

第 8 章

高分子の会合とゲル化

8.1 化学結合と物理結合

章 6 では化学反応（共有結合）による架橋ゲルの形成メカニズムを調べた．共有結合のエネルギーは熱運動のエネルギーに比べて十分大きいので，分子運動の過程で架橋が切断されることはない．本章ではこれと対照的に，結合エネルギーが熱エネルギー程度の大きさの弱い架橋（物理架橋）によるゲル化現象を調べる．以下では，熱運動で生成・消滅するような結合を会合とよび，会合を形成するような分子部位を会合基とよぶことにする．

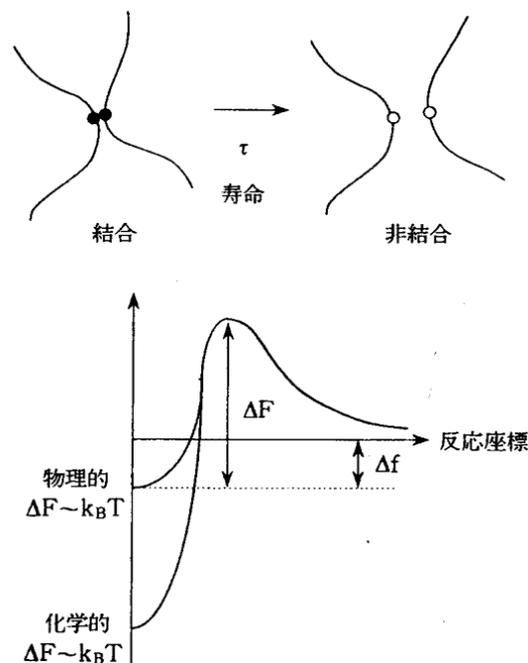


図 8.1 化学結合と物理結合．結合の寿命 τ は自由エネルギーの障壁 ΔF で決まり，平衡状態における結合・非結合の割合は自由エネルギーの差 Δf で決まる．

さて，結合状態と非結合状態のあいだの自由エネルギーの差を Δf ，両者を分ける自由エネルギーの障壁の高さを ΔF とする（図 8.1）．結合 \rightarrow 非結合の転換の時間スケール

(結合状態の平均持続時間)は

$$\tau_x = \tau_0 \exp(\Delta F/k_B T) \quad (8.1)$$

で与えられる。\$\tau_0\$ は溶液中での分子運動のミクロな時間スケール(10 ns くらい)である。障壁が熱エネルギーに比べて十分高い、すなわち \$\Delta F \gg k_B T\$ のときには、結合が形成されると観測時間中には消滅しないが、\$\Delta F \sim k_B T\$ のときには、熱運動により結合 \$\leftrightarrow\$ 非結合の状態間の遷移がおり、会合平衡状態が実現される。このような物理結合で形成される相や空間構造は、温度や濃度などの熱力学的変数を変化させることにより可逆的に転換され、熱平衡に達することができる。熱平衡状態では、注目する会合基が結合状態に見出される確率 \$p\$ は、前章の反応平衡条件

$$p/(1-p)^2 \simeq \exp(\Delta f/k_B T) \equiv \lambda(T) \quad (8.2)$$

で与えられる。ここで、\$\lambda(T)\$ は平衡定数である。物理結合の場合も、結合の寿命 \$\tau_x\$ より短い時間のあいだの観測では、たまたま生じた体系全体としての連結状態(トポロジック的構造)が凍結したように観測されるのが普通である。すなわち架橋の平均寿命の逆数より大きい高振動数の測定では両者の区別がつかない。

8.2 会合性高分子の溶液

8.2.1 2元会合溶液の自由エネルギー

会合性高分子溶液の熱力学的性質を調べるために、2章で記述した2成分混合系に対する格子理論から出発しよう。体積 \$V\$ の系をモノマーのサイズ \$a\$ の仮想的な細胞に分割し、細胞の総数を \$\Omega \equiv V/a^3\$ とする。R{A} 分子、R{B} 分子(以下簡略して A 分子、B 分子とよぶ)の重合度をそれぞれ \$n_A, n_B\$ とする。簡単のために分子を構成するモノマーのサイズは A 分子でも B 分子でも同程度のもものと仮定し、これを \$a\$ とした。また、いずれかが溶媒分子である場合も含めて考えている。会合によって分子複合体が形成されるが、一般に \$l\$ 個の A 分子と \$m\$ 個の B 分子からなる複合体を \$(l, m)\$-クラスターと呼ぶことにして、これらが平衡状態で \$N_{l,m}\$ 個存在するものとする。\$(1, 0), (0, 1)\$ は孤立した未反応の A 分子および B 分子のことである。以下では非圧縮性を仮定するので、全格子セルの数は

$$\Omega = \sum_{l,m} (n_A l + n_B m) N_{l,m} \quad (8.3)$$

である。クラスターの数濃度、および体積分率はそれぞれ

$$\nu_{l,m} = N_{l,m}/\Omega, \quad \phi_{l,m} = (n_A l + n_B m) N_{l,m}/\Omega \quad (8.4)$$

で与えられる。ゲルのようにマクロなネットワークが存在する場合には、それに関与する高分子数が巨視的な数になるので、それぞれについて \$N_A^G, N_B^G\$ としておかなければならない。これらについては、\$\phi_A^G \equiv n_A N_A^G/\Omega, \phi_B^G \equiv n_B N_B^G/\Omega\$ が対応する体積分率になる。

また、 $\nu_A^G \equiv N_A^G/\Omega$ 、 $\nu_B^G \equiv N_B^G/\Omega$ はゲル中に存在する A、B 分子の数濃度である．総体積は式 (8.3) の Ω に $n_A N_A^G + n_B N_B^G$ を加えたものになる．これに対してゾル部分に含まれる分子の体積分率は、それぞれ

$$\phi_A^S \equiv n_A \sum_{l,m} l \nu_{l,m}, \quad \phi_B^S \equiv n_B \sum_{l,m} m \nu_{l,m} \quad (8.5)$$

で与えられる．これらの和の中には無限大のネットワーク（ゲル部分）からの寄与は含まれていない．混合体を調製するとき実験的に決める体積分率は、 $\phi_A = \phi_A^S + \phi_A^G$ 、 $\phi_B = \phi_B^S + \phi_B^G$ であるが、もちろん $\phi_A + \phi_B = 1$ の関係があるので、以下では ϕ_A の方を独立変数にとり ϕ と記すことにする．

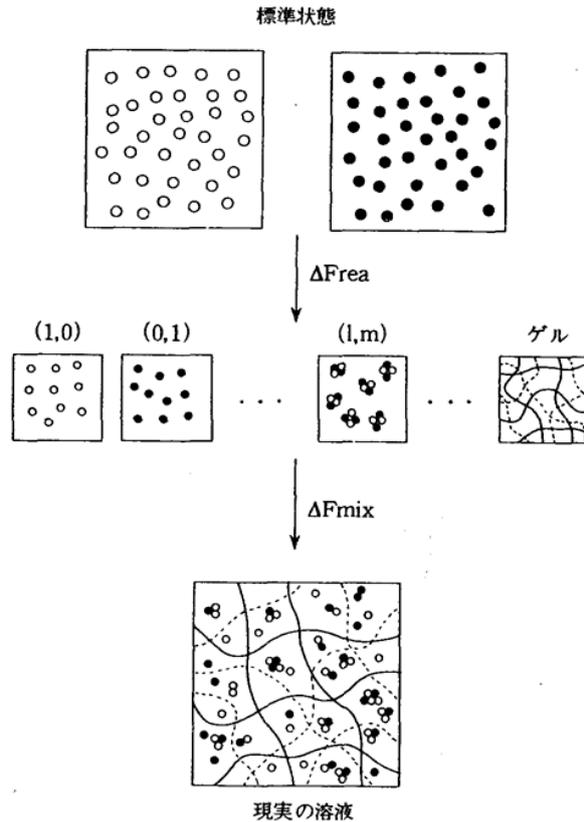


図 8.2 自由エネルギーの構成．基準状態（2つの成分が別々に仮想的な結晶状態にあるとした状態）での値から測って、反応の自由エネルギーと混合の自由エネルギーの2つの項の和で与えられる．

さて、体系の自由エネルギーを得るために、3.2.3 節の考え方に従って未結合の A、B 分子が別々に準備された基準状態から現実の体系の溶液を得るのに必要な自由エネルギーの変化量 ΔF を求めることにする（図 8.2）．まず、第一段階では分子を結合させて、現実のクラスターの数分布と同一の分布をもつような仮想的な状態に至る．これに必要な自

由エネルギー（以下では反応の自由エネルギーと呼ぶことにする）は

$$\beta\Delta F_{\text{rea}}/\Omega = \sum_{l,m} (\Delta_{l,m}\nu_{l,m} + \delta_A\nu_A^G + \delta_B\nu_B^G) \quad (8.6)$$

で与えられる．ここに， $\beta \equiv 1/k_B T$ は温度の逆数，

$$\Delta_{l,m} \equiv \beta(\mu_{l,m}^\circ - l\mu_{1,0}^\circ - m\mu_{0,1}^\circ) \quad (8.7)$$

は l 個の A 分子と m 個の B 分子を反応させて 1 個の (l, m) -クラスターを生成するのに必要な自由エネルギーである．白丸肩付きの μ は，分子やクラスターの内部自由エネルギーであることを表している． δ_A, δ_B は A あるいは B 分子 1 個が孤立状態からゲル（巨視的会合体）のネットワークに結合するときの自由エネルギーの変化量である．濃度とともにネットワークの結合状態が変化するので一般にこれらは濃度の関数と考えられる．

次に，第二段階では仮想状態にあるクラスターを混合して現実の溶液の状態に至るのに要する自由エネルギー（混合自由エネルギー）を求める．多分散高分子溶液の格子理論の自由エネルギーを用いると

$$\beta\Delta F_{\text{mix}}/\Omega = \sum_{l,m} \nu_{l,m} \ln \phi_{l,m} + \chi\phi(1-\phi) \quad (8.8)$$

と表すことができる．ここに， χ は A と B との相互作用を表すフローリの χ -パラメータである．体系の全自由エネルギーはこれらの 2 つの和で与えられる：

$$\Delta F = \Delta F_{\text{rea}} + \Delta F_{\text{mix}} \quad (8.9)$$

このように会合系では，結合への傾向を示す反応の項と，相分離への傾向を示す混合の項との，2 つの相反する性質を持つ自由エネルギーが存在する．両者の競合により，個別では現れないような興味深い干渉現象が出現するのである．自由エネルギーから通常の熱力学的な関係により化学ポテンシャルを導出する．

まず， (l, m) クラスターについては， $\Delta\mu_{lm} \equiv (\partial\Delta F/\partial N_{lm})_{T, N_{l', m'}, \dots}$ により

$$\begin{aligned} \beta\Delta\mu_{lm} = & 1 + \Delta_{lm} + \ln \phi_{lm} - (n_A l + n_B m)\nu^S \\ & + \chi\{n_A l(1-\phi) + n_B m\phi - (n_A l + n_B m)\phi(1-\phi)\} \\ & + [n_A l(1-\phi) - n_B m\phi] [\delta'_A(\phi)\nu_A^G - \delta'_B(\phi)\nu_B^G] \end{aligned} \quad (8.10)$$

となる．ここで

$$\nu^S \equiv \sum_{l,m} \nu_{lm} \quad (8.11)$$

は体系中にある有限サイズのクラスターの総数である．これは体系中の並進運動の自由度を有する分子やクラスターの総数に一致する．和の中には体系全体に広がった巨視的な会合体は含まれない．また， $\delta'_A(\phi)$ などは $\delta_A(\phi)$ の微分を表している．この式において特に $l=1, m=0$ あるいは $l=0, m=1$ と置くことにより，溶液中で会合せずに孤立状態

