

第6章

可逆ゲルの熱力学

6.1 熱可逆性ゲルの溶液理論

ゲル化は会合体が巨視的な3次元ネットワークに成長したものと捉えることができる。前節に展開した溶液理論をゲル化が起こるような体系に適用してみよう。

この節では最も簡単な場合として、高分子 A (重合度 $n_A \equiv n$) 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を考察する。また架橋構造としては、高分子上にある f 個の会合基が対結合する場合を考える。いつものように自由エネルギー

$$\beta\Delta F = \sum_{l \geq 1} N_l \ln \phi_l + N_0 \ln \phi_0 + \chi\phi(1-\phi)\Omega + \sum_{l \geq 1} \Delta_l N_l + \delta(\phi)N^G \quad (6.1)$$

から出発する。非ゲル系との相異は最後の項にある。 N^G はゲルのネットワークを構成する高分子鎖の数で、ポストゲルの領域では巨視変数になるので自由エネルギーに付加項として現れるのである。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 の関数になることに注意しよう。高濃度になるほど網目構造は緊密になるので $\delta(\phi)$ は負の値であるがその絶対値は濃度とともに増加すると予測される。有限会合数 l の会合体および溶媒分子の化学ポテンシャルはそれぞれ

$$\beta\Delta\mu_l = \Delta_l + 1 + \ln \phi_l - nl\nu^S + \chi nl(1-\phi)^2 + nl\delta'(\phi)\nu^G(1-\phi) \quad (6.2a)$$

$$\beta\Delta\mu_0 = 1 + \ln(1-\phi) - \nu^S + \chi\phi^2 - \delta'(\phi)\nu^G\phi \quad (6.2b)$$

で与えられる。ここで、並進運動の自由度をもつクラスターと溶媒分子の総数 ν^S は

$$\nu^S = \sum \nu_l + 1 - \phi \quad (6.3)$$

である。同様にしてゲル中の高分子に対する化学ポテンシャルは

$$\beta\Delta\mu_1^G = \delta - n\nu^S + \chi n(1-\phi)^2 + n\delta'(\phi)\nu^G(1-\phi)$$

となる。

まず，多重平衡の条件 $\Delta\mu_l = l\Delta\mu_1$ より， l 量体の体積分率は

$$\phi_l = K_l \phi_1^l \quad (6.4)$$

となることがわかる．ここで平衡定数は，クラスターの形成自由エネルギー Δ_l を用いて

$$K_l = e^{l-1-\Delta_l} \quad (6.5)$$

のように表される．いつものように Δ_l を3つの部分に分けよう：

$$\Delta_l = \Delta_l^{\text{comb}} + \Delta_l^{\text{conf}} + \Delta_l^{\text{bond}} \quad (6.6)$$

まず，組み合わせの自由エネルギーを求めるため，一次高分子を l 個組み合わせて1個の l 量体を形成する方法の数を考えよう．古典的な樹木近似によると，この数は

$$W_l = \frac{f^l (fl - l)!}{l! (fl - 2l + 2)!} \quad (6.7)$$

で与えられることが知られている．従って組み合わせの多様性によるエントロピー変化は

$$\Delta S_{\text{comb}} = k_B \ln(f^l \omega_l) \quad (6.8)$$

である．ここで

$$\omega_l \equiv \frac{(fl - l)!}{l! (fl - 2l + 2)!} \quad (6.9)$$

はストックメイヤーの組み合わせ因子である．エントロピー変化を用いると $\Delta_l^{\text{comb}} = \Delta S_{\text{comb}}/k_B$ と書ける．

次にコンホメーションのエントロピーによる部分は，解配向エントロピーを用いて

$$\Delta S_{\text{conf}} = S_{\text{dis}}(ln) - lS_{\text{dis}}(n) = k_B \ln \left[\left(\frac{\sigma(z-1)^2}{zen} \right)^{l-1} l \right] \quad (6.10)$$

だけ変化することがわかる．

最後に結合の自由エネルギーは，樹木近似では l 量体中には $l-1$ 個の結合があることを考慮すると

$$\Delta_l^{\text{bond}} = (l-1)\beta\Delta f_0 \quad (6.11)$$

となることがわかる． $\Delta f_0 (< 0)$ は結合ボンド1個が形成される時に得る自由エネルギーである．

以上の結果を整理すると反応定数は

$$K_l = fl\omega_l \left(\frac{f\lambda}{n} \right)^{l-1} \quad (6.12)$$

のような形にまとめられる．ここで λ は

$$\lambda \equiv [\sigma(z-1)^2/ze] \exp(-\beta\Delta f_0) \quad (6.13)$$

で定義される温度にのみ依存する会合定数である。会合定数は体系中で生起する会合結合の強さを定量的に示している。反応定数 K_l を式 (6.4) に代入すると、溶液中の l 量体の数密度は

$$\lambda \nu_l = \omega_l x^l \quad (6.14)$$

のような簡単な形で与えられることがわかる。ここで変数 x は、

$$x \equiv f \lambda \phi_1 / n = f \lambda \nu_1 \quad (6.15)$$

で定義され、溶液中で会合しないで孤立状態で留まっている分子の持つ未反応会合基の数密度（に会合定数をかけたもの）を表す。このように濃度は常に会合定数 λ の因子とともに現れるので、会合定数は各温度で決められた量だけ濃度をスケールするシフト因子の働きをしている。

次に、このクラスター分布関数を用いて種々の平均量を求めよう。まず、（孤立分子を含めて）ゾル中のクラスターの総数は

$$\lambda \sum_{l \geq 1} \nu_l = S_0(x), \quad (6.16)$$

それらの体積分率は

$$\frac{\lambda}{n} \sum_{l \geq 1} \phi_l = S_1(x), \quad (6.17)$$

数平均の会合数は

$$\bar{l}_n \equiv \sum l \nu_l / \sum \nu_l = S_1(x) / S_0(x), \quad (6.18)$$

重量平均の会合数は

$$\bar{l}_w \equiv \sum l^2 \nu_l / \sum l \nu_l = S_2(x) / S_1(x) \quad (6.19)$$

である。これらはすべて

$$S_k(x) \equiv \sum_{l=1}^{\infty} l^k \omega_l x^l \quad (k = 0, 1, 2, \dots) \quad (6.20)$$

で定義されたストックメイヤ分布のモーメントで表されている。

これらのモーメントは会合基の反応度 α を導入することにより具体的に計算することができる。まず、変数 α を

$$x \equiv \alpha(1 - \alpha)^{f-2} \quad (6.21)$$

の関係式で導入しよう。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、 $x < x^*$ のときには与えられた x に対して対応する α が2つ定まる。以下ではしばらくの間小さい方の α を考えることにする。した

がって $0 \leq \alpha \leq 1/(f-1)$ である。変数 α を用いると

$$S_0(x) = \frac{\alpha(1-f\alpha/2)}{f(1-\alpha)^2} \quad (6.22a)$$

$$S_1(x) = \frac{\alpha}{f(1-\alpha)^2} \quad (6.22b)$$

$$S_2(x) = \frac{\alpha(1+\alpha)}{f(1-\alpha)^2[1-(f-1)\alpha]} \quad (6.22c)$$

となることは第1章で導いた。式(6.21)で導入された α が実際に反応度を与えることは次のように示される。反応度 α は全会合基の中で会合状態にあるものの割合で定義される。 l 量体中には会合基が fl 個あり、このうち未反応基が $fl-2(l-1)$ 個、反応した基が $2(l-1)$ 個あることを考えると

$$\sum 2(l-1)\nu_l / \sum fl\nu_l = 2(S_1 - S_0)/fS_1 = \alpha \quad (6.23)$$

となり、 α がまさしく反応度を与えることがわかった。

反応度 α を用いると平均会合数は

$$\bar{l}_n = 1/(1-f\alpha/2) \equiv P_n(\alpha) \quad (6.24a)$$

$$\bar{l}_w = (1+\alpha)/[1-(f-1)\alpha] \equiv P_w(\alpha) \quad (6.24b)$$

と書かれる。 $\alpha = \alpha^*$ で重量平均の会合数が無限大になることに注意しよう。これは、この点がゲル化点であることを示唆している。同様に $\alpha = 2/f$ で数平均も発散するが、 $2/f > 1/(f-1)$ なのでポストゲル領域を詳しく考察することでこの発散は回避できる。

6.1.1 プリゲル領域

プリゲルの領域では $\phi^G = 0$, $\phi^S = \phi$ となるので、化学ポテンシャルはモノマーおよび溶媒分子に対して

$$\frac{\beta\Delta\mu_1}{n} = \frac{1+\ln x}{n} - \nu^S(x) + \chi(1-\phi)^2 \quad (6.25a)$$

$$\beta\mu_0 = 1 + \ln(1-\phi) - \nu^S(x) + \chi\phi^2 \quad (6.25b)$$

で与えられる。ここで

$$\nu^S(x) = 1 - \phi + \frac{1}{\lambda} S_0(x) \quad (6.26)$$

は並進運動が可能な分子およびクラスターの総数密度である。パラメータ x を高分子の体積分率と結びつける関係式は

$$\frac{\lambda}{n}\phi = S_1(x) \quad (6.27)$$

のような簡単な式になる。これを反応度 α を使って書き直すと

$$\frac{f\lambda}{n}\phi = \frac{\alpha}{(1-\alpha)^2} \quad (6.28)$$

となる。高分子の濃度はまとまった変数 $(f\lambda/n)\phi$ という形でのみ現れるので、これを改めて $\lambda\psi$ と書くことにする。濃度 $\psi = f\phi/n$ は官能基の数で表した高分子の濃度である。上式を α について解くと領域 $0 \leq \alpha \leq \alpha^*$ で

$$\alpha = \frac{1}{2\lambda\psi} \left\{ 1 + 2\lambda\psi - \sqrt{1 + 4\lambda\psi} \right\} \quad (6.29)$$

となる。反応度 α が高分子濃度 $\lambda\psi$ で表せたので、これをもとにいろんな物理量を直接 $\lambda\psi$ を使って表すことができる。

まず、自由エネルギー (6.1) は格子セル当たり

$$\frac{\beta\Delta F}{\Omega} = \frac{\phi}{n} \left\{ (f-2)\ln(1-\alpha) + \ln\alpha + \frac{1}{2}f\alpha \right\} + (1-\phi)\ln(1-\phi) + \chi\phi(1-\phi) \quad (6.30)$$

となる。これを形式的にフローリ・ハギンスの自由エネルギー

$$\frac{\beta\Delta F}{\Omega} = \frac{\phi}{n} \ln\phi + (1-\phi)\ln(1-\phi) + \chi(\phi)\phi(1-\phi) \quad (6.31)$$

の形に書き直したとすると、 χ パラメータは濃度に依存する関数 $\chi(\phi) = \chi + \Delta\chi(\phi)$ となり、くり込みの部分 $\Delta\chi$ は

$$\Delta\chi(\phi) = \left[(f-2)\ln(1-\alpha) + \ln\alpha + \frac{1}{2}f\alpha - \ln\phi \right] / n(1-\phi) \quad (6.32)$$

