非平衡問題も古くて新しい未解決の問題である.

[1] Hill, T. L. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 617-622.
 [2] Cohen, C.; Gibbs, J. H.; Fleming III, P. D. *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 5511-5516.

[3] Stockmayer, W. H. *J. Chem. Phys.* **1943**, *11*, 45-55; **1944**, *12*, 125-131. 1940 年代初頭, J.E.Mayer は当時 MIT 博士課程を修了した Stockmayer をコロンビア大学化学部に招聘した. Mayer の研究室には博士課程に B.H.Zimm が在籍していた. 当然ながら Stockmayer はクラスター展開法に習熟していたはずであるが, ゲル化現象の解析には後日 MIT に戻ってから P.J.Flory の論文の影響のもとに統計力学的手法で問題を解決した. この間の事情は W.H.Stockmayer and B.H.Zimm, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1984** *35* 1-21 (When Polymer Science Looked Easy) に詳しい.
 [4] Baxter, R. J. *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 2770-2774.
 [5] Chiew, Y. C.; Glandt, E. D. *J. Phys. A: Math. Gen.* **1983**, *16*, 2599-2608.
 [6] Miller, M. A.; Frenkel, D. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 135702.
 [7] Fantoni, R.; Gazzillo, D.; Giacometti, A. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 234507.
 [8] Baxter, R. J., *Exactly Solved Models in Statistical*

- Mechanics*. Academic Press Inc.: London, 1982.
- [9] Odagaki, T. *Prog. Theor. Phys.* **1975**, *54*, 1067-1076.
- [10] Coniglio, A.; Stanley, H. E.; Klein, W. *Physical Review B* **1982**, *25*, 6805-6821.
- [11] Hu, C.-K. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1984**, *29*, 5103-5108.
- [12] Tanaka, F., *Polymer Physics—Applications to Molecular Association and Thermoreversible Gelation*. Cambridge University Press: Cambridge, 2011. Tanaka, F., *Macromolecules* **1989**, *22*, 1988-1994; **1990**, *23*, 3784-3789.
- [13] Tanaka, F.; Stockmayer, W. H., *Macromolecules* **1994**, *27*, 3943-3954.
- [14] Frenkel, J. *J. Chem. Phys.* **1939**, *7*, 538-547.
- [15] Band, W. *Phys. Rev.* **1950**, *79*, 871-876.
- [16] Prigogine, I.; Bellemans, A.; Mathot, V., *The Molecular Theory of Solutions*. North-Holland Pub. Com.447: Amsterdam, 1957.
- [17] Ziff, R. M.; Stell, G. *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 3492-3499.
- [18] J. F. Yan, *J. Chem. Phys.*, **1983**, *78*, 6893-6896.
- [19] P. G. J. van Dongen and M. H. Ernst, *J. Stat. Mech.*, 1984, **37**, 301-324.
- [20] Tanaka, F. *Phys. Rev. E* **2006**, *73*, 061405 [061401-061406].
- [21] S. K. Kumar and A. Z. Panagiotopoulos, *Phys. Rev. Lett.*, 1999, **82**, 5060-5063.