で残留している A および B 分子の化学ポテンシャルが，モノマーあたりに換算してそれぞれ

$$\frac{\beta\Delta\mu_{10}}{n_A} = \frac{1 + \ln \phi_{10}}{n_A} - \nu^S + \chi(1 - \phi)^2 + [\delta'_A(\phi)\nu_A^G - \delta'_B(\phi)\nu_B^G] (1 - \phi) \quad (8.12a)$$

$$\frac{\beta\Delta\mu_{01}}{n_B} = \frac{1 + \ln \phi_{01}}{n_B} - \nu^S + \chi\phi^2 - [\delta'_A(\phi)\nu_A^G - \delta'_B(\phi)\nu_B^G] \phi \quad (8.12b)$$

のような形になることがわかる．

一方，ゲルのネットワーク中の A 鎖と B 鎖については $\Delta\mu_A^G = (\partial\Delta F/\partial N_A^G)_{T,\dots}$ などの関係から，化学ポテンシャルは

$$\frac{\beta\Delta\mu_A^G}{n_A} = \frac{\delta_A}{n_A} - \nu^S + \chi(1 - \phi)^2 + (1 - \phi) [\delta'_A(\phi)\nu_A^G - \delta'_B(\phi)\nu_B^G] \quad (8.13a)$$

$$\frac{\beta\Delta\mu_B^G}{n_B} = \frac{\delta_B}{n_B} - \nu^S + \chi\phi^2 - \phi [\delta'_A(\phi)\nu_A^G - \delta'_B(\phi)\nu_B^G] \quad (8.13b)$$

となることがわかる．

8.2.2 分布関数とゾル・ゲル転移

まず，ゲル化しない系 (*nongelling system*) や，ゲル化系のゲル化する前の状態すなわちプリゲル領域 (*pregel regime*) を考える．有限サイズのクラスターのみが存在し， $\phi^G = 0$ である．クラスターに対する化学ポテンシャル $\Delta\mu_{l,m}$ を用いて会合が熱平衡にあるという条件 (多重平衡条件)

$$\Delta\mu_{l,m} = l\Delta\mu_{1,0} + m\Delta\mu_{0,1} \quad (8.14)$$

を課すと，各クラスターの体積分率が

$$\phi_{l,m} = K_{l,m}x^l y^m \quad (8.15)$$

のような巾 (べき) の形に求まる．ここで

$$K_{l,m} \equiv \exp(l + m - 1 - \Delta_{l,m}) \quad (8.16)$$

は会合の平衡定数 (*equilibrium constant*) で，温度だけの関数である．また，簡単のためにそれぞれの分子種の未会合分子の体積分率を $\phi_{1,0} \equiv x$ および $\phi_{0,1} \equiv y$ と書いた．単位胞当りのクラスターの総数密度は

$$\nu^S(x, y) = \sum_{l,m} \frac{K_{l,m}}{n_A l + n_B m} x^l y^m, \quad (8.17)$$

総体積分率は

$$\phi^S(x, y) = \sum_{l,m} K_{l,m} x^l y^m \quad (8.18)$$

で与えられる．肩に S の文字をつけたのはゾル部分を示すためである．

次に，溶液の性質を温度と組成の関数として求める．このためには x, y を全体の組成 ϕ で表さなければならない．これは定義から直ちに導かれる 2 つの関係式

$$n_A x \frac{\partial \nu^S}{\partial x} = \phi \quad (8.19a)$$

$$n_B y \frac{\partial \nu^S}{\partial y} = 1 - \phi \quad (8.19b)$$

を x と y について解けばよい．

次にゾル・ゲル転移について考察しよう．有限サイズのクラスターの占める総体積分率は 2 重級数 (8.18) で与えられる．この級数の係数はすべて正なので単調増加の級数である．したがって，一般に (x, y) 平面上の単位正方形の内側で，この級数の収束領域を示す境界線が存在するはずである．収束領域の内側と境界線上での ϕ^S の値が 1 より小さければ，物質の過剰部分 $1 - \phi^S$ は級数和に入りきらないで巨視的なネットワークを構成している部分であるということになる．それで，この境界線を系の全組成 ϕ をパラメータとして表示したものを $(x^*(\phi), y^*(\phi))$ と書くことにすると，条件

$$\phi^S(x^*, y^*) = 1 \quad (8.20)$$

によってゾル・ゲル転移線を決めることができる (図 8.3)．

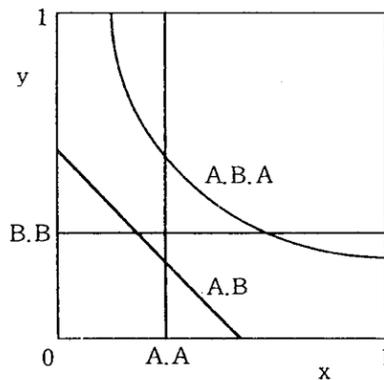


図 8.3 級数の収束領域を示す境界線．A・A などの記号は結合がどのように生じるかに対応している．例えば A・B は A 基と B 基の間にのみ結合が生じるような系のゲル化曲線に対応する．

ゲル化後の領域すなわちポストゲル領域 (*postgel regime*) では，さらに孤立分子とネットワーク中の分子との間の会合平衡の条件

$$\Delta\mu_{10} = \Delta\mu_A^G, \quad \Delta\mu_{01} = \Delta\mu_B^G \quad (8.21)$$

が加わる．具体的な表式を代入すると，

$$\begin{aligned} \ln x &= \delta_A(\phi) - 1 \\ \ln y &= \delta_B(\phi) - 1 \end{aligned} \quad (8.22)$$

となる。つまり x, y は結合自由エネルギー δ_A, δ_B と一意的に結びついているのである。ゲル化点直上ではこれらの関係は $\ln x^* = \delta_A(\phi^*) - 1$, および $\ln y^* = \delta_B(\phi^*) - 1$ となるので、式(8.20)から求めたゾル・ゲル転移の濃度 ϕ^* と、この式から定まる ϕ^* とは一致しなければならない。平衡条件により A 鎖の化学ポテンシャルはどのようなクラスターに属していても鎖 1 本当たり同一の値 $\Delta\mu_{10}$ で与えられることがわかったので、以下ではこれを $\Delta\mu_A$ と書くことにしよう。同様に $\Delta\mu_{01}$ は $\Delta\mu_B$ と書くことができる。

[問題] ギブス・デューエムの関係式

$$\Delta G/\Omega = \sum_{lm} \Delta\mu_{lm} \nu_{lm} + \Delta\mu_A^G \nu_A^G + \Delta\mu_B^G \nu_B^G \quad (8.23)$$

を用いて、ギブスの自由エネルギー ΔG を求めよ。多重平衡条件より、これはまた

$$\Delta G/\Omega = \Delta\mu_A \frac{\phi}{n_A} + \Delta\mu_B \frac{1-\phi}{n_B} \quad (8.24)$$

に等しいはずである。さらに、非圧縮性を仮定しているのでギブス自由エネルギーは、出発点で用いたヘルムホルツ自由エネルギー ΔF にも等しいはずである。以上を示せ。

解) 化学ポテンシャルを代入して計算すれば

$$\beta\Delta G/\Omega = \frac{1+\ln x}{n_A} \phi + \frac{1+\ln y}{n_B} (1-\phi) - \nu^S + \chi\phi(1-\phi) \quad (8.25)$$

となる。明らかにこれは $\beta\Delta F/\Omega$ に等しい。

8.2.3 VLBW 形式との関係

多重平衡条件によって得られる自由エネルギーをみかけ上フローリ・ハギンスの形に合致するように

$$\beta\Delta F/\Omega = \frac{\phi}{n_A} \ln \phi + \frac{1-\phi}{n_B} \ln(1-\phi) + g(\phi, T)\phi(1-\phi) \quad (8.26)$$

のような形に変形すると、関数

$$g(\phi, T) = \chi + \Delta\chi \quad (8.27)$$

は会合相互作用の結果もとの相互作用パラメータに付加項

$$\Delta\chi \equiv \frac{1}{\phi(1-\phi)} \left\{ \frac{\phi}{n_A} \ln \frac{x}{\phi} + \frac{1-\phi}{n_B} \ln \frac{y}{1-\phi} + \frac{\phi}{n_A} + \frac{1-\phi}{n_B} - \nu^S \right\} \quad (8.28)$$

が加わった有効相互作用と解釈することができる。すなわち、付加項 $\Delta\chi$ は会合相互作用による χ パラメータへのくり込み部分と考えることができるのである。 $\Delta\chi$ は温度 T の他に濃度 ϕ にも依存しているので、相互作用に対して単純なシュルツ・フローリの形

(2.15) を仮定したときの相図とは全く異なる相図が導出される可能性がある。このような結果は、体系中にファン・デル・ヴァールス力の他に「会合相互作用のような強い相互作用がある場合には χ パラメータは組成 ϕ にも依存する」というような言い方で表現できる。自由エネルギー (8.26) は Van Laar/Bragg-Williams (VLBW) 近似とよばれ、関数 $g(\phi, T)$ に種々の現象論的な形を仮定して出現する相図が網羅的に研究されている [?]。本章で展開している会合溶液理論は、これらの結果に分子論的な裏付けを与え、さらにゾル・ゲル転移線を含む未知の相図を導出するものである。

8.2.4 平均量の計算

(l, m) 型クラスターの数密度 ν_{lm} や体積分率 ϕ_{lm} が導出されたので、これらを用いてクラスターの平均サイズを求めることにする。まずこれらの総和はゾル中に存在する物質量的みを与えるので

$$\begin{aligned}\nu^S(x, y) &\equiv \sum_{l, m} \nu_{lm} \\ \phi^S(x, y) &\equiv \sum_{l, m} \phi_{lm}\end{aligned}\quad (8.29)$$

となる。ある量のクラスター数平均を記号

$$\langle \cdots \rangle_n \equiv \sum (\cdots) \nu_{lm} / \sum \nu_{lm} \quad (8.30)$$

で定義することにする。クラスター中の A 鎖, B 鎖それぞれの数平均値は

$$\langle l \rangle_n = \frac{\partial \ln \nu^S(x, y)}{\partial \ln x}, \quad \langle m \rangle_n = \frac{\partial \ln \nu^S(x, y)}{\partial \ln y} \quad (8.31)$$

で与えられる。

また、ある量の重量平均を記号

$$\langle \cdots \rangle_w \equiv \sum (\cdots) \phi_{lm} / \sum \phi_{lm} \quad (8.32)$$

で定義することにする。クラスター中の A 鎖, B 鎖の重量平均は

$$\langle l \rangle_w = \frac{\partial \ln \phi^S(x, y)}{\partial \ln x}, \quad \langle m \rangle_w = \frac{\partial \ln \phi^S(x, y)}{\partial \ln y} \quad (8.33)$$

で与えられる。重量平均のクラスター分子量は

$$\begin{aligned}\bar{M}_w &\equiv \frac{\sum (n_A l + n_B m) \phi_{lm}}{\sum \phi_{lm}} = n_A \langle l \rangle_w + n_B \langle m \rangle_w \\ &= \left(n_A \frac{\partial}{\partial \ln x} + n_B \frac{\partial}{\partial \ln y} \right) \ln \phi^S(x, y)\end{aligned}\quad (8.34)$$

となる。ゲル化点は重量平均分子量 \bar{M}_w が無限大になる点と考えられるので、ゲル化点を見出すためには 2 重級数 (8.18) の発散する条件を探せばよいことがこの結果からもわかる。

