

物理架橋ゲルの相転移モデル

Theoretical Models of Physically Cross-Linked Gels

田中文彦 Fumihiko Tanaka*

2014年4月16日

目次

1	はじめに	2
2	粘着性剛体球系のパーコレーションモデル	2
2.1	Hill の連結確率	3
2.2	AHS モデルの熱物性とパーコレーション	4
3	格子モデルによる物理ゲルの取り扱い	5
3.1	イジングモデルのパーコレーション	5
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	6
4	会合高分子溶液モデル	7
4.1	ゲル化する溶液の理論	7
4.2	ポストゲル領域	10
5	まとめ	11

* 理論高分子科学研究所 Institute of Theoretical Polymer Science

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、構成要素の分子運動により結合が切れず、架橋寿命は実質的に無限大で、生成した架橋は保存される（**架橋数の保存則**）。共有結合は対結合であるので架橋構造そのものは単純であるが、反応の進行に伴って生成する架橋点の空間配置が一様で無くなるために、一般には不均一ゲルが生成される。化学架橋ゲルのトポロジカルな3次元構造（架橋点相互の連結構造のこと）は、ゲルが生成した時点のまま不変に保たれる。

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 τ 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。物理ゲルの架橋構造は複雑で、点というよりはある空間領域に拡がった架橋領域が形成される場合が多い。温度変化にともなうヒステリシス現象や、溶媒を徐々にはき出すシネレシス現象などが見られ、経時変化も複雑である。

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物性や相転移（ゾル-ゲル転移と相分離）を導出する理論で、後者は非平衡流動状態の粘弾性的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転移物性や相図を導出する熱統計理論について説明する。

2 粘着性剛体球系のパーコレーションモデル

物理架橋の中でも水素結合は共有結合に似たボンド形成の性質があるので、架橋が生じているかどうかは結合が存在するかどうかで判定ができる。しかし、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、分子が互いに近距離に接近していても、架橋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。

そこで、まずもっとも簡単な系として、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よう。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おり、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。相互作用の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**現象が現れる。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が共存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られる。以上が物理架橋ゲルに関するパーコレーションモデルの考え方である。

このような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 [1] が、その後コロイド系物理ゲルのモデルとして以下に述べるような発展をした。

2.1 Hill の連結確率

共有結合でない粒子間力によるパーコレーションを考える場合にまず問題になるのは、粒子が連結(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[2] は2粒子の相対運動に関する分配関数

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

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, すなわち束縛状態の条件

$$\frac{1}{2\mu} \left(p_r^2 + \frac{p_\theta^2}{r^2} + \frac{p_\phi^2}{r^2 \sin^2 \theta} \right) + u(r) < 0 \quad (2)$$

を満たす領域が連結領域(架橋領域)であると考え、式(1)における運動量の積分を、この条件を満たす領域と満たさない領域に分離し、

$$Q_2 = \int_0^\infty 4\pi r^2 dr \left[F(r) e^{-\beta u(r)} + (1 - F(r)) e^{-\beta u(r)} \right] \quad (3)$$

のように2項に分離した(図1(a)). ここで関数 $F(r)$ は

$$F(r) \equiv \frac{1}{\pi^{3/2}} \int_{\text{region}(2)} e^{-(P_r^2 + P_\theta^2 + P_\phi^2)} dP_r dP_\theta dP_\phi = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{-\beta u(r)} e^{-y} y^{1/2} dy \quad (4)$$

で定義されていて、2粒子が相対距離 r において束縛状態にある**連結確率**を表す。($F(r)$ は $u(r) > 0$ である斥力領域では0と定義されている.) 式(3)の結果は、形式的にボルツマン因子が連結と非連結の2項に分離され

$$e^{-\beta u(r)} = e^{-\beta u^\ddagger(r)} + e^{-\beta u^*(r)} \quad (5)$$

となったものと考えることができる。ここで、 $e^{-\beta u^\ddagger(r)} \equiv F(r) e^{-\beta u(r)}$, $e^{-\beta u^*(r)} \equiv (1 - F(r)) e^{-\beta u(r)}$ である。