で与えられることがわかる。このようにして、強い相互作用のある高分子溶液系に対して、従来から現象論的に議論されてきた χ パラメータの濃度依存性の起源に、分子論的な意味づけを与えることができた。化学ポテンシャルやその他の高次の微係数も、同様にして反応度 α (従って高分子濃度) で表すことができる。たとえば、浸透圧圧縮率の逆数は $K_T^{-1} = \phi^2\sigma(\phi, T)$ の形に整理でき、

$$\sigma(\phi, T) \equiv \frac{\kappa(\phi)}{n\phi} + \frac{1}{1-\phi} - 2\chi \quad (6.33)$$

となる。ここで、 $\kappa(\phi)$ は \bar{l}_w の逆数で

$$\kappa(\phi) = \frac{1 - (f-1)\alpha}{1 + \alpha} = \frac{1}{P_w(\alpha)} \quad (6.34)$$

すなわち、重量平均分子量の逆数である。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。

6.1.2 ゾル・ゲル転移

ゾル・ゲル転移の性質を調べるために前章で議論した級数

$$\phi = \sum_{l \geq 1} K_l \phi_1^l \quad (6.35)$$

の収束半径を見出そう。まず、平衡定数 K_l は会合数 $l \rightarrow \infty$ の極限で

$$-\frac{1}{l} \ln K_l \rightarrow -\ln \left(\frac{f}{n} \lambda \right) - (f-1) \ln(f-1) + (f-2) \ln(f-2) \quad (6.36)$$

の有限値をとる。この値は前章の記号を用いると $\delta_\infty - 1$ と書ける。従って収束半径は

$$\phi_1^* = \exp(\delta_\infty - 1)$$

つまり変数 x を用いると

$$x = x^* = (f-2)^{f-2} / (f-1)^{f-1}, \quad (6.37)$$

また、反応度 α を用いると

$$\alpha = \alpha^* = 1/(f-1) \quad (6.38)$$

となり、予想どおりのゲル化点の条件が得られた。これらの結果を関係 (6.27) に代入すると、ゲル化点での高分子濃度は

$$\frac{\lambda}{n} \phi^* = \frac{f-1}{f(f-2)^2} \quad (6.39)$$

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・ゲル転移の線を与える式である。

6.1.3 ポストゲル領域

ポストゲル領域 ($\phi > \phi^*$ あるいは $\alpha > \alpha^*$) ではゲル部分 w^G が有限値をとるので化学ポテンシャル (6.2) において最後の項も考慮に入れなければならない。ゲル化前領域の化学ポテンシャルと区別を明確にするために、これらの $\Delta\mu$ には * 印を肩に付けて記すことにしよう。

ゲルのネットワーク中の高分子は溶液中の孤立した高分子と平衡状態にあるはずだから、新たに条件

$$\Delta\mu_1^* = \Delta\mu_1^G \quad (6.40)$$

を付加しなければならない。これから

$$\ln x = \delta(\phi) - 1 \quad (6.41)$$

の関係が得られる。つまり、孤立鎖の濃度 x はゲルのネットワークに会合するときの高分子 1 本当たりの結合自由エネルギー $\delta(\phi)$ と一意的に結びついているのである。高分子の濃度とともにネットワーク中の架橋点の数は増加するから、結合自由エネルギーは、一般には高分子濃度 ϕ の関数となっている。当然ながら $\delta(\phi^*) = \delta_\infty$ を満たしている。

また、与えられた高分子濃度 ϕ のもとでも反応の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' とゲル部分の反応度 α'' とを区別して考えよう。溶液全体の反応度 α は

$$\alpha = \alpha' w^S + \alpha'' w^G \quad (6.42)$$

で与えられる。ここで w^S はゾル分率, w^G はゲル分率である。

ゲル化後の領域ではゾル部分の体積分率は, α' を用いて

$$\frac{\lambda}{n}\phi^S = S_1(\alpha') \quad (6.43)$$

で表されるので, α を用いた全体の体積分率 (6.27) と異なることに注意しよう。ゾル部分の割合は

$$w^S = \phi^S/\phi = S_1(\alpha')/S_1(\alpha) \quad (6.44)$$

で与えられる。当然, ゲル部分の割合は

$$w^G = 1 - S_1(\alpha')/S_1(\alpha) \quad (6.45)$$

である。2つの独立な化学ポテンシャルは, 式 (6.2) より

$$\frac{\beta\Delta\mu_1^*}{n} = \frac{1 + \ln x}{n} - \nu^S + \chi(1 - \phi)^2 + \delta'(\phi)(1 - \phi)\nu^G \quad (6.46a)$$

$$\beta\Delta\mu_0^* = 1 + \ln(1 - \phi) - \nu^S + \chi\phi^2 - \delta'(\phi)\phi\nu^G \quad (6.46b)$$

となるが, この中の ν^S は並進運動をしているクラスターや分子の総数であるから

$$\nu^S = \frac{1}{\lambda}S_0(\alpha') + 1 - \phi \quad (6.47)$$

のようにゾル部分の α' を用いなければならないことに注意しよう。従って α と α' がゲル化点を境にして滑らかな変化をしていなければ, 化学ポテンシャルの濃度微係数で表される物理量には不連続性が表れることになり, ゾル・ゲル転移はエーレンフェストの言う意味での熱力学的な相転移現象となる可能性がある。化学ゲルにおける単なるゲル化現象と, 物理ゲルのゾル・ゲル転移との基本的な違いはこのようなクラスターの並進運動に基づく混合エントロピーの考察から明らかである。

一般にゾル部分とゲル部分とで反応度が異なることから, ゲル化後の領域ではゲル化前の領域で求めた物理量をそのまま延長したものとは異なる。たとえば, スピノダル線の解析に表れる関数 $\kappa(\phi)$ はゲル化後の領域では

$$\kappa(\phi) = \frac{d}{d\ln\phi} \left(1 + w^G \frac{d}{d\ln\phi} \right) \ln x(\alpha') \quad (6.48)$$

となるが, 濃度微分を実行すると

$$\kappa(\phi) = \left[1 + w^S \left(1 - \frac{P_w(\alpha')}{P_w(\alpha)} \right) \right] \frac{1}{P_w(\alpha)} + w^G \frac{d}{d\ln\phi} \left(\frac{1}{P_w(\alpha)} \right) \quad (6.49)$$

となり, 明らかにプリゲル領域の式 (6.34) をそのまま延長したものとは異なる。ポストゲル領域ではネットワークによる浸透圧への寄与が加わり, 圧縮率中の $\kappa(\phi)$ は有限クラスターの重量平均会合数の逆数 $P_w(\alpha')^{-1}$ とは異なってくるのである。

さて, それではゾル部分の反応度 α' はどのような条件で決まるのであろうか。この点に関してはこれまでに様々な物理的解釈があり, 実験結果との比較検討が行われてきた。

その代表的なものは第1章において述べたストックメイヤーの取扱いとフローリの取扱いである。

ストックメイヤーの取扱い　これまでゾル中のクラスターに対しては樹木近似法を適用したので、ゲルのネットワーク構造もあくまで樹木構造をとるものと仮定するのがこの解釈である。ネットワークは会合数 $l \rightarrow \infty$ の樹木型クラスターと考えることができるので、その反応度は

$$\alpha'' = \lim_{l \rightarrow \infty} \frac{2(l-1)}{fl} = \frac{2}{f} \quad (6.50)$$

となるはずである。一方、ゾルの反応度は臨界値 $\alpha' = \alpha^* = 1/(f-1)$ 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、平均として加えた分子に相当する分がネットワークに組み込まれるだけであると考えるのである。ゾルの体積分率は一定値

$$\phi^S = \phi^* \equiv \frac{n}{\lambda} \cdot \frac{f-1}{f(f-2)^2} \quad (6.51)$$

を取る。同様にして有限クラスターの数密度も一定値 $\nu_p^S = 1/2\lambda f(f-2)$ となる。ゾル部分の数平均会合数は $\bar{l}_n = (f-2)/2(f-1)$ 、重量平均会合数は発散したまま ($\bar{l}_w = \infty$) である。ゲルは常に樹状構造をとるものと仮定しているので、一分子当たりのネットワークへの結合自由エネルギー $\delta(\phi)$ も一定値

$$\delta_\infty \equiv \delta(\phi^*) = 1 + (f-2) \ln(f-2) - (f-1) \ln(f-1) \quad (6.52)$$

に留まる。

溶液全体の反応度 α は

$$\alpha = \alpha^* w^S + \frac{2}{f} w^G \quad (6.53)$$

で与えられるので、この関係をゾル部分の分率 $w^S \equiv \phi^S/\phi$ について解くと

$$w^S = \frac{\alpha - 2/f}{\alpha^* - 2/f} \quad (6.54)$$

となる。これからゲル分率は

$$w^G = \frac{(f-1)\alpha - 1}{1 - 2/f} \quad (6.55)$$

で与えられる。この考え方ではゲル分率はゲル化点から線形に立ち上がり、 $\alpha = 2/f$ で $w^G = 1$ となるので体系中の高分子がすべてゲル部分に属するようになる。

以上の取扱い結果は図6.1にまとめて示してある。全濃度 ϕ と反応度 α との関係を表す線

$$\phi = \phi^* \frac{\alpha^* - 2/f}{\alpha - 2/f} \quad (6.56)$$

は、反応度 α が $2/f$ に近づいたときに無限に大きくなり、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結局 $\alpha = 1$ に対応する反応終結状態には到達しない

いことがわかる。

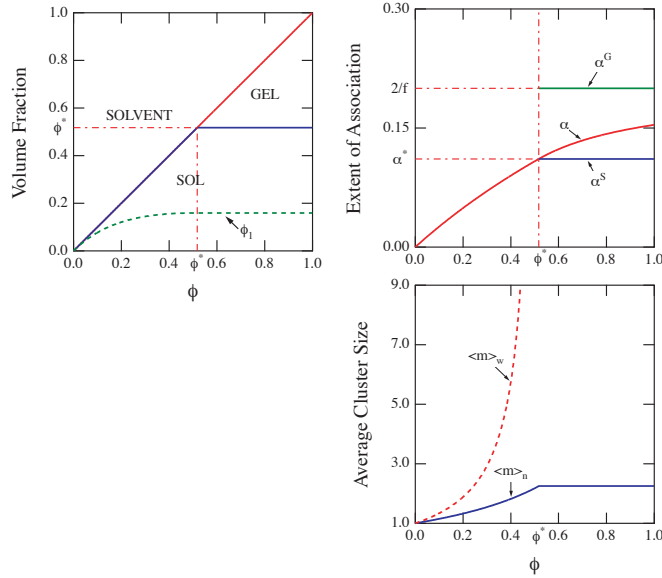


図 6.1 ポストゲル領域に関するストックメイヤーの解釈

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てよいことにする。まず、体系全体の反応度 α はポストゲルの領域でも高分子濃度と関係式 (6.27), すなわち

$$\lambda\psi = \frac{\alpha}{(1-\alpha)^2} \quad (6.57)$$

によって結びつけられているものとする。するとこの式で決まる $\alpha (> \alpha^*)$ に対して式 (6.21) により未反応高分子濃度 x の値が定まるが、これと同一の値を与える α は他にもうひとつ存在し、その値は α^* より小さい。この2つ目の根 (共役根) を α' と書くと、 α' は条件

$$\alpha(1-\alpha)^{f-2} = \alpha'(1-\alpha')^{f-2} \quad (6.58)$$

で見出される。フローリはこの α' がゾル部分の反応度に対応するものと考えた。ゾル中にある高分子の体積分率は式 (6.43) により定まるので、

$$w^S = S_1(\alpha')/S_1(\alpha) = \alpha'(1-\alpha)^2/\alpha(1-\alpha')^2 \quad (6.59)$$