8.2.5 溶液の物性

溶液の性質を温度 T と組成 ϕ を独立変数として調べるには、各成分に対する化学ポテンシャルを用いればよい。温度は平衡定数 K_{lm} と χ パラメータを通じて影響を及ぼす。

二相平衡 一定の与えられた温度 T で混合体が組成の異なる 2 つの巨視的な相に分離して平衡状態になる時には二相平衡の条件

$$\Delta\mu_A(\phi', T) = \Delta\mu_A(\phi'', T) \quad (8.35a)$$

$$\Delta\mu_B(\phi', T) = \Delta\mu_B(\phi'', T) \quad (8.35b)$$

を A 成分の多い相の濃度 ϕ'' と A 成分の少ない相の濃度 ϕ' に対する連立方程式とみなして ϕ' , ϕ'' について解けばよい。各温度に対してこのような解をプロットしてできる曲線は温度-濃度平面で二相平衡を表す曲線（スピノダル線）を与える。会合溶液系で注意すべき点は ϕ' （あるいは ϕ'' 、または双方）がゲル化後の領域になる場合である。このような場合にはポストゲル領域での化学ポテンシャルの表式を用いなければならない。

不安定領域 混合体が一相として安定に存在できるための限界条件は $\partial\Delta\mu_A/\partial\phi = 0$ あるいはこれと同値な $\partial\Delta\mu_B/\partial\phi = 0$ であるが、さらに化学ポテンシャルの差を考え

$$\partial(\Delta\mu_A/n_A - \Delta\mu_B/n_B)/\partial\phi = 0 \quad (8.36)$$

としてもよい。式 (8.36) の条件から安定領域と不安定領域とを分けるスピノダル線は

$$\frac{\kappa_A(\phi)}{n_A\phi} + \frac{\kappa_B(\phi)}{n_B(1-\phi)} - 2\chi = 0 \quad (8.37)$$

で与えられることがわかる。ここで新しく現れた関数 κ は

$$\kappa_A \equiv \phi_A \frac{d}{d\phi_A} \left(1 + \phi_A^G \frac{d}{d\phi_A} \right) \ln x = \frac{\partial}{\partial \ln \phi_A} \left(1 + w_A^G \frac{\partial}{\partial \ln \phi_A} \right) \ln x \quad (8.38a)$$

$$\kappa_B \equiv \phi_B \frac{d}{d\phi_B} \left(1 + \phi_B^G \frac{d}{d\phi_B} \right) \ln y = \frac{\partial}{\partial \ln \phi_B} \left(1 + w_B^G \frac{\partial}{\partial \ln \phi_B} \right) \ln y \quad (8.38b)$$

で定義されている。 $w_A^G \equiv \phi_A^G/\phi_A$, $w_B^G \equiv \phi_B^G/\phi_B$ はそれぞれの成分のうちゲルのネットワークに組み込まれている部分の割合（ゲル分率）である。会合やゲル化が起こらないような体系では $\kappa_A = \kappa_B = 1$ となり、フローリ・ハギンス理論のスピノダル条件に帰着する。

浸透圧 特に B 成分が低分子の溶媒で、分子会合に寄与しない場合には $n_B = 1$, $\delta_B \equiv 0$ とおけばよい。この時には溶液の浸透圧 π は

$$\pi a^3/k_B T = -\beta\Delta\mu_B = -(1 + \ln y) + \nu^S - \chi\phi^2 - \delta'_A(\phi)\nu_A^G\phi \quad (8.39)$$

となる．これを A 成分の濃度でべき展開すると

$$\pi a^3/k_B T = \frac{1}{n_A} \phi + A_2 \phi^2 + A_3 \phi^3 + \dots \quad (8.40)$$

のようにビリアル展開の表式を得る．特に第 2 ビリアル係数は

$$A_2 = \frac{1}{2} - \chi - \Delta A_2 \quad (8.41)$$

のような形となり，会合相互作用により $\Delta A_2 (> 0)$ だけ減少していることがわかる．

[問題] 式(8.19)を x, y について濃度 ϕ のべき級数の形に解き，浸透圧 π の表式に代入することによって第 2 ビリアル係数の補正 ΔA_2 を平衡定数を用いて表せ．また，第 3 ビリアル係数 A_3 はどうなるか．

解) 溶媒は非会合性なので $y = 1 - \phi$ である．希薄領域ではゲル部分からの浸透圧は考えなくてもよいので式(8.39)の中の $\nu^s = 1 - \phi + \sum \nu_l$ を ϕ で巾展開すればよい．今，平衡定数を $K_l \equiv lb_l$ のように l 倍因子を出した形で書くと，係数 b_l を用いて

$$\phi/n = \sum_{l \geq 1} lb_l x^l, \quad \nu \equiv \sum_{l \geq 1} \nu_l = \sum_{l \geq 1} b_l x^l \quad (8.42)$$

と書ける．前者を x について解き，後者に代入すると ν が ϕ の関数(べき級数)として求まる．このような手続きは相互作用する古典粒子の気体の統計力学で現れるクラスタ展開法と同一のものであるので，その結果と比較すると考えやすい．気体の問題では分子 1 個当たりの体積 v と気体の圧力 p とが関係

$$v^{-1} = \sum_{l \geq 1} lb_l z^l, \quad p/kT = \sum_{l \geq 1} b_l z^l \quad (8.43)$$

で結びついている．ここで z は分子の活動度である．アーセルとメイヤーのクラスタ展開法によると，活動度は

$$z = v^{-1} \exp \left(- \sum_{k \geq 1} \beta_k v^{-k} \right) \quad (8.44)$$

圧力は v^{-1} の巾級数

$$p/kT = v^{-1} \left\{ 1 - \sum_{k \geq 1} \frac{k}{k+1} \beta_k v^{-k} \right\} \quad (8.45)$$

に展開されることが知られている．ここで β_k は既約クラスタ積分と呼ばれるもので係数 b_l と一意的に関係づけられている．最初の 3 項は

$$\beta_1 = 2b_2, \quad \beta_2 = 3b_3 - 6b_2^2, \quad \beta_3 = 4b_4 - 6b_2b_3 - \frac{28}{3}b_2^3 \quad (8.46)$$

与えられる．このような対応を考えると式(8.42)より

$$\nu = \frac{\phi}{n} \left\{ 1 - \frac{1}{2} \beta_1 \left(\frac{\phi}{n} \right) - \frac{2}{3} \beta_3 \left(\frac{\phi}{n} \right)^2 + \dots \right\} \quad (8.47)$$

式 (8.39) に代入して

$$A_2 = \frac{1}{2} - \chi - \frac{\beta_1}{2}, \quad A_3 = \frac{1}{3}(1 - 2\beta_2) \quad (8.48)$$

を得る．平衡定数 K_l を使って書くと

$$\beta_1 = K_2, \quad \beta_2 = K_3 - \frac{3}{2}K_2^2 \quad (8.49)$$

である．

ミクロ相分離 ミクロ相分離のように，高分子鎖の拡がり半径程度の空間スケールで濃度が変化するような構造の形成を調べるには，各メゾスコピック構造についてランダウ型の自由エネルギーを求めて比較しなければならない．しかし，一様に混合している相が濃度のゆらぎに対して相図上のどこで不安定になるかを調べるだけならば，体系の濃度ゆらぎの相関関数 $S(\mathbf{q})$ が発散する条件を調べるだけでよい（不安定解析）．体系の非圧縮性を仮定して，A, B モノマーの散乱長をそれぞれ A, B とすると，散乱強度は

$$I(\mathbf{q}) = (A - B)^2 S(\mathbf{q}) \quad (8.50)$$

の形になることは 5 節で示した．ここで， $S(\mathbf{q})$ は乱雑位相近似（RPA）を用いると

$$S(\mathbf{q}) = 1/\{G(q)/W(q) - 2\chi\} \quad (8.51)$$

のような形で表せる． G と W は一個のクラスターに関する散乱関数を用いて

$$\begin{aligned} G(\mathbf{q}) &= S_{AA}^0(\mathbf{q}) + S_{BB}^0(\mathbf{q}) + 2S_{AB}^0(\mathbf{q}) \\ W(\mathbf{q}) &= S_{AA}^0(\mathbf{q})S_{BB}^0(\mathbf{q}) - [S_{AB}^0(\mathbf{q})]^2 \end{aligned} \quad (8.52)$$

で与えられる．ここで $S^0(\mathbf{q})$ は一つのクラスターに関する散乱関数で，下付きの添字はその成分を表す．たとえば $S_{AB}^0(\mathbf{q})$ は A モノマーと B モノマーの相関についての散乱関数である．会合系の場合， (l, m) -クラスターは $\nu_{l,m}$ 個存在するので，

$$\begin{aligned} S_{AA}^0(\mathbf{q}) &= \sum_{l,m} A_{lm}(\mathbf{q})\nu_{lm} \\ S_{BB}^0(\mathbf{q}) &= \sum_{l,m} B_{lm}(\mathbf{q})\nu_{lm} \\ S_{AB}^0(\mathbf{q}) &= \sum_{l,m} C_{lm}(\mathbf{q})\nu_{lm} \end{aligned} \quad (8.53)$$

（ C は A モノマーと B モノマーの相関）などである．ミクロ相分離の出現する条件は，有限の波数ベクトル \mathbf{q} に対して，

$$S(\mathbf{q})^{-1} = 0 \quad (8.54)$$

である．このような立場から見ると，小角散乱の極限 $S(\mathbf{q} = 0)$ は総和則により浸透圧圧縮率に比例するから，スピノダル線は

$$S(0)^{-1} = 0 \quad (8.55)$$

と等価である．このようにマクロ相分離とミクロ相分離の安定限界は $S(q)$ の発散点を探すという共通の視点から調べることができる．

[問題] 波数 $q = 0$ の場合には，条件 (8.55) は上記のスピノダル条件 (8.37) と一致することを示せ．

解) $n_A + n_B \equiv n$, $n_A \equiv na$, $n_B \equiv nb$ とする．実際 $q \rightarrow 0$ の極限をとると， $S_{AA}^0 = n^2 a^2 \langle l^2 \rangle \nu^S$, $S_{BB}^0 = n^2 b^2 \langle m^2 \rangle \nu^S$, $S_{AB}^0 = n^2 ab \langle lm \rangle \nu^S$ となるので

$$\frac{G(0)}{W(0)} = \frac{a^2 \langle l^2 \rangle + b^2 \langle m^2 \rangle + 2ab \langle lm \rangle}{n^2 a^2 b^2 (\langle l^2 \rangle \langle m^2 \rangle - \langle lm \rangle^2) \nu^S}$$

である．一方，関数 κ を平均記号 $\langle \dots \rangle$ で表すと

$$\kappa_A = \frac{(a \langle lm \rangle + b \langle m^2 \rangle) \langle l \rangle}{b (\langle l^2 \rangle \langle m^2 \rangle - \langle lm \rangle^2)}$$

$$\kappa_B = \frac{(a \langle l^2 \rangle + b \langle lm \rangle) \langle m \rangle}{a (\langle l^2 \rangle \langle m^2 \rangle - \langle lm \rangle^2)}$$

となるので，RPA の散乱関数が波数 0 で発散する条件とフローリ・ハギンスのスピノダル条件とは同値であることがわかる．

8.3 ゲル化しない会合系

以上の理論を具体的な体系に適用して，相図を求めてみよう．実際上の取扱いはゲル化する体系としない体系とでは基本的に異なるので，この節ではまず簡単な非ゲル化系について考えよう．