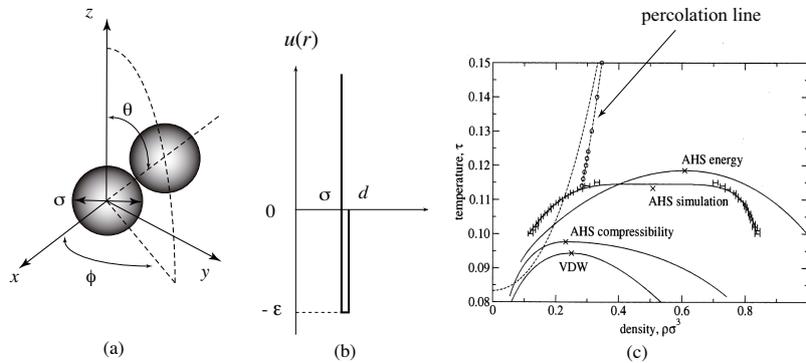


図1 粘着性剛体球系(AHS)の(a)(b)相互作用ポテンシャルと(c)ユニバーサル相図. 2相分離とパーコレーション転移が共存する. 点線はHNC理論[5]. 種々の近似法による相分離線(実線)と、分子シミュレーションによる相分離・パーコレーション線(o H記号).

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、この連結確率を用いると

$$\bar{z} = \rho \int_0^{\infty} 4\pi r^2 F(r) g(r) dr \quad (6)$$

で与えられる。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 [3] は、このような系に Mayer のクラスター展開法を適用し、 $u^\ddagger(r)$ で結合したクラスター (**実クラスター**とよばれる) の中の樹木型のみを拾って級数和をとることで、物理架橋ゲルに関する分子量分布を求め、その結果が化学架橋ゲルに対するストックメイヤー分布 [4] に一致することを示した。すなわち、近距離強引力の粒子間相互作用に対しても、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、同時に圧力の計算から気液転移が存在することも示したのである。

2.2 AHS モデルの熱物性とパーコレーション

AHS 系の**熱物性問題**については、R.J.Baxter が Percus-Yevick を用いて圧力の計算を行い [1]、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 $A_2/A_2^{\text{HS}} \equiv 1 - 1/4\tau$ 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

$$\frac{p}{\rho k_B T} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \mu(1 + \eta/2) + \mu^3/36\eta}{(1 - \eta^3)} \quad (7)$$

となる。ここで $\mu \equiv \lambda_B \eta(1 - \eta)$ であり、 λ_B 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、2次方程式

$$\frac{\eta}{12} \lambda^2 - \left(\frac{\eta}{1 - \eta} + \tau \right) \lambda + \frac{1 + \eta/2}{(1 - \eta)^2} = 0 \quad (8)$$

の解である。この圧力は、圧縮率が常に正値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る。

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 の連結定義を用いて**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、 $e^{-\beta u^\ddagger(r)} = F_0 e^{-\beta u(r)}$ 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 を求めた結果

$$P_w = 1/(1 - \lambda_B \eta)^2 \quad (9)$$

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。(λ_B は上記 (8) の解。) この結果は相図上では

$$\tau = \frac{19\eta^2 - 2\eta + 1}{12(1 - \eta)^2} \quad (10)$$

となる (図 1(c) の点線)。

式 (10) の近似は、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、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が、上記の結果では高温極限で転移点が $\eta = 1$ となるので、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 H 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共存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、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

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

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 とすると、このような格子気体の大分配関数は

$$\Xi(K, L) = \sum_{\{\pi\}} \exp \left(K \sum_{\langle i,j \rangle} \pi_i \pi_j + L \sum_i \pi_i \right) \quad (12)$$

である。ここで、 $K \equiv \beta\epsilon, L \equiv \beta\mu$ である。さらに $\pi_i \equiv (1 + \sigma_i)/2$ で定義されるイジング変数 ($\sigma_i = \pm 1$) を導入すると、大分配関数は

$$\Xi(K, L) = \exp \left[\frac{\Omega}{2} \left(\frac{z}{4} K + L \right) \right] Z(J, H) \quad (13)$$