となる。ゲル部分の割合は $w^G = 1 - w^S$ である。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。図 6.2 にフローリの考え方のまとめを示す。

また、条件 (6.42) からゲル中の反応度は

$$\alpha'' = \frac{\alpha S_1(\alpha) - \alpha' S_1(\alpha')}{S_1(\alpha) - S_1(\alpha')} \quad (6.60)$$

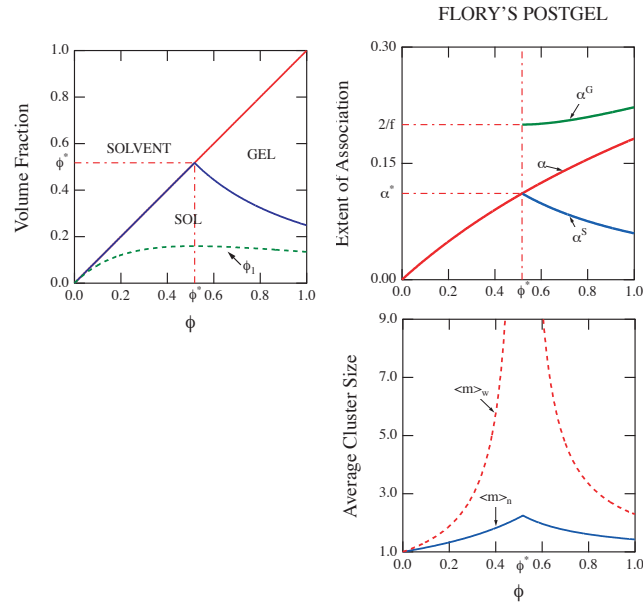


図 6.2 ポストゲル領域に関するフローリの解釈

で与えられることがわかる。これは $2/f$ 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持つような構造を取っていることがわかる。

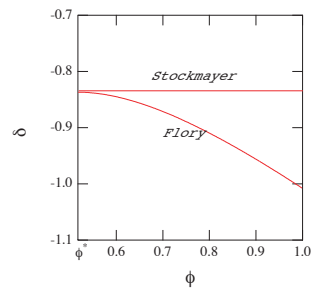


図 6.3 濃度の関数としての結合自由エネルギー（ポストゲル領域）

次にネットワークへの結合自由エネルギーを求めよう。関係 (6.57) を α について解くと、ポストゲル領域でも式 (6.29) が成立するが、これを式 (6.21) に代入して x を求め、さらに平衡条件 (6.41) に代入すると

$$\delta(\lambda\psi) = 1 - (f-1) \ln \lambda\psi + f \ln \left[\frac{1}{2} \left(\sqrt{1 + 4\lambda\psi} - 1 \right) \right] \quad (6.61)$$

となることがわかる。これは濃度 $\lambda\psi$ について単調減少（絶対値で増大）の関数であるから、高分子濃度の増加にともなって、高分子はより強くネットワークに結合されて

いくことがわかる。図 6.3 に 2 つの取扱いにおける結合自由エネルギーの変化を示す。 $\lambda\psi^* = (f-1)/(f-2)^2$ はゲル化点の濃度 $\lambda\psi_{\max} = f\lambda/n$ は最大濃度 $\phi = 1$ に対応する $\lambda\psi$ である。

6.1.4 ゾル・ゲル転移の熱力学的性質 (ボーズ・アインシュタイン凝縮)

6.2 可逆ゲルの相図

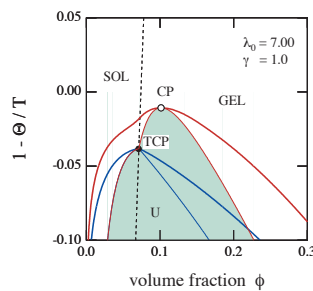


図 6.4 フローリとストックメイヤーの取扱いによる相図の比較。フローリの取扱いではポストゲル領域内で希薄ゲルと濃厚ゲルの 2 相分離が予測される。

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 6.4 に 2 つの考え方で求めた相図の理論計算の比較を示す。この例のようにフローリの考え方ではゲル領域に臨界相溶点が登場する可能性があり、ゲル-ゲルの 2 相分離が予測される。これはストックメイヤー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のか判断できるだろう。

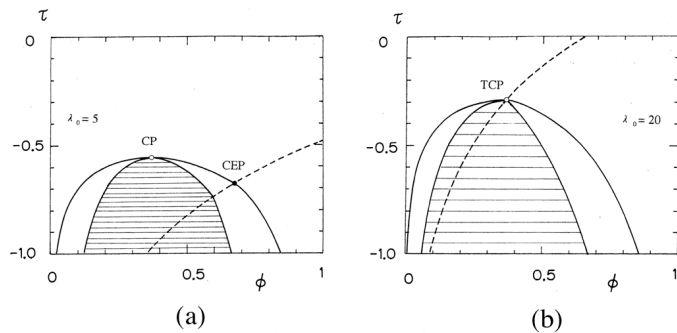


図 6.5 ゾルゲル転移と相分離の競合する相図 (a) 臨界端点型 (b) 三重臨界点型

図 6.5 には会合定数のエントロピー部分 λ_0 を変化させたときに、2 相分離領域とゲル領域が相互にどのような変化をするかを示してある。点線がゾル・ゲル転移の線、実線が

2相共存線（外側）とスピノダル線（内側）である。2つの間の準安定領域は横線で印をつけてある。会合定数 λ_0 の値により2つの典型的なケースがある。

まず、 λ_0 の小さい図 (a) ではゾル・ゲル転移の線が共存線の右肩で交差する。このように連続的相転移の線が一次相転移（不連続）と交差して消える点は臨界端点（critical endpoint CEP）とよばれる。2相分離領域（MG）の頂点には臨界点（CP）がある。

次に、少し大きな値の λ_0 では、図 (b) のように交点が持ち上がり尖って CP が消失する。この点は連続転移の線が一次転移の線に移り変わる点で、三重臨界点（tricritical point TCP）と呼ばれる。大きな λ_0 では TCP がずっと高温に持ち上がり、CP は存在しない。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。

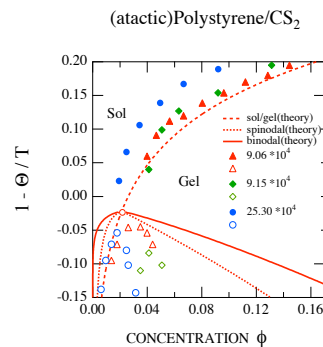


図 6.6 アタクチックポリスチレン/2 硫化炭素溶液のゲル化と相分離が競合する相図。縦軸はテータ温度 (Θ) を基準とした温度。横軸は高分子の体積分率。3種の分子量でゲル化点（黒塗りの記号）と曇り点（中空の記号）を測定。3種の線は理論計算。実線はバイノダル線、点線はスピノダル線、破線はゾル・ゲル転移線。理論計算は分子量 9.06×10^4 のデータにフィットさせた。

以上で相分離とゲル化の干渉のしかたの類型を網羅した。このうちのいくつかはすでに観測されている。図 6.6 にはポリスチレン/2 硫化炭素溶液の相図の実験データと理論とを比較検討した結果を示してある。これは図 6.5(b) の TCP の場合に対応しているが、これより小さな分子量のポリスチレンでは (a) の CEP に対応する相図も観測されている。ポリスチレン架橋の分子機構はまだ完全には解明されていない。微結晶形成による架橋説と、溶媒分子が特異相互作用によりポリスチレンのモノマーと複合体をつくり架橋にたずさわるといふ説がある。ここでは前者を仮定して会合基の数は高分子の分子量に比例すると仮定した。この図で測定された3つの分子量のサンプルでは、3重臨界点のタイプになっている。分子量の増加とともにゾル・ゲル転移線は高温低濃度の方にシフトする。

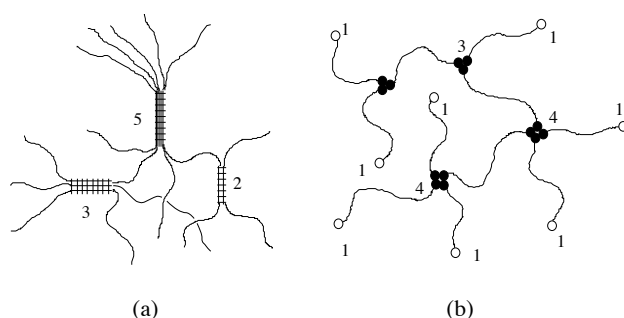


図 6.7 多重架橋の例 (a) 微結晶形成による束状ミセル (b) 両末端会合基（電気双極子や疎水性短鎖など）の凝集体。図中の数字は架橋点の多重度を表す。

6.3 多重架橋可逆ゲル

6.3.1 多重架橋

これまでは架橋が会合基の対結合により形成される場合を考察した。しかし、現実の物理ゲルでは、ほとんどの場合 3 個以上の会合基の凝集により架橋構造が形成される。たとえば、高分子の結晶性セグメントによる架橋では、微結晶生成により鎖が束ねられる（図 6.7(a)）。全体としては微結晶の間を高分子鎖がつなぐ房状ミセル構造をもつ。微結晶が安定に存在するためには臨界核以上の大きさがなければならないから、架橋領域のサイズには下限がある。また、内部の結晶構造はバルクの結晶構造とは異なる可能性がある。結晶性高分子が折り畳み鎖結晶に成長するか、途中でミセル状ゲルにとどまるかは、溶媒の存在や過冷却度に依存する。大きな過冷却度ではゲルになりやすい。このようなゲルの架橋領域の微結晶の臨界核は小さく、低い温度で融解する。