8.3.1 2 量体形成

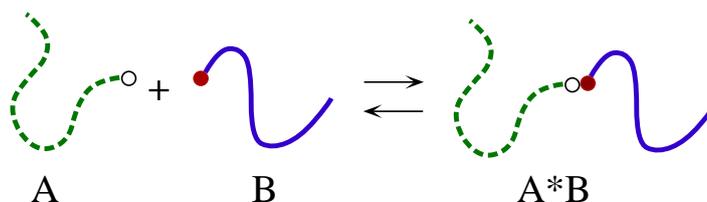


図 8.4 末端会合基による 2 量体の形成

A 鎖と B 鎖が末端にある反応基で会合して A・B ブロックの共重合体ができる場合がある (図 8.4)．末端基が水素結合性の官能基である場合には水素結合ブロック共重合体と呼ばれる．この系ではミクロ相分離とマクロ相分離が競合する．

A, B それぞれの重合度を $n_A \equiv na$, $n_B \equiv nb$ とする. $n = n_A + n_B$ は 2 量体 A・B の重合度である. a, b はブロック比を表し, $a + b = 1$ が成立する. 溶液中で会合していない A 鎖, B 鎖の体積分率をそれぞれ $\phi_{10} \equiv x$, $\phi_{01} \equiv y$, 2 量体のそれを $\phi_{11} \equiv z$ と書くことにすると $x + az \equiv \phi$, $y + bz \equiv 1 - \phi$ の関係がある. ここで ϕ は A 成分の体積分率である. それぞれの数密度は $\nu_{10} = x/na$, $\nu_{01} = y/nb$, $\nu_{11} = z/n$ で与えられる. 1 格子セル当たりの自由エネルギーは

$$\beta\Delta F/\Omega = \nu_{10} \ln \phi_{10} + \nu_{01} \ln \phi_{01} + \nu_{11} \ln \phi_{11} + \chi\phi(1 - \phi) + \nu_{11}\Delta \quad (8.56)$$

となる. ここで $\Delta \equiv \beta(\mu_{11}^\circ - \mu_{10}^\circ - \mu_{01}^\circ)$ は A, B 鎖から 2 量体ブロックコポリマー 1 個をつくるのに必要な自由エネルギーである. これから化学ポテンシャルは

$$\beta\Delta\mu_{10} = \ln x + 1 - n_A\nu^S + \chi n_A(1 - \phi)^2 \quad (8.57a)$$

$$\beta\Delta\mu_{01} = \ln y + 1 - n_B\nu^S + \chi n_B\phi^2 \quad (8.57b)$$

$$\beta\Delta\mu_{11} = \Delta + \ln z + 1 - n\nu^S + \chi\{n_A(1 - \phi)^2 + n_B\phi^2\} \quad (8.57c)$$

となる. ここで $\nu^S \equiv \nu_{10} + \nu_{01} + \nu_{11}$ は体系中の並進運動が可能なクラスターの総数 (孤立分子も含めて) である. 会合平衡条件より

$$z = Kxy \quad (8.58)$$

が導かれる. ここで $K \equiv e^{1-\Delta}$ は平衡定数である. つまり, 2 量体の体積分率は非会合分子の体積分率の積に比例している. ゲル化しない体系なので全体積分率は

$$\phi^S = x + y + Kxy \equiv 1 \quad (8.59)$$

となり, クラスターの総数は

$$\nu^S = \nu = \frac{1}{n} \left(\frac{x}{a} + \frac{y}{b} + Kxy \right) \quad (8.60)$$

となる. 関係式 (8.19) は

$$x(1 + aKy) = \phi \quad (8.61a)$$

$$y(1 + bKx) = 1 - \phi \quad (8.61b)$$

となり, これから得られる関係 $x = \phi - az$, $y = 1 - \phi - bz$ を式 (8.58) に代入して, z について解くと

$$z(\phi) = \frac{1}{2ab} \left\{ a(1 - \phi) + b\phi + K^{-1} - \sqrt{D(\phi)} \right\} \quad (8.62)$$

となる. ここで関数 $D(\phi)$ は $D(\phi) \equiv [a(1 - \phi) + b\phi + K^{-1}]^2 - 4ab\phi(1 - \phi)$ である. これで 2 量体の体積分率が系の組成 ϕ と温度を使って表せたことになる. 孤立している分子の体積分率は

$$x(\phi) = \frac{1}{2b} \left\{ \phi - a - K^{-1} + \sqrt{D(\phi)} \right\} \quad (8.63)$$

$$y(\phi) = \frac{1}{2a} \left\{ a - \phi - K^{-1} + \sqrt{D(\phi)} \right\} \quad (8.64)$$

となる．

これらの結果を化学ポテンシャルの表式に代入すると，温度・組成を変数とする化学ポテンシャルが得られるので 2 相平衡や安定性を調べることができる．たとえば，関数 κ を計算するとスピノダル条件は

$$\frac{1 - az'}{ax} + \frac{1 + bz'}{by} - 2n\chi = 0 \quad (8.65)$$

となることがわかる．

次に 2 量体形成の自由エネルギー Δ の具体的な形について考察しよう．一般に Δ は $\Delta = \beta(\Delta f_{\text{conf}} + \Delta f_{\text{bond}})$ のようにコンホメーションの自由エネルギー Δf_{conf} と結合の自由エネルギー Δf_{bond} とからなる．コンホメーションの自由エネルギーは A, B 鎖が分離しているときに比べて結合状態では内部配位に制限が生じて配位エントロピーが減少することに由来する．配位エントロピーとしては柔軟な鎖に対する解配向のエントロピーを考慮すればよいので，重合度 n の鎖に対するフローリの解配向のエントロピーの式(2.42)

$$S_{\text{dis}}(n) = k_B \ln \left(\frac{nz(z-1)^{n-2}}{\sigma e^{n-1}} \right) \quad (8.66)$$

を用いる．ここで z は格子の配位数， σ は鎖の対称数である．(2 量体数の z と混同しないこと．) 2 量体形成によるエントロピーの減少は

$$\Delta S_{\text{dis}} \equiv S_{\text{dis}}(n_A + n_B) - S_{\text{dis}}(n_A) - S_{\text{dis}}(n_B) = k_B \ln \left\{ \frac{\sigma(z-1)^2}{eznab} \right\} \quad (8.67)$$

となる．コンホメーション変化に由来する自由エネルギーは $\Delta f_{\text{conf}} = -T\Delta S_{\text{dis}}$ である．一方，結合の自由エネルギーは，結合ボンドがひとつ形成されるごとに

$$\Delta f_{\text{bond}} = \Delta\epsilon - T\Delta s \quad (8.68)$$

の自由エネルギーが生じる．ここで $\Delta\epsilon$ はエネルギーの減少分 ($\Delta\epsilon < 0$)， Δs は結合によるエントロピー変化である．以上の結果を合わせると反応定数は

$$K = \lambda_0 e^{-\beta\Delta\epsilon}$$

のような形になることがわかる．ここで λ_0 は

$$\lambda_0 = \frac{\sigma(z-1)^2}{zenab} e^{\Delta s/k_B} \quad (8.69)$$

で与えられる温度によらない定数である．

この系では 2 量体であるブロック共重合体の数が多い領域では，体系はミクロ相分離を引き起こす可能性がある．相図上で均一な相が安定である領域とミクロ相分離した領域との境界を見出すために，RPA の散乱関数(8.51)の発散条件を調べる．今の場合， $S_{AA}^0 = naD(a\xi)\phi$ ， $S_{BB}^0 = nbD(b\xi)(1-\phi)$ ， $S_{AB}^0 = n\{D(\xi) - a^2D(a\xi) - b^2D(b\xi)\}z/2 = nabE(a\xi)E(b\xi)z$ となる．ここで ξ は $\xi \equiv na^2q^2/6 = (R_Gq)^2$ で定義されるパラメータ，

$$D(x) \equiv 2(e^{-x} - 1 + x)/x^2 \quad (8.70)$$

はデバイ関数，また関数 $E(x)$ は

$$E(x) \equiv (1 - e^{-x})/x \quad (8.71)$$

で定義されている．これらを用いて散乱関数の分母が 0 となる条件 (8.54) を書くと，ミクロ相分離の境界は

$$\frac{axD(a\xi) + byD(b\xi) + zD(\xi)}{ab\phi(1-\phi)D(a\xi)D(b\xi) - \frac{1}{4}z^2[D(\xi) - a^2D(a\xi) - b^2D(b\xi)]^2} - 2n\chi = 0 \quad (8.72)$$

で与えられることになる．当然ながら $x = y = 0, z = 1$ の時はジブロック共重合体のミクロ相分離境界を決めるライブラー (L. Leibler) の条件に帰着し， $z = 0$ の場合には A/B ブレンドのスピンダル条件 (4.130) に帰着する．

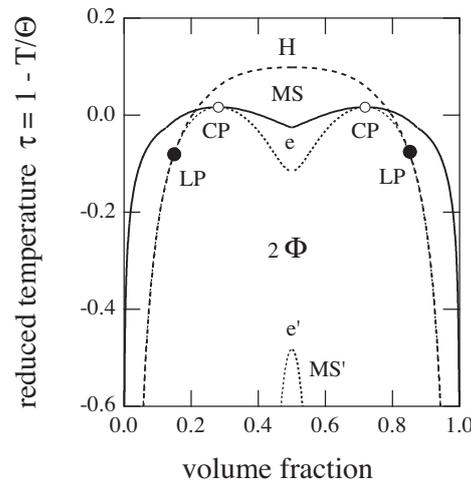


図 8.5 2 量体形成におけるマクロ相分離とミクロ相分離の共存 ($\lambda_0 = 1, 2, \gamma = 3, n_A = n_B = 10$). スピンダル線 (実線), スピンダル線 (点線), ミクロ相分離線 (破線), 臨界点 (白丸), リフシツ点 (黒丸), 共融点 (e) を示してある．

図 8.5 には同一の分子量の A, B 鎖に対して，会合引力の強さ λ_0 と ψ を与えた場合の相図を示してある．相互作用パラメータに対してはシェルツ・フローリ形 (2.15) を用いた．縦軸はテータ温度 Θ からのずれを無次元化した温度 $\tau \equiv 1 - \Theta/T$ である．パラメータは $\lambda_0 = 1, 2, \gamma \equiv |\Delta\epsilon|/k_B T = 3, n_A = n_B = 10$ で，対称ジブロック共重合体が形成される．実線はスピンダル線，点線はミクロ相分離の境界を示す線である．両者の交点 LP はオーダパラメータの波長が有限値から 0 に変化する点でリフシツ点 (Lifshitz point) と呼ばれている．図の λ_0 の値では，高温で一様に混合していたブレンド (H 領域) の冷却により共重合体が形成され，ドーム型であった 2 相共存領域 (2Φ) の頂上付近が相溶領域にかわる (MS 領域)．共重合体が可溶化剤の役割をするのである．この相溶状態ではミクロ相が形成されている．しかし，共重合体の数が十分でないので冷却によりふたたび相分離する (HH 相平衡領域)．この理論によるとさらに低温において共重合体が十分多数できるため，再びミクロ相の相溶領域が出現することが予測される (MS' 領域)．

この低温でのミクロ相 M' を再現ミクロ相 (*reentrant microphase*) と呼ぶ。記号 e と e' で示した点はミクロ相分離した相が 2 つの均一な溶液相に分離する点で共融点 (*eutectic point*) である。相図は全体として化学結合共重合体に両成分のホモポリマーを混合した場合に類似している。しかし、共融点や再現ミクロ相などの会合系特有の現象があらわれる点に特徴がある。

十分に大きな λ_0 の値、すなわち会合力を強くした場合には、領域 MS と領域 MS' が融合し共重合体の生じやすい化学量論濃度 $\phi = 0.5$ 付近で 2 相共存領域が完全に左右に分離する。会合誘起ミクロ相分離については、ピリジンとフェノール間の強い水素結合を用いて可逆ミクロ相を確認した実験の報告がある。