のように、イジングモデルの分配関数

$$Z(J, H) \equiv \sum_{\{\sigma\}} \exp \left(J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j + H \sum_i \sigma_i \right) \quad (14)$$

を用いて表される。 J, H と K, L とは $J = K/4 = \beta\epsilon/4, H = (zK/2 + L)/2$ の 1 対 1 関係がある。 (z は最近接格子数。) 従って、系の圧力 (溶液の場合は浸透圧) は

$$\beta p a^3 = \frac{1}{\Omega} \ln \Xi = \frac{z}{8} K + H - \mathcal{F}_1(J, H) \quad (15)$$

となり (a は格子定数)、イジングモデルの自由エネルギー $\mathcal{F}_1(J, H)$ により表すことができるので、多くの既知の知見により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）上では厳密解が得られていて、気体の圧力が

$$\beta p a^3 = -\ln(1-\phi) + \frac{f}{2} \ln \left\{ \frac{1 + 2(e^K - 1)(1-\phi) + \sqrt{1 + 4(e^K - 1)\phi(1-\phi)}}{2(e^K - 1)} \right\} \quad (16)$$

となる。この圧力は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の考え方により、ベータ格子上的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

$$\alpha = \frac{1 + 2(e^K - 1)\phi - \sqrt{1 + 4(e^K - 1)\phi(1-\phi)}}{2(e^K - 1)\phi} \quad (17)$$

の結果を得た。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ストックマイヤー分布 [4] 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、実際の物理ゲルで観測されている温度転移を説明できないのである。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ばよい。この考え方は、ファンデルワールス力やクーロン力に加えて水素結合の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[10] らは、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)** を導入し、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 (11) に、ボンドのエネルギー $-E$ を表すハミルトニアン

$$\mathcal{H}_b = -E \sum_{\langle i,j \rangle} \tau_{i,j} \pi_i \pi_j \quad (18)$$

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 $p(\tau) = \rho_u(1-\tau) + \rho_b\tau$ をもつものと仮定する (図 2(a) 参照)。 ρ_u は非結合確率で Hill の $1 - F(r)$ に対応する。このようなボンド形成のあるイジングモデル SBP をベータ格子上で解き、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 (17) 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

$$\alpha' = p_B \alpha \quad (19)$$

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たが、物理ゲルの理論までには至らなかった。APS では溶液中にバックグラウンドとして存在する相互作用を χ -パラメータを用いて表し、これに加えて結合ボンドの強度を表す会合定数 $\lambda(T)$ を用いて、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

$$\beta \Delta F = \sum_{l \geq 1} N_l \ln \phi_l + N_0 \ln \phi_0 + \chi(T) \phi (1 - \phi) \Omega + \sum_{l \geq 1} \Delta_l N_l + \delta(\phi) N^G \quad (20)$$

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、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

$$\Delta_l \equiv \beta(\mu_m^\circ - m\mu_1^\circ) \quad (21)$$

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 $\delta(\phi)$ は濃度 ϕ の関数になる。 $\delta(\phi)$ 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数であるが、後ほど自由エネルギー (20) 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 (20) を N_l , N_0 で微分して, 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 量体の体積分率は

$$\phi_l = K_l \phi_1^l \quad (22)$$

となるのがわかる. ここで平衡定数 K_l は, クラスターの形成自由エネルギー Δ_l を用いて $K_l = e^{l-1-\Delta_l}$ のように表される. 式 (22) の両辺を l -量体の分子量 nl で割ると, 数濃度は

$$\nu_l = b_l \phi_1^l \quad (23)$$

となる. 係数 b_l は $b_l \equiv K_l/nl$ 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 $\delta(\phi) = 1 + \ln \phi_1$ が得られる. すなわち, ゲルに結合した高分子 1 個当りの結合エネルギー $\delta(\phi)$ 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.