双極子モーメントをもつ側鎖基は、静電力により凝集する。高分子が鎖上で適当な間隔をあけて側鎖基をもつと、静電凝集により架橋されたゲルが形成される。凝集体であるマルチプレットのまわりには鎖がつまった構造になるので、ある限界で飽和し架橋点の多重度 k には上限がある。とくに両末端にのみ会合基をもつような高分子では、分子量や多重度、結合の寿命などがあらかじめわかっているので、熱可逆性ゲルのモデル体系とみなせる。中性鎖の両末端にイオン双極子のついたテレケリックスと呼ばれるイオノマーはこの例である（図 6.7(b)）。ABA 型のトリブロック共重合体も同様である。水溶性高分子の両末端を短い疎水基（アルキル鎖やフッ化水素鎖）で修飾したテレケリック会合高分子は、疎水基の凝集により形成されたミセルが架橋点の役割をするようなネットワークを形成する。この場合、ミセルの会合数が架橋多重度に対応する。鎖に沿って周期的に、あるいはランダムに疎水基を有するような会合高分子では、分子内ミセル形成と分子間の架橋構造が競合して、複雑ではあるが興味深いゲル化現象が見られる。

6.3.2 会合クラスターのタイプ

このような複雑な架橋構造を持つゾル・ゲル転移の性質を調べるために、本節ではこれまでの対結合ゲルを多重結合ゲルに一般化することを考える。まず、会合基をもつ高分子を図6.8のような記号で表そう。

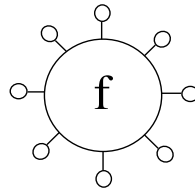


図6.8 多官能性分子 A_f の記号表示

ここでは一般的に、いろいろな数 $f = 1, 2, 3, \dots$ の会合基をもつ高分子の混合溶液を考えることにしよう。このような多分散のモデル溶液を考えるのは、問題を複雑に設定しているのではなく、天然高分子の会合現象を考えるときなどにしばしば本質的な意味をもつからなのである。たとえば、もともと非会合性の高分子が温度変化や pH 変化などにより励起され、一部のモノマー単位や側鎖基などが活性をもつようになり、これが前提となってゲル化が進行するような場合、活性状態にある会合基の数は必然的に多分散になるはずである。高分子のコンホメーション変化と結びついたゲル化現象は、ほとんどこの範疇に属するといつてよいだろう。

さて、体系中に存在する f 官能性の一次高分子（これを簡単に f 高分子と呼ぼう）の重合度を n_f 、その総数を N_f とする。体系中の官能基の総数は $\sum f N_f$ 個であるので、1格子セルあたりに換算した官能基の数濃度は $\psi \equiv \sum f N_f / \Omega$ となる。また、 f 高分子の体積分率は $\phi_f = n_f N_f / \Omega$ 、数濃度は $\nu_f = N_f / \Omega$ で与えられる。

次に官能基の分布関数 w_f を、すべての官能基のうち f 高分子に属している会合基の割合

$$w_f = f N_f / \sum f N_f \quad (6.62)$$

によって定義しよう。数平均の官能数は

$$f_n = \sum f N_f / \sum N_f \quad (6.63)$$

で、重量平均の官能数は

$$f_w = \sum f w_f = \sum f^2 N_f / \sum f N_f \quad (6.64)$$

で与えられる。これらの一次高分子が溶媒中で形成するクラスターを特徴づけるために、2つの整数のセット $(\mathbf{j}; \mathbf{l})$ を導入しよう。 $\mathbf{j} = (j_1, j_2, j_3, \dots)$ は架橋点に関する指標で、多重度が $k (= 1, 2, \dots)$ であるような架橋点がこのクラスターの中に j_k 個あるこ

とを示している. とくに指数 $k = 1$ は未反応の会合基であることを表している. また, $\mathbf{l} \equiv (l_1, l_2, l_3, \dots)$ は f 高分子を $l_f (f = 1, 2, 3, \dots)$ 個含んでいることを表している. クラスタに含まれる一次高分子の総数は $l \equiv \sum l_f$ である. 図 6.9 にはクラスタの例を指標とともに示してある.

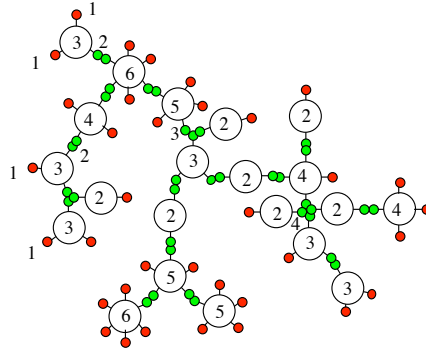


図 6.9 多重架橋によるクラスタ. クラスタの型は 2 つのベクトル $\mathbf{j} = (j_1, j_2, \dots)$ と $\mathbf{l} = (l_1, l_2, \dots)$ で特徴づけられる.

さて, 溶液全体が会合平衡状態になっているとき, $(\mathbf{j}; \mathbf{l})$ -クラスタの数が $N(\mathbf{j}; \mathbf{l})$ 個できているとする. $(\mathbf{j}; \mathbf{l})$ -クラスタの数濃度は $\nu(\mathbf{j}; \mathbf{l}) = N(\mathbf{j}; \mathbf{l})/\Omega$, その体積分率は $\phi(\mathbf{j}; \mathbf{l}) = (\sum n_f l_f) \nu(\mathbf{j}; \mathbf{l})$ となる. クラスタ全体の体積分率は

$$\phi^S = \sum_{\mathbf{j}, \mathbf{l}} \phi(\mathbf{j}; \mathbf{l}) \quad (6.65)$$

である. プリゲル領域ではゾルの体積分率は高分子全体の体積分率に等しいはずであるから

$$\phi^S = \phi \quad (6.66)$$

となる. しかし, ポストゲル領域では, 有限サイズのクラスタのほか高分子のネットワーク (無限大のクラスタと考えられる) が存在する. この部分は和 (6.65) に含まれていない. そこで, このネットワークにつながっている f 高分子の数を N_f^G , その数密度を ν_f^G , 体積分率を $\phi_f^G = n_f \nu_f^G$ と書くことにすると, 溶液中のゲルの体積分率は $\phi^G = \sum \phi_f^G$ となり, 高分子全体はゲル部分とゾル部分に分かれる:

$$\phi^S + \phi^G = \phi \quad (6.67)$$

溶媒の体積分率は $\phi_0 = 1 - \phi$ である. 高分子全体に対するゲルの割合 (ゲル分率) は

$$w^G = \phi^G / \phi \quad (6.68)$$

である. 同様にゾル分率は

$$w^S \equiv 1 - w^G = \phi^S / \phi \quad (6.69)$$

で与えられる。対結合ゲルに対して行った考察を多重結合ゲルに対して繰り返すと、基準状態からはかった実際の溶液状態の自由エネルギーは

$$\begin{aligned} \frac{\beta\Delta F}{\Omega} = & \phi_0 \ln \phi_0 + \sum_{\mathbf{j}, \mathbf{l}} \nu(\mathbf{j}; \mathbf{l}) [\Delta(\mathbf{j}; \mathbf{l}) + \ln \phi(\mathbf{j}; \mathbf{l})] \\ & + \chi \phi_0 \phi + \sum_f \nu_f^G \delta_f \end{aligned} \quad (6.70)$$

で与えられることがわかる。ここで $\Delta(\mathbf{j}; \mathbf{l})$ は孤立した一次高分子からひとつの $(\mathbf{j}; \mathbf{l})$ -クラスターをつくる時に必要な自由エネルギーで

$$\Delta(\mathbf{j}; \mathbf{l}) \equiv \beta \left\{ \mu^\circ(\mathbf{j}; \mathbf{l}) - \sum_f l_f \mu^\circ(\mathbf{j}_{0f}; \mathbf{l}_{0f}) \right\} \quad (6.71)$$

と書くことができる。 $\mu^\circ(\mathbf{j}; \mathbf{l})$ は溶媒と混合する前の仮想的な状態のクラスターの内部自由エネルギーで、とくにタイプ $(\mathbf{j}_{0f}; \mathbf{l}_{0f})$ は孤立した f 高分子のものを表している。すなわち $\mathbf{l}_{0f} \equiv (0, 0, \dots, 1, \dots)$ (第 f 成分のみが1であとは0), $\mathbf{j}_{0f} \equiv (1, 0, 0, \dots)$ である。また、 δ_f は孤立した1本の f 高分子を、ゲルのネットワークに結合したときに得る自由エネルギーである。

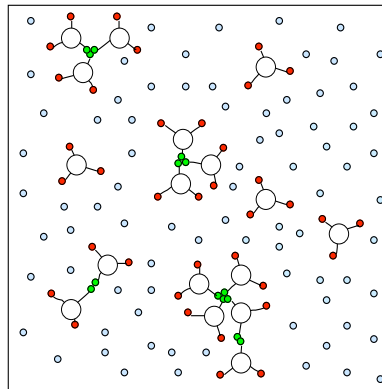


図 6.10 多重架橋体が形成される場合の溶液

6.3.3 クラスターの分布

自由エネルギーが導入されたので、これをクラスターの分布 $\phi(\mathbf{j}; \mathbf{l})$ で変分して最小化し、もっとも確からしいクラスター分布を求めよう。この条件は直接微分しても求まるが、クラスターが反応平衡にあると考え、対応する化学ポテンシャルにつりあいの条件

$$\Delta\mu(\mathbf{j}; \mathbf{l}) = \sum_f l_f \Delta\mu(\mathbf{j}_{0f}; \mathbf{l}_{0f}) \quad (6.72)$$

を課しても同じ結果になる。化学ポテンシャルは定義にしたがって自由エネルギーを機械的に微分することによって導かれる ([問題] 参照)。多重平衡条件によりクラスターの体

積分率は、溶液中で孤立している一次高分子鎖の体積分率を用いて

$$\phi(\mathbf{j}; \mathbf{l}) = K(\mathbf{j}; \mathbf{l}) \prod_f \phi(\mathbf{j}_{0f}; \mathbf{l}_{0f})^{l_f} \quad (6.73)$$

のような簡単な形にまとめて書ける。ここで $K(\mathbf{j}; \mathbf{l})$ は会合の反応定数で、結合自由エネルギー (6.71) と関係

$$K(\mathbf{j}; \mathbf{l}) = \exp[l - 1 - \Delta(\mathbf{j}; \mathbf{l})] \quad (6.74)$$

で結ばれている。

同様なつりあい条件を、一次高分子が溶液中で孤立している状態と、ゲルのネットワークに結合している状態とのあいだに課すと、条件

$$\Delta\mu_f^G = \Delta\mu(\mathbf{j}_{0f}; \mathbf{l}_{0f}) \quad (6.75)$$

となるが、これから孤立分子の体積分率が、ゲルへの結合エネルギー δ_f を用いて

$$\phi(\mathbf{j}_{0f}; \mathbf{l}_{0f}) = e^{\delta_f - 1} \quad (6.76)$$

のように表せることがわかる。以上の結果は、対結合の場合を多重結合に拡張したものになっている。

[問題] 自由エネルギー (6.70) を微分することにより、化学ポテンシャルが以下のようになることを示せ。

($\mathbf{j}; \mathbf{l}$) クラスタについては

$$\beta\Delta\mu(\mathbf{j}; \mathbf{l}) = 1 + \Delta(\mathbf{j}; \mathbf{l}) + \ln \phi(\mathbf{j}; \mathbf{l}) + \left(\sum n_f l_f \right) \{ -\nu^S + \chi\phi_0^2 - \sum d_f^G \phi_f \} + \sum n_f l_f d_f^G$$