8.3.2 水和現象，側鎖会合

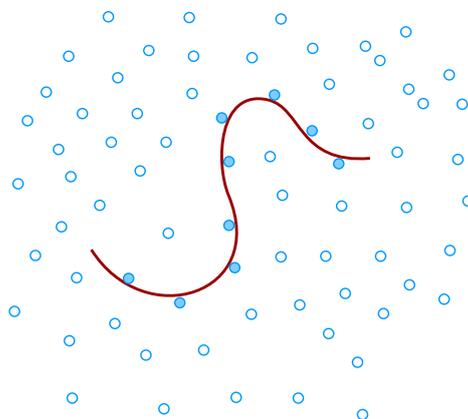


図 8.6 水溶性高分子による水分子の吸着 (水和). 水和水 (黒丸) と自由水 (白丸) の割合により相溶性が変化する。

高分子水溶液ではしばしば溶媒である水分子が高分子鎖に水素結合して複合体が形成されることが知られている。このような水分子の結合を水和、結合している水分子のことを自由に運動している水分子 (自由水) と対比させて水和水と呼ぶことがある (図 8.6)。たとえば、ポリエチレンオキシド (PEO) の水溶液では、高温の均一な溶液状態から冷却すると高分子と水との相互作用の効果で相分離するが、同時に酸素原子に水素結合した水和水の数も増加する。さらに冷却すると PEO 分子は水和水の衣を着た複合分子となり環境体である水と性質が類似するので溶解する。しかし、さらに冷却すると水和サイトでない炭化水素セグメントと水との相互作用の効果で最終的に支配的となり、再び相分離する。このように水和現象は高分子水溶液で見られる奇妙な相分離現象 (閉じた 2 相分離領域) と深く結びついているのである。

同様な会合様式は長鎖高分子 A と短鎖高分子 B とのブレンドにおいても重要な役割を果たすことがある。たとえば主鎖にピリジン基を周期的に有するような高分子 A と、片末端にフェノール基を持つ高分子 B とをブレンドすると、ピリジンとフェノールとの間の

強い水素結合により短い側鎖を持つ櫛型の複合ブロック共重合体が形成される (図 8.7). グラフト共重合体と基本的には同様の性質を示すが, 側鎖の数分布が熱力学的条件によって自動的に定まった多分散系であり, 分布が温度や混合比の調節により可逆に制御できるという利点がある.

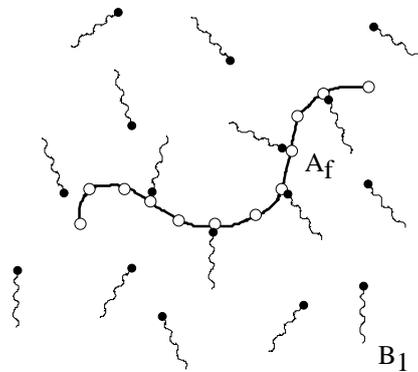


図 8.7 水素結合による側鎖会合. f 官能性の長鎖高分子 A_f に片末端会合性の短鎖高分子 B_1 が結合した櫛型高分子.

A 鎖上の水素結合サイトの数を f とすると, 水和や側鎖会合はいずれも f 官能性分子 $R\{A_f\}$ と 1 官能性分子 $R\{B_1\}$ との混合系のケースになっていることがわかる. 球状のコロイド粒子に低分子界面活性剤が吸着するような体系や, 表面が機能化された dendrimer に片末端官能性分子が水素結合するような系も, 以上の $R\{A_f\}/R\{B_1\}$ 系の特殊な場合と考えてよいだろう.

これらの体系をモデル化するために, 重合度 n_A , 官能数 f の A 鎖と, 重合度 n_B , 官能数 1 の B 鎖の混合体を考える. $n_A + n_B \equiv n$, $n_A \equiv na$, $n_B \equiv nb$ とおく. 形成されるクラスターのタイプは $(1, m)$ 型 ($m = 0, 1, \dots, f$) のみであるので, 自由エネルギーは

$$\beta\Delta F = N_{01} \ln \phi_{01} + \sum_{m=0}^f N_{1m} \ln \phi_{1m} + \Omega\chi\phi(1-\phi) + \sum_{m=1}^f \Delta_m N_{1m} \quad (8.73)$$

となる. A 鎖の体積分率は

$$\phi \equiv \sum_{m=0}^f \frac{a}{a+mb} \phi_{1m} \quad (8.74)$$

で与えられる. m 量体の形成に必要な自由エネルギーは

$$\Delta_m \equiv \beta(\mu_{1m}^\circ - \mu_{10}^\circ - m\mu_{01}^\circ) \quad (8.75)$$

である. 一般論に従って自由エネルギーからクラスターの化学ポテンシャルを求め, 化学平衡の条件 $\Delta\mu_{1m} = \Delta\mu_{10} + m\Delta\mu_{01}$ を課すと m 量体の体積分率が

$$\phi_{1m} = K_m \phi_{10} (\phi_{01})^m \quad (8.76)$$

のような形に求まる．ここで $K_m = e^{m-\Delta_m}$ は平衡定数である．

クラスター形成の自由エネルギーは組み合わせのエントロピー，コンホメーションのエントロピー，結合自由エネルギーの3つの部分から求め

$$\Delta_m = -\frac{1}{k_B}(\Delta S_{\text{comb}} + \Delta S_{\text{dis}}) + \beta\Delta f_0 m \quad (8.77)$$

のように表せる．組み合わせのエントロピーは，結合が独立でランダムに生成すると仮定すると一本の A 鎖上に m 個の B 分子を側鎖として結合させる時に，結合サイトを f 個の中から選び出す方法の数 ${}_f C_m$ を使ってボルツマンの式より

$$\Delta S_{\text{comb}} = k_B \ln({}_f C_m) \quad (8.78)$$

で与えられる．コンホメーションのエントロピーは解配向のエントロピーを用いて差

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{dis}} &= S_{\text{dis}}(n_A + mn_B) - S_{\text{dis}}(n_A) - mS_{\text{dis}}(n_B) \\ &= k_B \ln \left[\frac{a + bm}{a} \left\{ \frac{(z-1)^2 \sigma}{n_B z e} \right\}^m \right] \end{aligned} \quad (8.79)$$

で与えられる．

以上の結果をまとめると

$$K_m = \frac{a + bm}{a} {}_f C_m \left[\frac{\lambda(T)}{n_B} \right]^m \quad (8.80)$$

となる．ここで $\lambda(T) \equiv [\sigma(z-1)^2/ez]e^{-\beta\Delta f_0}$ は会合定数である．これよりクラスターの数分布は

$$f\lambda\nu_{1m} = {}_f C_m xy^m \quad (8.81)$$

となる．ここで簡単のために $x \equiv f\lambda\phi_{10}/n_A$ ， $y \equiv \lambda\phi_{01}/n_B$ と記した．これらは未反応分子上に存在する会合基の数濃度を表している．全体積分率 $\nu^S(x, y)$ を求めると，

$$\lambda\nu^S(x, y) = y + \frac{x}{f}(1+y)^f \quad (8.82)$$

となるので，これより x, y を組成 ϕ で表す連立方程式を導出すると

$$x(1+y)^f = f\lambda\phi/n_A \quad (8.83a)$$

$$y + xy(1+y)^{f-1} = \lambda(1-\phi)/n_B \quad (8.83b)$$

となる．ゲル化しない系なので勿論 $\phi^S(x, y) \equiv 1$ が成立している．この連立方程式を x と y について解く．簡単な形にするため会合基の数濃度 $\psi_A \equiv f\phi/n_A$ ， $\psi_B \equiv (1-\phi)/n_B$ を導入する．結果は

$$x(\phi) = \lambda\psi_A/(1+y)^f \quad (8.84a)$$

$$y(\phi) = \frac{1}{2}\{\lambda(\psi_A - \psi_B) - 1 + \sqrt{D(\phi)}\} \quad (8.84b)$$

のように，未定であった変数 x, y が組成 ϕ と温度で表される．ここで $D(\phi) \equiv [1 + \lambda(\psi_A - \psi_B)]^2 + 4\lambda\psi_B$ である．±の複合は $\phi \rightarrow 0$ のとき $y \rightarrow 0$ となるように選んだ．

さらに全クラスターの数 $\nu^S(x, y)$ に対する式 (8.82) に代入すると, 化学ポテンシャルが組成と温度の関数として表される. その結果, 浸透圧や二相平衡条件を求めることができる. スピノダル条件は

$$\frac{\kappa_A}{na\phi} + \frac{\kappa_B}{nb(1-\phi)} - 2\chi = 0 \quad (8.85)$$

となる. ここで κ 関数は

$$\kappa_A = 1 - f\phi y' / (1 + y) \quad (8.86a)$$

$$\kappa_B = (1 - \phi)y' / y \quad (8.86b)$$

で与えられる. 会合定数 $\lambda = 0$ とおくと通常のブレンドのスピノダル条件に戻ることに注意しよう.

次に, A 鎖 1 本当たりに会合している B 分子の平均数 $\langle m \rangle$ を求めよう. クラスターの数分布 ν_{1m} が得られているので, これから

$$\langle m \rangle \equiv \sum_{m=0}^f m\nu_{1m} = \frac{1}{\lambda} xy(1+y)^{f-1} \quad (8.87)$$

となることがわかる. 鎖の被覆率 θ は

$$\theta \equiv \langle m \rangle / f \quad (8.88)$$

で定義される.

具体的な相図の計算には, 結合の自由エネルギー Δf_0 をエネルギーとエントロピーの部分に分けて $\Delta f_0 = \Delta\epsilon - T\Delta s$ とし,

$$\lambda(T) = \lambda_0 e^{-\beta\Delta\epsilon} \quad (\Delta\epsilon < 0) \quad (8.89)$$

のような形にして, 数定数である λ_0 や, 結合エネルギー $\Delta\epsilon$ を変化させて行うことにする.

まず, 高分子 A が低分子溶媒 B ($n_B = 1$) の中で溶媒和現象をおこす場合の相図について数値計算の結果を示そう. 図 8.8 は 2 つの異なる λ_0 の値に対する共存線 (実線) とスピノダル線 (点線) を示す. 相図の分子量依存性をみるため, 異なる分子量 (数字は統計単位で換算した重合度を示す) に対する線を同一図面で示してある. 小さい値の λ_0 に対応する図 (a) では, 高分子の分子量が小さい場合には, 通常のドーム型の二相分離領域の他に, 頂上に高温相溶臨界点 (*upper critical solution temperature UCST*) と底に低温相溶臨界点 (*lower critical solution temperature LCST*) をもつ閉じた二相分離領域が高温領域に現れる. ドーム頂上の UCST と合わせて, 体系は 3 つの臨界点をもつことになる. 中間温度領域で相溶するのは, 高分子が溶媒の衣を着て環境となじみやすくなるからである. 分子量を大きくすると, ドームの UCST とループの LCST が近づき, ある分子量 (この図では $n = 1670$) で一点に融合する. ちょうど融合したとき, 臨界点は二重臨界点 (*double critical point DCP*) になる. この分子量の臨界値以上では, ドームとループはつながって砂時計型の二相分離領域になる.

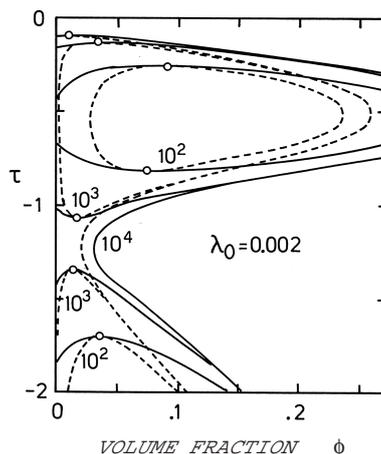


図 8.8 水和による UCST と LCST, 閉じた相分離領域. バイノダル線 (実線), スピノダル線 (破線), 臨界点 (白丸). 高分子の 3 つの分子量について描いてある.