式 (23) 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

$$\frac{\phi}{n}(1-w) = \sum_{l \geq 1} l b_l z^l \quad (24)$$

会合体の総数 $\nu \equiv \sum \nu_l$ は

$$\nu = \sum_{l \geq 1} b_l z^l \quad (25)$$

となる.

これらの結果は, メイヤーの不完全気体の凝縮理論においてクラスター積分を平衡定数 b_l に読み替えることにより, 分子体積 v , ならびに圧力 p の間の関係式に対応している. 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. 一方, 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 (??) 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 (20) に代入すれば問題の解が得られる.

ゲル化反応古典論の適用 クラスター形成の自由エネルギー Δ_l は, 高分子を連結してクラスターをつくる組み合わせの数, 架橋体のコンホメーションによるエントロピー変化, 各架橋部の結合による自由エネルギーの 3 者で決まるので, これらを詳細に解析することにより b_l は

$$b_l = f \omega_l \left(\frac{f\lambda}{n} \right)^{l-1} \quad (26)$$

となることが示される [12]. ここで, 組み合わせ数を厳密に求めるためクラスターは樹木型のみに限り, 内部ループの効果を無視した.

$$\omega_l \equiv \frac{(fl-l)!}{l!(fl-2l+2)!} \quad (27)$$

はストックメイヤーの組合わせ因子, λ は温度にのみ依存する**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. 溶液中の l 量体の数密度は変数 $x \equiv f\lambda/nz = f\lambda\nu_l$ を用いると

$$\lambda\nu_l = \omega_l x^l \quad (28)$$

のような簡単な形で与えられることがわかる.

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. スtockメイヤー分布のモーメントは会合基の反応度 α を導入すると, 具体的に計算することができる. まず, 変数 α を

$$x \equiv \alpha(1 - \alpha)^{f-2} \quad (29)$$

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

$$\langle l \rangle_n = \frac{1}{1 - f\alpha/2} \quad (30)$$

重量平均会合数は

$$\langle l \rangle_w = \frac{1 + \alpha}{1 - (f - 1)\alpha} \quad (31)$$

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

$$\frac{\lambda f}{n} \psi^* = \frac{f - 1}{(f - 2)^2} \quad (32)$$

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

プリゲル領域 プリゲル領域では式 (24) において $w = 0$ となるので, 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

$$\frac{f\lambda}{n} \phi = \frac{\alpha}{(1 - \alpha)^2} \quad (33)$$

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

$$\alpha = \frac{1}{2\lambda\psi} \left\{ 1 + 2\lambda\psi - \sqrt{1 + 4\lambda\psi} \right\} \quad (34)$$

となる. この結果は Odagaki, Coniglio らのイジングモデルの結果 (17) 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 $1/(f - 1)$ を通過することになるので, 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, この反応度を Chiew らの式 (10) 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 が会合定数に対応していることがわかる.

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る。例えば、浸透圧圧縮率の逆数は $K_T^{-1} = \phi^2 \mathcal{F}''(\phi, T)$ の形に整理でき、

$$\mathcal{F}''(\phi, T) \equiv \frac{\kappa(\phi)}{n\phi} + \frac{1}{1-\phi} - 2\chi \quad (35)$$

となる。ここで、 $\kappa(\phi)$ は重量平均 $\langle l \rangle_w$ の逆数で

$$\kappa(\phi) = \frac{1}{\langle l \rangle_w} = \frac{1 - (f-1)\alpha}{1 + \alpha} \quad (36)$$

である。化学ポテンシャルから 2 相平衡条件、圧縮率からスピノダル条件を導くことができる。

4.2 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

$$\alpha = \alpha^S(1-w) + \alpha^G w \quad (37)$$

である。ゾル部分の体積分率は α^S を用いて式 (33) より

$$\lambda\psi^S = \frac{\alpha^S}{(1-\alpha^S)^2} \quad (38)$$

で表されるので、 α を用いた全体の体積分率と異なることに注意する。

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。

ストックメイヤーの取扱い 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

$$\lim_{l \rightarrow \infty} \frac{2(l-1)}{fl} = \frac{2}{f} \quad (39)$$

ゾル部分の反応度は臨界値 $\alpha^S = \alpha^* = 1/(f-1)$ 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ので、1 分子当たりのネットワークへの結合自由エネルギー $\delta(\phi)$ は一定値に留まる。