溶媒分子については

$$\beta\Delta\mu_0 = 1 + \ln \phi_0 - \nu^S + \chi\phi_0^2 - \sum d_f^G \phi_f$$

ゲル中の f 分子に対しては

$$\beta\Delta\mu_f^G = \delta_f + n_f \{ -\nu^S + \chi\phi_0^2 - \sum d_f^G \phi_f + d_f^G \}$$

となる。ここで ν^S , d_f^G はそれぞれ

$$\nu^S \equiv 1 - \phi + \sum \nu(\mathbf{j}; \mathbf{l})$$

$$d_f^G \equiv \sum_g \frac{\partial \delta_g}{\partial \phi_f} \nu_g^G$$

で定義されている。前章と同様に、 ν^S は並進自由度を持つ分子とクラスタの総数を表している。

反応定数を具体的な形で求めるために、いつものように反応の自由エネルギーを組み合わせた数による部分と、コンホメーションの制限からくる部分とに分離する：

$$\Delta(\mathbf{j}; \mathbf{l}) = \Delta_{\text{comb}}(\mathbf{j}; \mathbf{l}) + \Delta_{\text{conf}}(\mathbf{j}; \mathbf{l}) \quad (6.77)$$

福井・山邊の多重架橋ゲル化の理論によると，一次分子を樹状に結合してタイプ $(\mathbf{j}; \mathbf{l})$ のクラスターをつくる方法の数は

$$\omega(\mathbf{j}; \mathbf{l}) = \psi \left(\sum j_k - 1 \right)! \left(\sum l_f - 1 \right)! \prod_k \left(\frac{p_k^{j_k}}{j_k!} \right) \prod_f \left(\frac{w_f^{l_f}}{l_f!} \right) \quad (6.78)$$

で与えられる．ここで p_k は任意に選んだ会合基がサイズ k の会合体（架橋点）に属している確率である．第1章においては仮想的な架橋分子を導入することにより，同一の分布関数を導いた．樹状近似ではクラスター中の分子の数と架橋点の数の間に2つの基本的な関係式

$$\sum (k-1)j_k = \sum l_f - 1 \quad (6.79a)$$

$$\sum k j_k = \sum f l_f \quad (6.79b)$$

がある．2番目の関係を用いると結合前後の差 $\Delta_{\text{comb}}(\mathbf{j}; \mathbf{l})$ は

$$\begin{aligned} e^{-\Delta_{\text{comb}}(\mathbf{j}; \mathbf{l})} &\equiv \omega(\mathbf{j}; \mathbf{l}) / \prod \omega(\mathbf{j}_{0f} : \mathbf{l}_{0f}) \\ &= \left(\sum j_k - 1 \right)! \left(\sum l_f - 1 \right)! \prod_k \left\{ \frac{1}{j_k!} \left(\frac{p_k}{p_1^k} \right)^{j_k} \right\} \prod_f \left(\frac{f^{l_f}}{l_f!} \right) \psi^{-\sum l_f + 1} \end{aligned} \quad (6.80)$$

となることがわかる．

次にコンホメーションのエントロピーについては解配向のエントロピー S_{dis} を用いることにする．クラスター $(\mathbf{j}; \mathbf{l})$ に対しては

$$S_{\text{dis}}(\mathbf{j}; \mathbf{l}) = k_B \ln \left[\frac{(\sum n_f l_f) z (z-1)^{\sum n_f l_f - 2}}{\sigma(\mathbf{j}; \mathbf{l}) e^{\sum l_f - 1}} \right] \quad (6.81)$$

である．ここで $\sigma(\mathbf{j}; \mathbf{l})$ はクラスターの対称数であるが，対称なクラスターが生成される確率は非常に小さいので，実際上はこの因子は1と考えてよい．これより $\Delta_{\text{conf}}(\mathbf{j}; \mathbf{l})$ を計算すると，

$$e^{-\Delta_{\text{conf}}(\mathbf{j}; \mathbf{l})} = \frac{\sum n_f l_f}{\prod_f n_f^{l_f}} \left\{ \frac{\sigma}{ze} (z-1)^2 \right\}^{\sum l_f - 1} \quad (6.82)$$

となる．会合基が多重度 k の架橋点に属する確率 p_k は，ひとつの架橋点が生成・消滅の平衡状態になっていることから次のような関係式をみだすことが導出される．全官能基の濃度は ψ で与えられるから k 架橋点中にある会合基の濃度は ψp_k ，また，未反応会合基の濃度は ψp_1 である．架橋形成に関する平衡条件は

$$\psi p_k = K_k (\psi p_1)^k \quad (6.83)$$

のように表せる．ここで K_k は架橋形成の平衡定数である．会合基1個当たりの結合自由エネルギーは Δf_0 であったから，会合定数 $\lambda = e^{-\beta \Delta f_0}$ を用いると平衡定数は

$$K_k = \gamma_k \lambda^{k-1} \quad (6.84)$$

のような形に表せるであろう。ここで係数 γ_k は架橋点が有限の大きさであるためその表面の存在による自由エネルギーへの付加項の効果を表している。まとめると

$$\lambda\psi p_k = \gamma_k (\lambda\psi p_1)^k \quad (6.85)$$

となる。以上の結果を反応定数に代入し、恒等式 $\sum (k-1)j_k = \sum l_f - 1$ を使うと、会合体の分布関数は（体積分率のかわりに単位セル当たりのタイプ $(\mathbf{j}; \mathbf{1})$ のクラスターの数濃度で表すと）

$$\lambda\nu(\mathbf{j}; \mathbf{1}) = \left(\sum j_k - 1\right)! \left(\sum l_f - 1\right)! \prod_f \left(\frac{x_f^{l_f}}{l_f!}\right) \prod_k \left(\frac{\gamma_k^{j_k}}{j_k!}\right) \quad (6.86)$$

となる。ここで、

$$x_f \equiv f\lambda\nu(\mathbf{j}_0f; \mathbf{l}_0f) \quad (6.87)$$

は未反応で残っている f 官能性一次高分子の濃度（に $f\lambda$ をかけたもの）である。

また、定数 $\sigma(z-1)^2\lambda/z$ を改めて λ と書いた。関係式 (6.85) では $\lambda\psi p_1$ が一体となって出てくるので、これを z と定義しよう：

$$z \equiv \lambda\psi p_1 \quad (6.88)$$

z は溶液中で未反応で残っている会合基の数濃度を会合定数 λ でスケールしたものである。式 (6.85) で k について和をとると、規格化の条件 $\sum p_k = 1$ より、パラメータ z と会合基濃度 ψ とを結びつける基本的な関係

$$\lambda\psi \equiv zu(z) \quad (6.89)$$

が得られる。ここで架橋構造を反映した関数 $u(z)$ は

$$u(z) \equiv \sum_{k \geq 1} \gamma_k z^{k-1} \quad (6.90)$$

で定義されている。高分子の全濃度 ψ （あるいは ϕ ）が与えられれば、関係式 (6.89) を z について解いて未反応基の濃度が求められる。この条件は

$$p_1 u(z) = 1$$

とも書ける。反応度 α は確率 p_k と

$$p_1 = 1 - \alpha \quad (6.91)$$

あるいは

$$\sum_{k \geq 2} p_k = \alpha \quad (6.92)$$

のような関係式で結びついているので、

$$\alpha = 1 - 1/u(z) \quad (6.93)$$

のように表すことができる。また、 f 官能性の未反応分子濃度 x_f は定義式 (6.87) より

$$x_f = (\lambda\psi)w_f p_1^f \quad (6.94)$$

であるが、パラメータ z で表すと

$$x_f = w_f \frac{z}{u(z)^{f-1}} \quad (6.95)$$

となる。 z は濃度の関数として定まっているので、 α や x_f も z を代入することにより、濃度の関数として求めることができる。

6.3.4 平均分子量とゲル化点の条件

会合体の分布関数 $\nu(\mathbf{j}; \mathbf{l})$ を用いて平均分子量を求めよう。まず、

$$D_n \equiv \sum \left(\sum n_f l_f \right) \nu(\mathbf{j}; \mathbf{l}) / \sum \nu(\mathbf{j}; \mathbf{l}) \quad (6.96)$$

で定義される数平均分子量は

$$D_n = R / \left(\frac{1}{f_n} + \frac{1}{\mu_n} - 1 \right) \quad (6.97)$$

である。ここで μ_n は数平均された架橋多重度で

$$\mu_n \equiv \left(\sum \frac{p_k}{k} \right)^{-1} \quad (6.98)$$

で定義される。 p_k に対する式 (6.85) を代入して、 ψ と z との関係を用いると

$$\mu_n = u(z) / I(z) \quad (6.99)$$

となる。関数 $I(z)$ は $u(z)$ の積分平均

$$I(z) \equiv \frac{1}{z} \int_0^z u(z) dz \quad (6.100)$$

である。

次に、

$$D_w \equiv \sum \left(\sum n_f l_f \right)^2 \nu(\mathbf{j}; \mathbf{l}) / \sum \left(\sum n_f l_f \right) \nu(\mathbf{j}; \mathbf{l}) \quad (6.101)$$

で定義される重量平均分子量については、

$$D_w = R / \left(\frac{1}{f_w} + \frac{1}{\mu_w} - 1 \right) \quad (6.102)$$

となる。今度は重量平均された架橋多重度

$$\mu_w \equiv \sum k p_k \quad (6.103)$$

が現れる。 μ_n と同様な計算で μ_w は

$$\mu_w = 1 + \frac{zu'(z)}{u(z)} \quad (6.104)$$

となることが示される。

以上の結果により重量平均分子量の発散する点として定義されるゲル化点は、条件

$$(f_w - 1)(\mu_w - 1) = 1 \quad (6.105)$$

によって定まることがわかる。これは多分散系の対結合に対する条件 (6.38) を多重結合に一般化したものである。パラメータ z を使って書くと

$$(f_w - 1) \frac{zu'(z)}{u(z)} = 1 \quad (6.106)$$

となるが、 z を高分子濃度と結びつける関係 (6.89) と連立させると温度-濃度相図上でゾル・ゲル転移線を与える条件になる。

6.3.5 化学ポテンシャルと浸透圧

反応平衡条件を代入して得られる化学ポテンシャルをここでまとめておこう。溶媒分子については

$$\beta\Delta\mu_0 = 1 + \ln(1 - \phi) - \nu^S + \chi\phi^2 - \left(\sum \delta'_f(\phi)\nu_f^G\right)\phi \quad (6.107)$$

f 官能性分子については、モノマー当たり

$$\beta\Delta\mu_f/n_f = (1 + \ln x_f)/n_f - \nu^S + \chi(1 - \phi)^2 + \left(\sum \delta'_f(\phi)\nu_f^G\right)(1 - \phi) \quad (6.108)$$