逆に, 分子量を小さくするとループ型相分離領域は次第に小さくなり, ある臨界分布量 (図では $n = 37$) で消失する. 消失する直前に点となったものはループ自身の UCST と LCST が重なったものでハイパー臨界点 (*hyper critical point HCP*) と呼ばれる. これに対して, 少し大きな λ_0 では事情が異なる. 図 (b) の λ_0 では, 分子量をいくら大きくしてもドームとループは融合しない. 無限に大きい分子量に対する臨界温度はフローリのテータ温度に対応するから, この体系は 3 つのテータ温度をもつことになる.

Poly(ethylene oxide)/H₂O

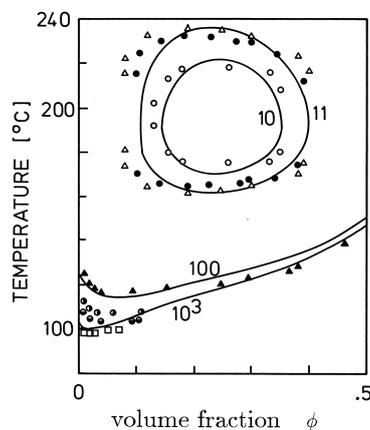


図 8.9 ポリエチレンオキシド水溶液の相図に関する理論と実験との比較検討. 実線は理論計算, 記号は対応する分子量の高分子に関する曇点の実験データ. 低温領域に予想されるドーム型相分離領域は PEO の結晶化に妨げられて観測されない.

以上の理論と, 実験的に相図が調べられている水溶液系 (ポリエチレンオキシド/水) のデータとを比較検討した結果を図 8.9 に示す. ひとつの分子量に対してフィットさせ

てパラメータ λ_0 を決めると、他の分子量に対して良好な一致が得られる。分子動力学シミュレーションによると、水中の PEO は緩いヘリックス構造 (11/2 構造) のコンホメーションをとり、ヘリックスのピッチが水分子 1 個のサイズとほぼ一致するため、水分子はヘリックスのポケット中に独立にかつランダムに水和することが確認されている。このように、水溶液中でしばしば見られるループ型や砂時計型の相分離現象は、溶媒和の考えから説明できるのである。

8.3.3 連鎖性の水和

8.3.4 側鎖会合とミクロ相分離

B 分子も高分子の場合にはブロック共重合体が形成されるので、ミクロ相分離する可能性がある。それで、RPA 相関関数を求めよう。簡単な計算により、

$$S_{AA}^0 = na\phi D(a\xi) \quad (8.90a)$$

$$S_{BB}^0 = n\{f\phi(1-\phi)bD(b\xi) + (f-1)(1-\phi-y)^2E(b\xi)^2aD(a\xi)\}/f\phi \quad (8.90b)$$

$$S_{AB}^0 = n(1-\phi-y)E(b\xi)aD(a\xi) \quad (8.90c)$$

のようにクラスター (ランダム櫛型共重合体) の内部相関関数が求まる。ここで ξ は平均慣性半径で無次元化された波数 $\xi \equiv na^2q^2/6$ を表す。会合している B 鎖の数 m に関しては、分布関数 ν_{1m} を用いて平均操作を行った。この平均操作は温度・濃度とともに分布そのものが熱力学的条件にしたがって変化するような平均操作なので、ランダム磁性体における類似の分布平均に対する名称であるアニール平均 (*annealed average*) という名称を使用することにする。これとは対照的に、化学的結合によるブロック共重合体で側鎖の数が異なったものの混合溶液は、分布関数自体は溶液の調製段階で固定されてしまっていて、熱力学的条件によって変化しない。このような固定されたランダム分布による平均をクエンチ平均 (*quenched average*) と呼ぶ。

さて、RPA の散乱関数の公式 (8.51) より、均一相の安定限界 (スピノダル線) は

$$\frac{1}{\phi a D(a\xi)} + \frac{f[\phi + (1-\phi-y)E(b\xi)]^2}{\phi[f\phi(1-\phi)bD(b\xi) - (1-\phi-y)^2E(b\xi)^2aD(a\xi)]} - 2n\chi = 0 \quad (8.91)$$

で与えられることになる。ブレンドとしてのマクロな二相分離、スピノダル条件は化学ポテンシャルを用いて調べることができる。スピノダル条件 (8.85) は上式で $\xi = 0$ とおいたものと一致する。側鎖会合系では、形成されるブロック共重合体の数に応じてマクロ相分離とミクロ相分離が競合する。ブロック共重合体が最も効率よく形成される濃度は、A 鎖上の会合基の総数が B 鎖上の会合基の総数に等しくなる時、すなわち条件

$$\frac{f}{na}\phi = \frac{1}{nb}(1-\phi) \quad (8.92)$$

が満たされる時で、この濃度を官能基についての化学量論濃度 (*stoichiometric concentration*) という。図 8.10 に相図の例を示す。ブロック共重合体の形成により二相分離領域が化学量論的組成のあたりで 2 つの領域に分かれ、その間にミクロ相分離相が出現する様子がわかる。

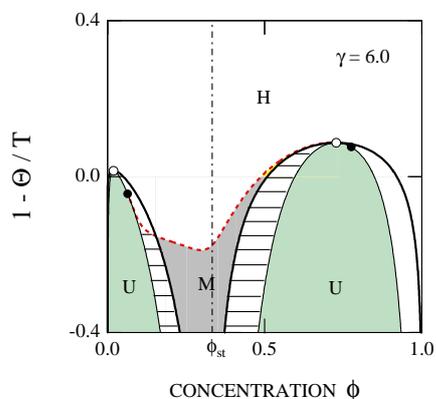


図 8.10 櫛型側鎖会合によるマクロ相分離とミクロ相分離の競合する相図。均一相 (H)、ミクロ相分離領域 (M)、不安定領域 (U) が示されている。化学量論的組成 ϕ_{st} 、すなわち、A 会合基の数と B 会合基の数がちょうど等しくなるような組成では会合体が最も効率よく形成されるので、その近傍でミクロ相分離が起こりやすくなる。マクロ相分離領域の頂点には臨界相溶点 (白丸) がある。ミクロ相分離境界 (破線) とスピノダル線 (細い実線) との交点 (黒丸) はリフシツ点とよばれ、波数が有限のオーダパラメータが出現し出す点である。

8.3.5 キラル分子の水素結合と誘起ヘリックス

8.3.6 水素結合超分子液晶

8.3.7 環形成

両末端に会合基を有する高分子はテレケリック会合高分子と呼ばれる。テレケリック高分子 A が溶媒 B 中で相互に会合するような溶液を考える。本節では会合は対結合のみに限ることにするので、線状に連なって生長する場合と、両端が閉じて環状高分子が形成される場合だけが可能である。溶液中では鎖と環が共存する。

与えられた温度 T と高分子濃度 ϕ において m 量体の鎖が N_m^C 本、 m 量体の環が N_m^R 個生成しているとする。一次高分子 ($n_A \equiv n$) の総数は

$$N = \sum_{m=1}^{\infty} m(N_m^C + N_m^R) \quad (8.93)$$

で与えられる。溶媒は低分子 ($n_B \equiv 1$) とし、 N_0 個存在するとする。溶液の全体積は格子セルの総数で表して $\Omega = N_0 + nN$ となる。 m 量体の鎖と環の体積分率は

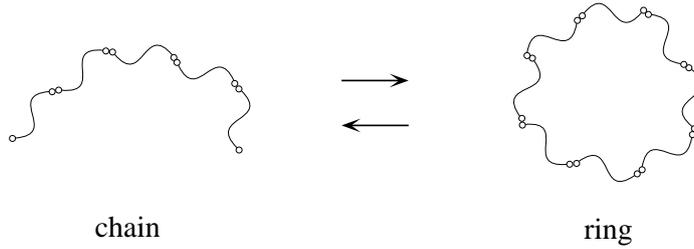


図 8.11 環形成．両末端会合性分子の対結合では直鎖状会合体と環状会合体が平衡状態になる．

$\phi_m^C = nmN_m^C/\Omega$, $\phi_m^R = nmN_m^R/\Omega$, 溶媒のそれは $\phi_0 \equiv N_0/\Omega = \nu_0$ となる．高分子全体の体積分率は

$$\phi = \sum_{m=1}^{\infty} (\phi_m^C + \phi_m^R) = 1 - \phi_0 \quad (8.94)$$

で与えられる．また，高分子のうち環状になっているものの重量分率は

$$\rho_w \equiv \sum_{m=1}^{\infty} \phi_m^R / \phi \quad (8.95)$$

である．

溶液の自由エネルギーは一般論にしたがって

$$\begin{aligned} \beta\Delta F = N_0 \ln \phi_0 + \sum_{m \geq 1} \{ N_m^C \ln \phi_m^C + N_m^R \ln \phi_m^R \} + \Omega \chi \phi (1 - \phi) \\ + \sum_{m \geq 1} \{ \Delta_m^C N_m^C + \Delta_m^R N_m^R \} \end{aligned} \quad (8.96)$$

で与えられる．ここで Δ_m^C および Δ_m^R は基準状態にある一次高分子を m 個結合させてそれぞれ鎖および環を形成するのに必要な自由エネルギーで

$$\Delta_m^C \equiv \beta(\mu_m^{C0} - m\mu_1^0) \quad (8.97a)$$

$$\Delta_m^R \equiv \beta(\mu_m^{R0} - m\mu_1^0) \quad (8.97b)$$

で定義されている．前節と同様にこれらを分子の組み合わせの方法の数から生じるエントロピー，コンホメーションの制限によるエントロピーの変化分，および結合の自由エネルギーの3つの部分に分離して考える．

まず鎖について考える．組み合わせの数は m 個の対称な分子を一行に結合する方法の数であるから 2^m 通りあるが，生成する分子も対称であるので両端を区別することができない．結局対称数2で割って 2^{m-1} 通りとなる．コンホメーションの制限によるエントロピーは解配向のエントロピーの式を用いて前節と同様に差 $\Delta S_{\text{conf}} = S_{\text{dis}}(mn) - mS_{\text{dis}}(n)$ で求まる．対結合の結合自由エネルギーはひとつのボンド当たり Δf_0 とする．以上の結果をまとめると反応定数は

$$K_m^C = 2^{m-1} m \left[\frac{\sigma_c(z-1)^2}{nz} \right]^{m-1} (e^{-\beta\Delta f_0})^{m-1} \equiv m \left(\frac{2\lambda}{n} \right)^{m-1} \quad (8.98)$$