溶液全体の反応度 α は式 (33)(24) をゲル分率について解くことにより

$$w = \frac{(f-1)\alpha - 1}{1 - 2/f} \quad (40)$$

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 2(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、ストックメイヤーの取扱いでは、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。

フローリの取扱い これに対してフローリの取扱いでは、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 (33) 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、全反応度を用いると $x = \lambda\psi(1 - \alpha)^f$ 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、

$$x = \alpha(1 - \alpha)^{f-2} = \alpha^S(1 - \alpha^S)^{f-2} \quad (41)$$

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式 (38) により定まるので、ゲル分率は

$$w = 1 - \frac{\alpha'(1 - \alpha)^2}{\alpha(1 - \alpha')^2} \quad (42)$$

である (図 2(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 ($\alpha = 1$) に達しないのはストックメイヤーの取扱いと同様である。

また、条件 (37) からゲル中の反応度は

$$\alpha^G = \frac{\alpha S_1(\alpha) - \alpha' S_1(\alpha')}{S_1(\alpha) - S_1(\alpha')} = \frac{\alpha + \alpha' - 2\alpha\alpha'}{1 - \alpha\alpha'} \quad (43)$$

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。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。

以上の溶液論をもとにゾル-ゲル転移線、バイノダル線、スピノダル線に注目して相図を導出しよう。図 2(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。フローリの考え方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。これはストックメイヤーの考え方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、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 重臨界面** (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。

5 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

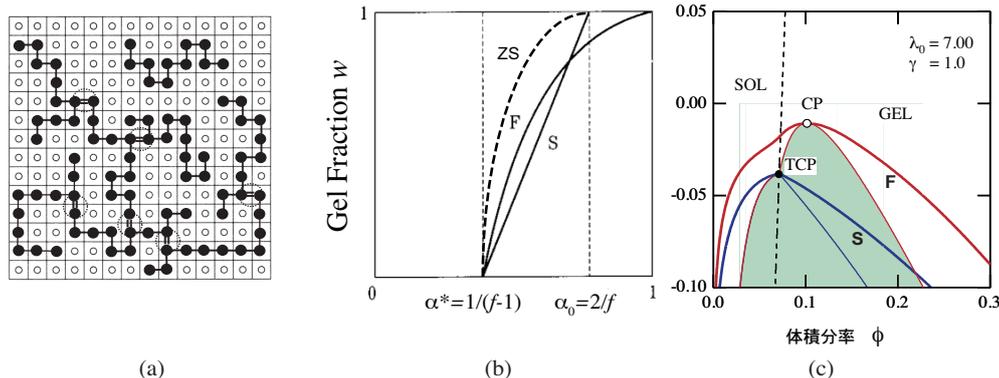


図2 (a) 鎖間のボンド形成 (=印) を導入した高分子溶液のモデル. (b) フローリ (F) とストックメイヤー (S) の取扱いによるゲル分率. (ZS) は Ziff-Stell による. (c) 同様に (F) と (S) による相図の比較.

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、上述の基本理論モデルにそれぞれに特有の新し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、ポストゲル領域の取り扱い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。

参考文献

- [1] Baxter, R. J. *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 2770-2774.
- [2] Hill, T. L. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 617-622.
- [3] Cohen, C.; Gibbs, J. H.; Fleming III, P. D. *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 5511-5516.
- [4] Stockmayer, W. H. *J. Chem. Phys.* **1943**, *11*, 45-55; **1944**, *12*, 125-131.
- [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; **1990**, *23*, 3784; 3790.
- [13] Tanaka, F.; Stockmayer, W. H., *Macromolecules* **1994**, *27*, 3943.
- [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.