となる。ここで ν^S はゾル部分に存在する有限サイズのクラスターの数と溶媒分子の数との和

$$\nu^S = 1 - \phi + \frac{z}{\lambda} \left\{ \left(\frac{1}{f_n} - 1 \right) u(z) + I(z) \right\} \quad (6.109)$$

で、体系中で混合エントロピーに寄与する並進運動可能な単位の総数と一致する。未反応分子の濃度 x_f は式 (6.95) を用いて z で表せるので、以上の結果では化学ポテンシャルを熱力学変数 ϕ と T で表せたことになっている。これらの化学ポテンシャルから溶液の静的な性質はすべて導出される。

浸透圧 たとえばプリゲル領域で浸透圧 π を調べてみよう。熱力学の関係式 $\pi a^3 = -\Delta\mu_0$ により浸透圧は溶媒の化学ポテンシャルの符号を変えたものと本質的に同一であるので、式 (6.107) で与えられる。これをプリゲル領域で濃度 ϕ のべき級数で展開するビリアル展開式を求める。手順は、関係式 (6.89)、即ち

$$\lambda\psi = \sum_{k \geq 1} \gamma_k z^k \quad (6.110)$$

を逆に z について濃度 ϕ のべき級数の形で解き、浸透圧中に現れる

$$\int_0^z u(z) dz = \sum_{k \geq 1} \frac{\gamma_k}{k} z^k \quad (6.111)$$

に代入するのである。係数 γ_k をクラスター積分 b_k に k をかけたものに対応させると、これは不完全気体のクラスター展開で行う操作と数学的に同一である。そこで γ_k/k に対応する既約クラスター積分を β_k と書くことにすると、

$$\int_0^z u(z) dz = \lambda \psi \cdot \left\{ 1 - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{k}{k+1} \beta_k (\lambda \psi)^k \right\} \quad (6.112)$$

という一般的な結果が得られる。具体的に最初の3つの係数 β_k は

$$\begin{aligned} \beta_1 &= \gamma_2, \beta_2 = \gamma_3 - \frac{1}{2} \gamma_2^2 \\ \beta_3 &= 4 \left(\frac{1}{6} \gamma_4 - \gamma_2 \gamma_3 + \frac{7}{6} \gamma_2^3 \right) \end{aligned} \quad (6.113)$$

のように γ_k で表せる。浸透圧は

$$\begin{aligned} \pi \beta a^3 &= \frac{\phi}{R f_n} + \left(\frac{1}{2} - \chi - \frac{\lambda}{2R^2} \beta_1 \right) \phi^2 \\ &+ \sum_{n=3}^{\infty} \frac{1}{n} \left\{ 1 - \frac{(n-1)\beta_{n-1}}{\lambda} \left(\frac{\lambda}{R} \right)^n \right\} \phi^n \end{aligned} \quad (6.114)$$

となる。第1項は多分散系のファンツ・ホフの法則を表し、第2項に対応する第2ピリアル係数は

$$A_2 = \frac{1}{2} - \chi - \frac{\lambda}{2R^2} \gamma_2 \quad (6.115)$$

となり、2体の会合相互作用の効果に比例して減少していることがわかる。減少するのは分子の会合が引力によって起こるからである。

ギブス行列 次に溶液の熱力学的な安定性を調べるときに必要なギブス行列を求めておこう。ギブス・デューエムの関係より、成分 $0, f = 1, 2, \dots$ の化学ポテンシャルのうちひとつだけは独立でなく他のもので表せる。ここでは基準値を溶媒分子の化学ポテンシャルに定めることとし、溶質に対しては溶媒との差 $\beta(\Delta\mu_f - \Delta\mu_0)$ を考えることにする。これを成分 g の組成で微分したものを

$$G_{fg} \equiv \frac{\partial \beta(\Delta\mu_f - \Delta\mu_0)}{\partial \phi_g} \quad (6.116)$$

とすると、これは体系の安定性を調べるためのギブス行列要素である。具体的には

$$G_{fg} = \frac{1}{n_f} \frac{\partial}{\partial \phi_g} \sum_h \left(\delta_{fh} + \phi_h^G \frac{\partial}{\partial \phi_f} \right) \ln x_h + \frac{1}{1-\phi} - 2\chi \quad (6.117)$$

となる。これらの微係数を行列とみなしたとき、その行列 $G \equiv |G_{fg}|$ が正定値行列であることが体系が安定に存在できるための必要条件である。とくに一成分 f のみの場合は $\phi_f = \phi$ と書くことにして

$$G = \frac{\kappa(\phi)}{n\phi} + \frac{1}{1-\phi} - 2\chi \quad (6.118)$$

という結果を得る。ここで

$$\kappa(\phi) = \frac{\partial}{\partial \ln \phi} \left(1 + w^G \frac{\partial}{\partial \ln \phi} \right) \ln x \quad (6.119)$$

である。これは前節で導いた一般的な結果 (6.48) と一致する。

6.3.6 固定多重度モデル

架橋多重度 k は一般的には架橋点ごとに異なる値を持ち、会合相互作用が与えられると熱力学的な条件によりその最確分布が自然に定まる性質のものである。たとえば部分的に疎水化された水溶性会合高分子では、疎水部の鎖長 ζ を変化させることにより架橋点の会合数 (多重度) をコントロールすることができる。しかし、この節では理想的な極限のモデルとして架橋多重度が一つの値 s に限られているような仮想的体系を調べることにする。簡単化するため f 官能性の単分散一次分子を考える。変数 k は $k = 1$ (未反応) と $k = s$ (反応) の2値のみをとる。明らかに、 $u(z) = 1 + z^{s-1}$ である。

クラスターを特徴づける指標は $\mathbf{j} = (j_1, j_s)$, $\mathbf{l} = (0 \cdots l \cdots)$ (f 番目のみが l で他は 0) である。 s 重架橋樹木クラスターに対する関係 $l = (s-1)j_s + 1$ と $j_1 + j_s = (f-1)l + 1$ とを用いると、 j_1, j_s は

$$j_1 = \frac{[(f-1)(s-1) - 1]l + s}{s-1} \quad (6.120a)$$

$$j_s = \frac{l-1}{s-1} \quad (6.120b)$$

のように表せる。クラスター分布 (6.86) にこれらを代入して

$$\lambda(T)\nu(\mathbf{j}; \mathbf{l}) = \frac{(f's'j + f')!}{(s'j + 1)j!(f's'j + f - j)!} x^{s'j+1} \quad (6.121)$$

を得る。ここで $f' \equiv f-1$, $s' \equiv s-1$ などの略記号を用いた。とくに $s = 2$ の場合には、右辺の係数はストックメイヤーの組み合わせ因子 ω_l に帰着する。体系中の官能基の反応度 α を以前と同様に式 (6.21) で定義すると、 s 重架橋に対するクラスター分布の最初の3つのモーメントは

$$S_0(\alpha) = \frac{\alpha^{1/s'}(1 - f\alpha s'/s)}{f(1-\alpha)^{s/s'}} \quad (6.122a)$$

$$S_1(\alpha) = \frac{\alpha^{1/s'}}{f(1-\alpha)^{s/s'}} \quad (6.122b)$$

$$S_2(\alpha) = \frac{\alpha^{1/s'}(1 + s'\alpha)}{f(1-\alpha)^{s/s'}(1 - f's'\alpha)} \quad (6.122c)$$

となる。これら是对結合の場合のモーメントの結果を一般の s に拡張したものになっている。

6.3.7 ゾル・ゲル転移線と相図の導出

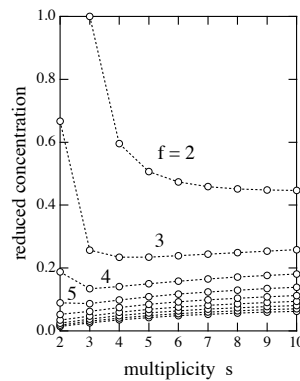


図 6.11 ゲル化濃度の多重度依存性

単分散 f 高分子に対する固定多重度モデルに対し、ゲル化点の条件 (6.106) より転移線を具体的に求めると、ゲル化点での高分子の体積分率 ϕ^* と温度 T との関係は

$$\lambda(T)\phi^*/n = (f-1)(s-1)/f[(f-1)(s-1)-1]^{s/(s-1)} \quad (6.123)$$

のような形になる。この結果を図 6.11 に示す。与えられた官能数 f に対して左辺の（会合定数でスケールされた）高分子濃度を、多重度 s の関数としてプロットしてある。官能数が 2 の場合は特殊なふるまいをし、多重度の増加とともにゲル化濃度が減少するので、ゲル化がおりやすくなる。とくに $s=2$ では直鎖状の会合しかおこらないので、ゲル化の濃度は無限大になっている。これとは対照的に、官能数 $f=3, 4$ の場合にはゲル化が最もおこしやすい多重度が存在する。また、5 以上の官能数では多重度の増加とともにゲル化がおりにくくなる。このような結果になったのは多重度を厳格にひとつの値に固定したからで、上限と下限を定めたある範囲の値を許すと一般的には多重度とともにゲル化がおりにくくなることが確認できる。これは分岐数が多過ぎるため会合体の成長に制限が生じるからであると理解できる。しかし、いずれの場合も同一の会合定数 $\lambda(T)$ に対して多重度 k に依存して転移線がシフトするので、この事実を利用して転移線の測定から多重度を推測できるのである。このような推定法は、以下の架橋構造の解析の節で述べることにする。

6.3.8 ポストゲル領域

ポストゲル領域での化学ポテンシャルを用いて，2相平衡領域や不安定領域を温度-濃度平面上で求めることができる。また，ゲル化の条件 (6.123) によって，相図にゾル・ゲル転移線を加えることができる。ネットワーク（無限クラスター）が形成されているポストゲル領域では，前節での対結合の取扱いと同様に2通りの考え方（ストックメイヤーの考え方とフローリの考え方）ができるであろう。

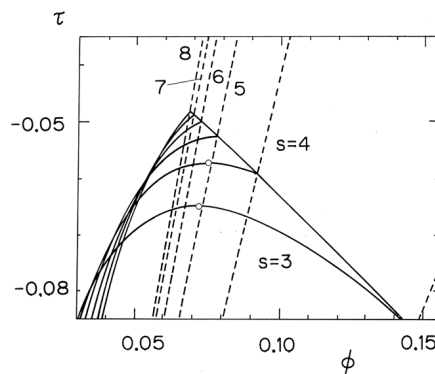


図 6.12 多重架橋によるゲルの相図。ゾル・ゲル転移と相分離が共存する。高分子は2官能性のテレケリック会合高分子（両末端に疎水基をもつ水溶性高分子） $(n = 100, \lambda_0 = 10)$ で，架橋多重度（疎水基のつくるミセルの会合数）を3から8まで変えて理論計算を行い相図のシフトを調べた。CPは臨界点，CEPは臨界端点，TCPは3重臨界点。多重度とともにゲル化し易くなっている。