となる．ここで $\lambda \equiv [\sigma_c(z-1)^2/z]e^{-\beta\Delta f_0}$ は会合定数， $\sigma_c (= 2)$ は鎖状分子の対称数である．会合定数を用いると鎖の体積分率は

$$\frac{2\lambda}{n}\phi_m^C = mx^m \quad (8.99)$$

で与えられる．ここで $x \equiv (2\lambda/n)\phi_1^C$ は未反応で残っている鎖状一次分子上の会合基の濃度である．これに対して環形成の反応定数は鎖の両末端を閉じて環状にしなければならない分だけ余分な因子がかかる． m 量体の鎖の末端が一致する確率は，ガウス鎖を仮定すると，全分子量 mn に対して $(mn)^{-3/2}$ に比例する．環は m 個の結合点のうちどの結合点を最後に閉じてもよいので対称数は $\sigma_R = m$ である．また，両末端が結合する時に自由エネルギー Δf_0 が鎖に比べて1つ余分に必要である．以上をまとめると反応定数は

$$K_m^R = K_m^C \cdot \frac{B}{m^{5/2}} \quad (8.100)$$

となることがわかる． $B = B_0 \exp(-\beta\Delta f_0)$ は温度にのみ依存する定数である．これから環の体積分率は

$$\frac{2\lambda}{n}\phi_m^R = m \cdot \frac{B}{m^{5/2}}x^m \quad (8.101)$$

となる．

鎖と環のそれぞれの体積分率が得られたので両者の和をとり，すべての m についての和をとると高分子の全体積分率は

$$\begin{aligned} \frac{2\lambda}{n}\phi &= \frac{2\lambda}{n}(\phi^C + \phi^R) = \sum_{m \geq 1} mx^m + B \sum_{m \geq 1} \frac{x^m}{m^{3/2}} \\ &= \frac{x}{(1-x)^2} + B\Phi(x: 3/2) \end{aligned} \quad (8.102)$$

となることがわかる．ここで関数 $\Phi(x: \alpha)$ は無限級数

$$\Phi(x: \alpha) \equiv \sum_{m \geq 1} \frac{x^m}{m^\alpha} \quad (8.103)$$

で定義された関数で，収束半径が $x = 1$ の単調増加関数である．特に $\alpha = 3/2, 5/2$ の場合は理想ボーズ・アインシュタイン気体のボーズ凝縮現象の解析に必要な関数であるので，トルスデル (C. Truesdel) によって詳細にその性質が調べられた (1945)．それで一連の関数 (8.103) はトルスデルの関数と呼ばれている．同様にして溶液中の (溶媒分子数を含めた) クラスターの総数は

$$\begin{aligned} \lambda\nu^S &= \lambda(1-\phi) + \sum_{m \geq 1} x^m + B \sum_{m \geq 1} \frac{x^m}{m^{5/2}} \\ &= \lambda(1-\phi) + \frac{x}{1-x} + B\Phi(x: 5/2) \end{aligned} \quad (8.104)$$

で与えられる．式 (8.102) を x について解いてこの結果に代入すると，溶媒および高分子の化学ポテンシャルが濃度と温度の関数として得られることになる．

また，反応度 α も同様な計算によって得られるので，以上の結果を官能基の濃度 $\psi \equiv 2\phi/n$ を使ってまとめると

$$\lambda\psi = \frac{x}{(1-x)^2} + B\Phi(x:3/2) \quad (8.105a)$$

$$\rho_w = \frac{B}{\lambda\psi}\Phi(x:3/2) \quad (8.105b)$$

$$\lambda\psi\alpha = \frac{x^2}{(1-x)^2} + B\Phi(x:3/2) \quad (8.105c)$$

となる．反応度 α は $\alpha = x + (1-x)\rho_w$ と表せる．これらの基本的な関係式をもとにしてヤコブソンとストックメイヤーは鎖と環の割合を温度・濃度の相平面上で表した (1950)．特に定数 B がある値以上の時には一定濃度以下で 100% 環が生成されるという興味深い現象がみられることを指摘した．この現象は理想ボーズ気体におけるボーズ・アインシュタイン凝縮に対応している．古典統計力学においてもこのような凝縮現象が出現するのは高分子の形成するループのエントロピーの効果に起因していて大変興味深い．

[問題 1] 鎖と環について数平均および重量平均の重合度を求めよ．

解)

$$P^C \equiv \frac{\phi^C}{\nu^C} = \frac{1}{1-x}$$

$$P^R \equiv \frac{\phi^R}{\nu^R} = \frac{\Phi(x:3/2)}{\Phi(x:5/2)}$$

$$P_w^C = \frac{1+x}{1-x}$$

$$P_w^R = \frac{\Phi(x:1/2)}{\Phi(x:3/2)}$$

P^C, P_w^C, P_w^R は $x=1$ で発散することに注意しよう．これは鎖や環の平均分子量がこの点で無限大になることを示唆している．このように温度・濃度の変化により無限に長い鎖状分子が生成される現象を熱重合といい，相図上でこの境界を表す線のことを熱重合線と呼ぶ．よく知られた熱重合の例としてはゴム状イオウがある．イオウは 160°C まで熱すると，黄色のさらさらした液体が茶色に変化すると同時に粘性の大きい液体に変わる．これは低分子のイオウ（環状 S_8 ）が環の開裂にともなって次々と鎖状に結合して高分子に重合されたからである．転移点では無限長の鎖状イオウが生成しているものと考えられる．

[問題 2] A 鎖，B 鎖が両末端会合基で交互に $A \cdot B \cdot A \cdot B \cdots$ のように会合する場合のブレンドの相分離現象を調べよ．鎖が無限に長くなる条件（平衡重合線）はどのように表せるか．ただし，環状分子の形成は無視してよいものとする．

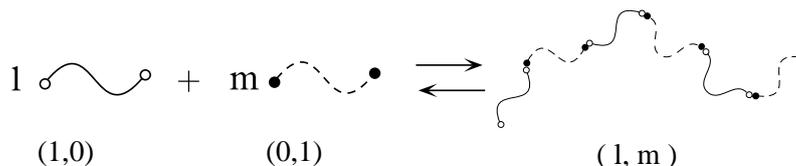


図 8.12 A 鎖と B 鎖が交互に結合した線状会合体 .

8.3.8 ミセル形成

この節では片末端に会合基をもつ高分子や、ジブロック共重合体が溶媒中で形成する高分子ミセルについて調べよう .

たとえば、水溶性の高分子の片末端に短いアルキル鎖などの疎水性会合基（セグメント）をつけると、会合基の長さや溶媒分子との相互作用の違いにより球状、ひも状、平板状などの様々な形態のミセルを形成することが知られている（図 8.13）. 形態の多様性は疎水性セグメントの凝集エネルギー、パッキング様式、親水鎖部分の柔軟性などが物質により異なることによる . また、同一物質でも濃度の増加とともに、たとえば球状ミセルから棒状ミセルに形態が変化する現象（ミセルの形態転移）が観測される場合もある . 本節では、このような複雑な高分子ミセルに対して会合高分子溶液論の立場から統一的な記述を試みる .

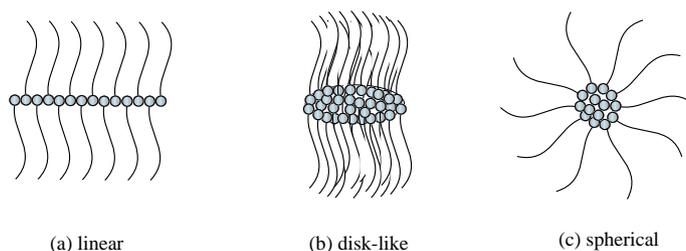


図 8.13 疎水性頭部（丸印）と親水性尾部（波線）を持つ高分子のミセル形成（a）線状ミセル（b）円板状ミセル（c）球状ミセル

重合度が n の会合高分子が N 個溶媒中に存在するようなモデル溶液を考える . 与えられた温度で m 量体が N_m 個形成されているとすると、自由エネルギーは

$$\beta\Delta F = \sum_{m \geq 1} N_m \ln \phi_m + N_0 \ln \phi_0 + \Omega\chi\phi(1-\phi) + \sum_{m \geq 1} \Delta_m N_m \quad (8.106)$$

となる . これから化学ポテンシャルは m 量体、溶媒分子に対してそれぞれ

$$\beta\Delta\mu_m = 1 + \Delta_m + \ln \phi_m - nm\nu^S + \chi nm(1-\phi)^2 \quad (8.107a)$$

$$\beta\Delta\mu_0 = 1 + \ln(1-\phi) - \nu^S + \chi\phi^2 \quad (8.107b)$$

となる．多重平衡条件 $\Delta\mu_m = m\Delta\mu_1$ より m 量体の体積分率 ϕ_m は

$$\phi_m = K_m \phi_1^m \tag{8.108}$$

で与えられる．ここで $K_m = e^{m-1-\Delta_m}$ は平衡定数である．

すべての会合数 m についての和は高分子の与えられた濃度 ϕ に一致するはずであるから，級数

$$\phi = \sum_{m=1}^{\infty} K_m \phi_1^m \tag{8.109}$$

を調べるにより，ミセル形成の様子がわかるはずである．この級数は係数がすべて正の無限べき級数であるから， ϕ_1 すなわち会合しないで孤立して残っている高分子の濃度の関数とみなした時には，単調増加関数で収束半径がある値 ϕ_1^* で与えられるはずである．級数論によれば，この収束半径の逆数は

$$1/\phi_1^* = \lim_{m \rightarrow \infty} (K_m)^{1/m} = \lim_{m \rightarrow \infty} \exp(1 - \delta_m - 1/m) \tag{8.110}$$

で与えられる（コーシーの定理）．ここで $\delta_m \equiv \Delta_m/m$ は m 量体中の 1 高分子当たりの結合自由エネルギーである．そこで，会合数 m に対して $\delta_m + 1/m - 1$ をプロットすれば， $m \rightarrow \infty$ の漸近値から級数（8.109）の収束半径が判明することになる．

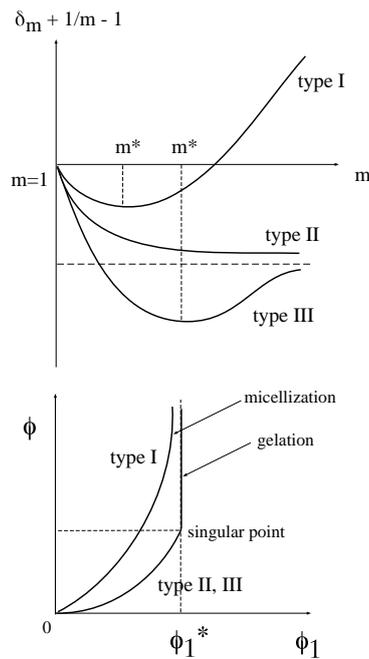


図 8.14 会合自由エネルギーと級数の収束発散の判定

図 8.14 は会合数に対して結合自由エネルギーをプロットしたものである．会合が生じるためにはある会合数の領域で負の値になることが必要であるが，大きな m に対しては，再び増加する場合と，負の一定値に近づく場合とが考えられる．前者ではある会合数 m^*

で最小値をとることになるので有限サイズのみセルが形成される(タイプ I). 後者は無限に長い棒状のみセルが形成されたりゲル化が起こったりする場合に対応する(タイプ II, III). この場合でも極小値を与える m^* が存在するならば, ある濃度領域で有限サイズののみセルと無限大の会合体が共存する現象がみられる. いずれの場合も m^* は条件

$$\frac{\partial \delta_m}{\partial m} - \frac{1}{m^2} = 0 \quad (8.111)$$

によって見出される.

のみセル形成とゲル化との定性的な相違は全濃度 ϕ を孤立分子の濃度 ϕ_1 に対してプロットすればわかり易い. この曲線は,のみセル形成の場合は収束半径 ϕ_1^* のところで連続的に無限大になるが,ゲル化の場合には ϕ_1^* のところで有限値をとり,この値以上では無限大となるので折れ曲がった線となる. 折れ線は微分係数が不連続となるので,ゲル化の場合には自由エネルギーを何度か濃度で微分した量の不連続になる,すなわち転移が熱力学的な意味での相転移になることを示唆している. 一方,のみセル形成の場合は,ある濃度で急激にのみセルの数が増えるが,会合体が有限サイズに留まる限り基本的には連続変化であり,熱力学的相転移ではあり得ないのである. これは,各のみセルに属する分子数が巨視的ではない有限の数だから,熱力学的な量に不連続性を与える原因にはなり得ないからである.

臨界のみセル濃度 (cmc) 級数 (8.109) を反転して ϕ_1 を ϕ で表すと,収束半径内で $\phi_1 = \phi_1(\phi)$ が一意的に求まる. そこで,まず,与えられた濃度 ϕ すなわち濃度 ϕ_1 に対して ϕ_m を最大にする m を求めよう. これは最も多数存在するのみセルの会合数を与える. 関係式 (8.108) を対数微分して

$$\frac{\partial \Delta_m}{\partial m} = 1 + \ln \phi_1 \quad (8.112)$$

を得る. この方程式の解 m^* に対応する濃度 ϕ_{m^*} が最大のクラスター濃度になるが,体積分率で表しているのでこの値は1よりも小さくなければならない. そこで ϕ_{m^*} が1に近づく濃度を考え,これを臨界のみセル濃度 (cmc) と解釈すると

$$(\phi_1)_{\text{cmc}} = (K_{m^*})^{-1/m^*} \quad (8.113)$$

となる. これは前節で求めた δ_m に対する最大結合自由エネルギーの条件 (8.111) に一致する. すなわち,のみセルへの分子1個当たりの結合自由エネルギーが最大になるような会合数 m^* は,cmc において最大の濃度を有するクラスターのサイズを与えることがわかった.

集合体の幾何学的形状とのみセル分布 分子が一次的に会合する場合には,両端の分子を除いて両側で結合しているので結合ボンドは $m - 1$ 個ある(図 8.13 (a)). ボンド1個当たりの自由エネルギーを $-\alpha k_B T$ とすると内部自由エネルギーは

$$\mu_m^0 = -(m - 1)\alpha k_B T \quad (8.114)$$

となり, $\Delta_m \equiv \beta(\mu_m^0 - m\mu_1^0) = -\alpha(m-1)$ すなわち

$$\delta_m + \frac{1}{m} - 1 = -(1+\alpha) + \frac{\alpha}{m^p} + \frac{1}{m} \quad (p=1) \quad (8.115)$$

が得られる. これは m について単調に減少する関数で $m \rightarrow \infty$ の極限で値 $-(1+\alpha)$ に漸近するタイプ II の例になっている.

分子が円板状に会合する場合には, 会合数 m と円板の面積 πR^2 とは比例する. 円板の内部にある分子は最近接分子すべてから力を受けているが, 円周に沿ったところに配置している分子(表面分子)には片側からの結合が存在しないので, δ_m に換算すると上式(8.115)で $p=1/2$ と置けばよいことがわかる.

同様に, 分子が球状に会合する場合には, 内部の分子数は体積 $3\pi R^3/4$ に比例し, 表面にある分子数は表面積 $4\pi R^2$ に比例するので, δ_m は式(8.115)で $p=1/3$ と置けばよい. 結合エネルギー α は表面自由エネルギー γ を用いて表すと

$$\alpha = 4\pi\gamma a^2/k_B T \quad (8.116)$$

と書ける. ここで a は会合基 1 個のサイズを表す. 以上の例はすべて結合自由エネルギーを最小にする会合数が無限大 ($m^* = \infty$) の場合に当たるので cmc は

$$(\phi_1)_{\text{cmc}} = e^{-(1+\alpha)} \quad (8.117)$$

となる. 濃度が cmc 以上では ϕ_1 はほぼこの値に固定されるので, $\phi_m \simeq \exp[-(1+\alpha m^{1-p})]$, すなわち凝集体の形状に応じて

$$\phi_m \simeq \begin{cases} e^{-\alpha} & (p=1) \\ e^{-\alpha m^{1/2}} \ll 1 & (p=1/2) \\ e^{-\alpha m^{2/3}} \ll 1 & (p=1/3) \end{cases} \quad (8.118)$$

となる. 1次元会合ではほぼ m によらずに一定値となるので, 大きな会合体領域までそれが広がった多分散の分布になる. 2次元以上の会合体では会合数とともに急激に減少するような分布となる. 後者では無限大の会合体が容易に出現する.

次に, 有限サイズの安定なミセルが形成される場合を考察しよう. 1分子当たりの自由エネルギーが有限の m で最小になる(タイプ I のような形になる)はずだから, その最小値を与える m^* のまわりで展開すると

$$1 - \delta_m - \frac{1}{m} \cong a - b(m - m^*)^2 + \dots \quad (8.119)$$

(a, b は正の定数) のようになる. m 量体の体積分率は

$$\phi_m = e^{-mb(\Delta m)^2} (e^a \phi_1)^m \quad (8.120)$$

となるので, cmc は条件

$$(\phi_1)_{\text{cmc}} = e^{-a} \quad (8.121)$$

で与えられる．会合数 m^* の近傍では

$$\phi_m \cong e^{-m^*b(\Delta m)^2} \quad (8.122)$$

となり，ミセルの分布関数は平均値が m^* ，分散が $1/\sqrt{2m^*b}$ のガウス分布となることがわかる．図 8.15 にこの様子を示す．

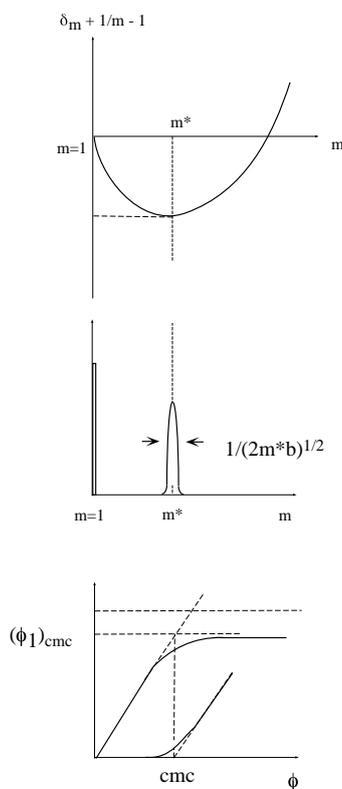


図 8.15 ミセルの会合数分布．自由エネルギーの極小値に対応する会合数のミセルが最も多く出現し，分布の幅は極小値付近の曲率に依存する．

高分子ミセル 以上の考えを両親媒性ジブロック高分子共重合体 *A-block-B* のミセル形成に適用してみる．*A* を親水性ブロック，*B* を疎水性ブロックと考える．反応定数に表れるクラスター形成の自由エネルギーを 2 つの部分に分けて

$$\Delta_m = \Delta_m^{\text{bond}} + \Delta_m^{\text{conf}} \quad (8.123)$$

のように記そう．第 1 項は結合自由エネルギーの部分で $\Delta_m^{\text{bond}} = \beta(m - 1)\Delta f_0$ ($\Delta f_0 < 0$)，第 2 項はコンホメーションによるエントロピー変化で $\Delta_m^{\text{conf}} = \{S_{\text{dis}}(m) - mS_{\text{dis}}(1)\}/k_B$ である．ミセルの形態から，組み合わせのエントロピーの効果は考えなくてよい．反応定数は

$$K_m = m\gamma_m(\lambda(T)/n)^{m-1} \quad (8.124)$$

の形をとる．ここで，

$$\lambda(T) = [\sigma(z-1)^2/z] e^{-\beta\Delta f_0} \quad (8.125)$$

は会合定数である．結合自由エネルギー Δf_0 は，ジブロック共重合体の疎水性ブロックがミセルに会合するときを得る自由エネルギーであるから，B ブロックの長さや，溶媒との相互作用パラメータ χ_{BS} に依存する．また，ミセルは有限サイズの会合体なので，そのコアと溶媒との接触する界面には Δf_0 の項で表せない界面自由エネルギーの寄与があるものと考えられる．これらは Δ_m^{bond} に $m^{2/3}$ に比例する付加項で取り込むことができるが，反応定数の形になおして係数 γ_m の中に含めることとした．これから高分子の体積分率は

$$\frac{\lambda}{n}\phi = \sum_{m \geq 1} m\gamma_m x^m \equiv xu(x) \quad (8.126)$$

ミセルの数濃度は

$$\lambda\nu = \sum_{m \geq 1} \gamma_m x^m \equiv xU(x) \quad (8.127)$$

となる．ここで x は孤立している分子の数濃度 $x \equiv \lambda\phi_1/n$ である．これは未会合の B ブロック鎖の数濃度に等しい．新しく導入された関数 $u(x)$ ， $U(x)$ は

$$u(x) \equiv \sum_{m \geq 1} m\gamma_m x^{m-1} \quad (8.128a)$$

$$U(x) \equiv \frac{1}{x} \int_0^x u(x) dx = \sum_{m \geq 1} \gamma_m x^{m-1} \quad (8.128b)$$

で定義されている．式 (8.126) を x について解き，式 (8.127) に代入すると， ν が高分子の体積分率 ϕ で表される．これらの関係式は，不完全気体に対する Ursell-Mayer のクラスター展開における分子密度と圧力の式に対応している．化学ポテンシャルはそれぞれの成分につき

$$\frac{\beta\Delta\mu_1}{n} = \frac{1 + \ln x}{n} - \nu^S + \chi(1 - \phi)^2 \quad (8.129a)$$

$$\beta\Delta\mu_0 = 1 + \ln(1 - \phi) - \nu^S + \chi\phi^2 \quad (8.129b)$$

で与えられる．この場合，全クラスターの数 ν^S は溶媒分子数も含めて $\nu^S = 1 - \phi + \nu$ である．溶媒の化学ポテンシャル $\Delta\mu_0$ より浸透圧 π を求めることができる．ミセルの数平均会合数は

$$\langle m \rangle_n = \frac{u(x)}{U(x)} \quad (8.130)$$

重量平均会合数は

$$\langle m \rangle_w = 1 + x \frac{u'(x)}{u(x)} \quad (8.131)$$

で与えられる．

特に一次元的会合の場合には表面自由エネルギーを無視できるので、すべての会合数について $\gamma_m = 1$ としてよい。関数 $u(x)$ は $u(x) = 1/(1-x)^2$ となるので、 x を高分子濃度 $\lambda\psi$ (会合定数 λ でスケールされた会合基の数濃度 $\psi = \phi/n$) で表すと

$$x = \frac{1}{2\lambda\psi} \left\{ 1 + 2\lambda\psi - \sqrt{1 + 4\lambda\psi} \right\} \quad (8.132)$$

となる。非会合分子の数濃度 x が全体の分子濃度 $\lambda\psi$ の関数として急激に飽和する(一定値に漸近する)点が cmc と考えられるので、 $\lambda\psi \simeq 1$ すなわち

$$\frac{\lambda}{n} \phi_{\text{cmc}} \simeq 1 \quad (8.133)$$

の条件で cmc が決まることがわかる。高濃度では $\lambda\psi \gg 1$ とすると近似的に $x \simeq 1 - 1/\sqrt{\lambda\psi}$ となるので、ミセルの分布は

$$\frac{\lambda}{n} \phi_m \simeq m \left(1 - \frac{1}{\sqrt{\lambda\psi}} \right)^m \quad (8.134)$$

となる。したがって、体積分率を最大にする m は

$$m^* = \sqrt{\lambda\psi} = \sqrt{\frac{\phi}{\phi_{\text{cmc}}}} \quad (8.135)$$

平均会合数 $\langle m \rangle_n$ は

$$\langle m \rangle_n = \sqrt{1 + 4\lambda\psi} \quad (8.136)$$

となる。これは近似的には $\phi < \phi_{\text{cmc}}$ では 1, $\phi > \phi_{\text{cmc}}$ では $2\sqrt{\phi/\phi_{\text{cmc}}}$ と考えてよい。このように濃度とともに会合数が濃度の平方根に比例して大きくなるのがわかる。