ストックメイヤーの考え方ではポストゲル領域でゾル部分の反応度 α が温度や濃度の変化によらず一定の臨界値 α^* に保たれると仮定する。図 6.12 にストックメイヤーの考え方で導いた相図を示す。固定多重度モデルで，官能数が $f = 2$ の場合に多重度 s を変化させてスピノダル線（実線）とゾル・ゲル転移線（点線）を描いてある。図では $n = 100$ ， $\lambda_0 = 10$ と固定してある。 $f = 2$ であるので，多重度の増加とともにゾル・ゲル転移線が高温低濃度領域にシフトすることがわかる。白丸の点は臨界相溶点で $s = 3, 4$ の場合にゾル領域に存在するが， s が5以上ではゾル・ゲル転移線とスピノダル線との交点（これは3重臨界点である）が存在するだけで，臨界相溶点は消失する。すなわち，小さな s ではゾル-ゾルの2相分離が可能であるが， s が大きくなるにつれてゾル-ゲルの2相平衡のみが現れるという結論に達する。

一方，フローリの考え方では，プリゲル領域で得られた反応度 α と高分子濃度との関係がポストゲル領域までそのまま成立すると仮定して，ゾル部分の反応度とゲル部分の反応度との平均反応度 α をまず求める。この考え方だとゲル部分の反応度が無限大の樹木クラスターの反応度 $2/f$ よりも大きくなるので，ネットワークの中でループが形成されていることになる。

6.4 架橋構造の解析

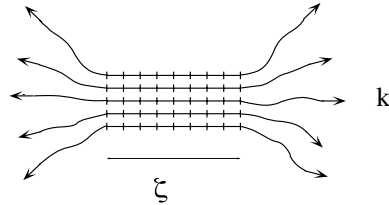


図 6.13 架橋構造のモデル. 多重度 k と架橋長 ζ を基本的な構造パラメータとする.

ゾル・ゲル転移線が架橋の多重度や架橋長に依存することを利用して，架橋点の構造を解析することができる．このような目的で従来より使用されていた解析法に，エルドリッジ-フェリー (Eldridge-Ferry) の方法がある．この方法では可逆ゲルの架橋点の結合エンタルピー ΔH を推定するために，ゾル・ゲル転移のゲル化 (重量) 濃度 c^* と温度 T の間に成立する関係

$$\ln c^* = \Delta H/k_B T + \text{constant} \quad (6.124)$$

を用いる．しかし，この関係は対結合による架橋点の場合には正しいが，多重結合の場合にはつぎのような難点がある．図 6.13 に示したように，ひとつの架橋点を特徴づけるためには，多重度 s と架橋長 ζ の2つの構造パラメータが必要である．架橋点に参加している全モノマー数は ζs 個であるので，モノマー単位1個あたりの結合エンタルピーを Δh とすると

$$\Delta H = \zeta s \Delta h \quad (6.125)$$

であるはずである．鎖が折りまげられて架橋点に参加している場合も，表面での折りまがりの自由エネルギーの補正を除いて，この関係は成立すると考えられる．さて，エルドリッジ-フェリーの方法では ΔH の値が等しいような架橋点をもつ可逆ゲルは，相図上ですべて同じゾル・ゲル転移線をもつという帰結になるが，これは前節でみてきた事実に反する．同じ結合エンタルピーであっても，ゲル化濃度は多重度に直接依存するからである．では，ゾル・ゲル転移線の実測から2つの構造パラメータ (ζ と s) を個別に評価するにはどうすればよいだろうか？

ここで結合の自由エネルギー Δf_0 を

$$\Delta f_0 = \zeta(\Delta h - T\Delta s) \quad (6.126)$$

のようにエンタルピーとエントロピーの部分に分ける． Δh や Δs はモノマー単位あたりの量である．式 (6.123) の対数をとると

$$\ln c^* = \zeta \frac{\Delta h}{k_B T} - \frac{s}{s-1} \ln f + \ln M + \text{constant} \quad (6.127)$$

を得る。ここで M は高分子の分子量、 $constant$ は温度、分子量などによらない定数である。ゲル化濃度の測定により $\Delta h/k_B T$ の係数から架橋長 ζ が、 $\ln f$ の係数から多重度 s が推定できる。

このような考えにもとづいて行った解析の例を示そう。微結晶性ホモポリマーの場合には、 ζ 個の連続モノマーがひとかたまりになって架橋に参加しているので、これをひとつの官能基に対応させると、高分子 1 本あたりの官能数 f は、 $f = n/\zeta$ であると考えられる。式 (6.127) を整理すると

$$\ln c^* = \zeta \frac{\Delta h}{k_B T} - \frac{1}{s-1} \ln M + constant \quad (6.128)$$

となるので、 $\ln c^*$ を変数 $10^3/T + \ln M$ に対してプロットすると、一定分子量の高分子に対して温度を変化させたときの直線の傾き A から ζ がわかり、一定温度で様々な分子量の高分子についての実験データの傾き B から s がわかることになる。

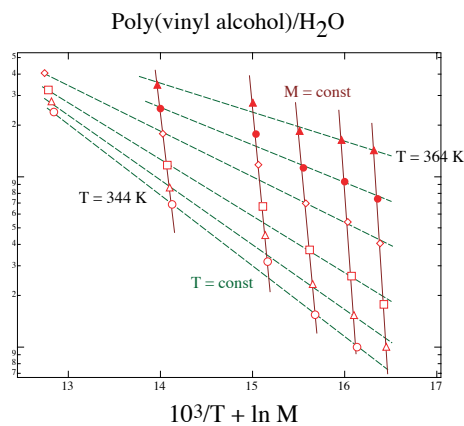


図 6.14 ポリビニルアルコール水溶液に対する修正エルドリッジ-フェリー法の適用。一定温度 T で分子量 M を変えてゲル化濃度 c^* を測定すると、直線（図の点線）の傾きから多重度が求められ、一定分子量の高分子に対して温度を変化させて c^* を求めると、対応する直線（図の実線）の傾きから架橋長が求められる。

この方法でポリビニルアルコール水溶液のゾル・ゲル転移を解析すると、図 6.14 のようになる。図 6.14 はゲルの融点の測定値を上記の解析法に従って整理しなおしたものである。傾き B は少し温度に依存し、高温で融解するゲルの方が大きい多重度をもっていることがわかる。データの傾きを調べると $A = -13.43$ で一定であるが、 $B = -0.38$ ($T = 91^\circ\text{C}$)、 $B = -0.9$ ($T = 71^\circ\text{C}$) のように見積られる。簡単のため微結晶の融解エンタルピーがバルク結晶のものと同一値をとると仮定すると $\Delta h = 1.64$ kcal/mol であるから、架橋長は $\zeta = 16.3$ となり一意に定まるが、多重度は $s = 3.6$ ($T = 91^\circ\text{C}$)、 $s = 2.1$ ($T = 71^\circ\text{C}$) となる。水素結合でつながった細長い架橋領域が形成されていることが想像される。低温ゲルの方が多重度が小さいのは、小さな微結晶のほうが融点が高いからである。架橋微結晶の表面自由エネルギーを考慮して理論を精密にすると、自然な形

で多重度の温度依存性が導かれるであろう。

以上の解析では簡単のために多重度の単分散性を仮定していたが、もっと一般に多重度に分布がある場合も調べられる。また、高分子の折りたたみの自由エネルギーを考慮することも必要である。このような修正を加えて具体的な実験データと比較するのは今後の課題である。

部分的に結晶性のブロックを多数含むような共重合体のゾル・ゲル転移については、官能数 f が結晶ブロックの数に比例するものと考えられるので、式 (6.127) の結果がそのまま適用できる。この場合、共重合体の組成を変えて転移濃度を測定することが必要である。

6.5 ネットワークの大域的構造

6.5.1 ネットワークの連結性に関する基本パラメータ

架橋点の局所的構造の解析法が確立したので、この節では、ネットワークの大域的（トポロジ的）な構造を定量化するパラメータにはどのようなものがあるのか考えよう。

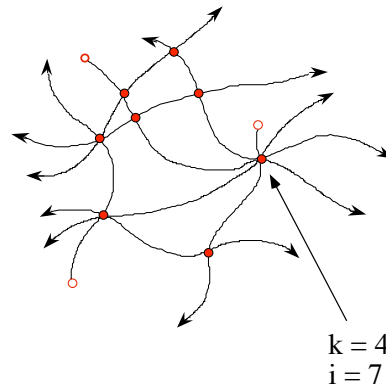


図 6.15 多重度 k と架橋点から出るパスの数 i

まず、架橋点がネットワークの母体にどのように埋め込まれているかに注目する。多重度が k であるような架橋点のうち、 i 個のパスで母体のネットワークにつながっているようなものを、 (i, k) 架橋点と呼ぶことにしよう (図 6.15)。末端に会合基がついていない場合にはパスの数 i は $0 \leq i \leq 2k$ の間の値をとることが可能であるが、末端基がある場合には少々注意が要する。たとえば、テレケリック高分子に対しては架橋点の中にある会合基からは 1 本の鎖しか出てこないで、 $0 \leq i \leq k$ である。 (i, k) 架橋点の数を $\mu_{i,k}$ とすると、多重度が k の架橋点の数は

$$\mu_k = \sum_{i=1}^{2k} \mu_{i,k} \quad (6.129)$$

で求められる。上限は末端基の存在に対応して変わる。

有効鎖の推定 次に、相隣る架橋点を結ぶ部分鎖を考えよう。ひとつの部分鎖に注目すると、外力によりネットワークが変形したとき応力を伝えるものと自由に振る舞うものがある。前者を弾性的に有効な部分鎖 (elastically effective chain), 後者を自由末端鎖 (dangling chain) と言う。ネットワークの弾性率は有効鎖の総数に比例するので弾性論的な立場から重要である。

さて、ネットワーク中のある部分鎖が弾性的に有効かどうか判定するために、スカンラン (J.Scanlan) とケース (L.C.Case) は次のような判定条件を考えた (1962年) :

”部分鎖の両端にある2つの架橋点に注目して、これらがいずれも3以上のパス数をもつタイプの架橋点であればその部分鎖は弾性的に有効な部分鎖である (図 6.16).”

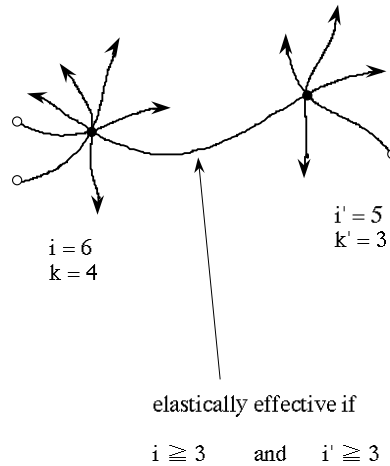


図 6.16 スカンラン-ケースによる有効鎖の判定条件. ひとつの部分鎖の両末端にある架橋点がいずれも3以上のパス数を有するとき、この部分鎖は弾性的に有効であるとみなす。

パス数が1の架橋点はネットワークにぶらさがっている自由端をつないでいる架橋点で、応力の影響を受けない部分であるから弾性的に無効である (図 6.17)。パス数が2の架橋点は2つの有効鎖をつないで1本の有効鎖にしている架橋点だから、あらたに有効鎖を生み出す点として数えてはいけない。このように考えるとスカンラン-ケースの判定条件はごく自然な判定条件であることがわかる。結局、パス数が3以上の架橋点だけが有効鎖を結合しているのである。そこで、以後パス数が3以上の架橋点を有効架橋点 (elastically effective junction) と呼ぶことにしよう。有効架橋点の総数は i について3以上の和をとり

$$\mu_{\text{eff}} = \sum_{k=2}^{\infty} \sum_{i=3}^{2k} \mu_{i,k} \tag{6.130}$$

で与えられる。また、有効鎖の総数は

$$\nu_{\text{eff}} = \frac{1}{2} \sum_{k=2}^{\infty} \sum_{i=3}^{2k} i \mu_{i,k} \quad (6.131)$$

となる。2で割ってあるのは両端の架橋点から重複して数えたのを補正するためである。

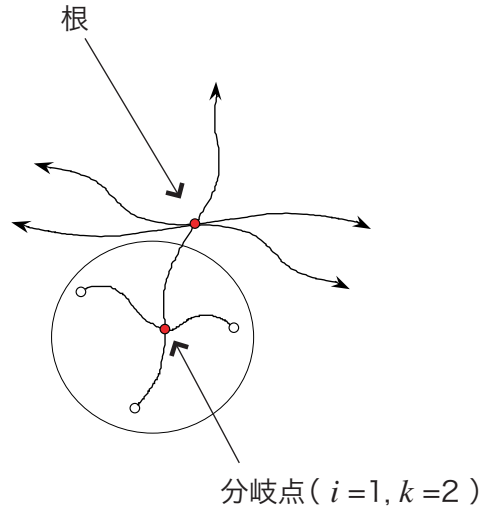


図 6.17 自由末端と分岐点

次に、架橋点からぶらさがっていて外力の影響を直接受けたくないような、ネットワーク中のいわば枝の部分があるか数えてみよう。図 6.17 に示すように、枝の元の部分は 1 本の部分鎖で多重度 k の架橋点につながっているはずである。枝の全体を末端グループ (dangling group) と呼ぼう。末端グループの中には架橋点がある。そこからさらに先の枝が分かれるのでこれらの架橋点は分岐点と呼ばれる。末端グループの数は枝の元のところにある架橋点 (根) に等しいから、

$$\nu_{\text{end}} = \sum_{k=2}^{\infty} \sum_{i=2}^{2k} (2k - i) \mu_{i,k} \quad (6.132)$$

で与えられることがわかる。数 $2k - i$ は母体につながるパス以外の部分鎖の数で、2以上の i について和をとってあるのは、ゲルにつながるパスがひとつだけの架橋点はすでに数えた末端グループ中の (枝先の部分) の分岐点に他ならないから、重複カウントをさけるためである。末端グループは応力を直接伝播しないので弾性率には寄与しないが、溶媒流とのまさつによる粘性抵抗は生じるので、ゲルの粘性率には大きな影響を与える。

以上のように結局ネットワーク中の架橋点の数 $\mu_{i,k}$ が温度と濃度の関数として求められれば、構造に関する基本的な特性量が求まることがわかった。

6.5.2 多重架橋ゲルのネットワーク構造

ネットワークの大域的構造に関する概念を多重架橋ゲル模型に適用して、具体的に有効架橋点数や有効鎖数を求めてみよう。

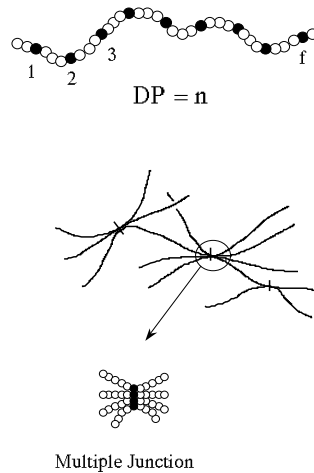


図 6.18 f 官能性一次高分子の多重架橋によるモデルネットワーク

簡単のため高分子は周期的に会合基を持つものとし、全重合度を n 、会合基数を f とする。今、架橋多重度の分布関数を

$$q_k \equiv k \text{ 重架橋点中の会合基の数} / \text{全架橋点中にある会合基の数} \quad (6.133)$$

で定義する。ここで架橋点と呼んでいるものは $k \geq 2$ のものだけであり、未反応基 ($k = 1$) は含まないことに注意。さて、確率 p_k は任意に選ばれた会合基が (未反応状態まで含んで) k 重架橋点に属する確率を表していたので、

$$q_k = p_k / \sum_{k \geq 2} p_k \quad (6.134)$$

の関係がある。したがって α を反応度とすると $p_1 = 1 - \alpha$, $p_k = \alpha q_k$ のように表せるはずである。

連結確率 さて、ネットワークの連結性を調べるために架橋点を結節点、部分鎖を結節点間をつなぐ経路と考えよう。任意に選んだ未反応の会合基が j 個の経路でネットワークの母体につながっている確率を ζ_j とする。たとえば、その会合基がネットワークから離れた有限サイズのクラスターに属している場合には $j = 0$ となる。線状高分子を考えているので j は 0, 1, 2 のいずれかの値を取る。任意に選ばれた会合基が反応していないか、あるいは反応しているとしてもゾル部分とのみつながっているような確率を u とす

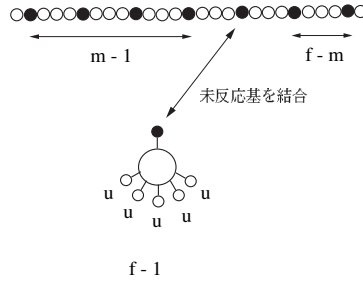


図 6.19 連結確率. 確率 ζ_j はパラメータ u を用いて表すことができる.

る. 確率 ζ_0 は選んだ会合基の両側に伸びる経路上にあるこの高分子に属する会合基がすべてゾル部分とのみにつながっていればよいので, 図 6.19 を参考にして

$$\zeta_0 = \frac{1}{f} \sum_{m=1}^f u^{m-1} u^{f-m} = u^{f-1} \quad (6.135)$$

で与えられることがわかる. 同様に ζ_2 は両側の経路がともに母体につながっていなければならないから

$$\zeta_2 = \frac{1}{f} \sum_{m=1}^f (1 - u^{m-1})(1 - u^{f-m}) = 1 + u^{f-1} - \frac{2(1 - u^f)}{f(1 - u)} \quad (6.136)$$

となる. 総和が 1 になる条件から

$$\zeta_1 = 1 - \zeta_0 - \zeta_2 = 2 \left\{ \frac{1 - u^f}{f(1 - u)} - u^{f-1} \right\} \quad (6.137)$$

となる. 定義として導入された確率 u は, 見方を変えると連結確率 ζ_0 で表すことができる. 任意に選ばれた会合基が反応していない確率は $1 - \alpha$, 反応しているとしてもゾル部分のみに連結している確率はその会合基の属する架橋点が k 重架橋点であれば $\alpha q_k \zeta_0^{k-1}$ で与えられるので, 結局

$$u = 1 - \alpha + \alpha \sum_{k \geq 2} q_k \zeta_0^{k-1} \equiv 1 - \alpha + \alpha \theta(\zeta_0) \quad (6.138)$$

となることがわかる. ここで関数 $\theta(x)$ は

$$\theta(x) \equiv \sum_{k \geq 2} q_k x^{k-1} \quad (6.139)$$

で定義されている. 式 (6.135) より $u^{f-1} = \zeta_0$ が成立するので ζ_0 は方程式

$$x = \{1 - \alpha + \alpha \theta(x)\}^{f-1} \quad (6.140)$$

の $0 < x < 1$ を満たす解であることがわかった. ($x = 1$ は常にこの方程式を満たすので 1 より小さい根が ζ_0 に該当する.)

一次分子が様々な官能数をもつ分子の集合体である場合には、 ζ_0 に対する方程式は官能基数の分布 w_f を用いて

$$x = \sum_f w_f \{1 - \alpha + \alpha\theta(x)\}^{f-1} \quad (6.141)$$

のように拡張される。

確率 q_k を用いると重量平均の架橋多重度は

$$\mu_w \equiv \sum_{k \geq 1} k p_k = 1 - \alpha + \alpha \sum_{k \geq 2} k q_k \quad (6.142)$$

と書けるが、関係式

$$\sum_{k \geq 2} k q_k = 1 + \theta'(1) \quad (6.143)$$

から $\mu_w - 1 = \alpha\theta'(1)$ であることに注意すると、ゲル点の条件は

$$\alpha\theta'(1)(f_w - 1) = 1 \quad (6.144)$$

のように関数 $\theta(x)$ の値 $x = 1$ での微係数を用いて表せることがわかる。

さて、 ζ_0 を用いるとゾル分率 w^S は

$$w^S = (1 - \alpha)\zeta_0 + \alpha\theta(\zeta_0)\zeta_0 = \zeta_0 u(\zeta_0) \quad (6.145)$$

で与えられる。第1項は未反応会合基がゲル部分に連結されていない確率、第2項は反応しているとしてもゾル部分とのみに連結している確率を表すからである (図 6.20)。

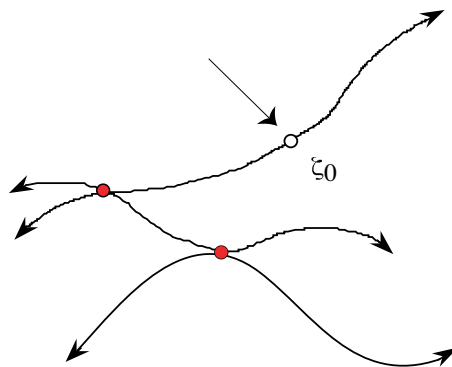


図 6.20 ゾル分率を求める方法

有効架橋点と有効鎖 会合基の連結確率がわかったので、これらを用いて弾性的に有効な鎖の数を表そう。まず、架橋点を多重度 k と連結経路数 i で特徴づける。タイプ (i, k) の架橋点とは、 i 個の経路で母体とつながっているような多重度が k の架橋点をさすことに約束した。経路数は $0 \leq i \leq 2k$ を満たす。

今、タイプ (i, k) の架橋点がネットワークの中に $\mu_{i,k}$ 個存在していたとすると

$$\mu_k \equiv \sum_{i=0}^{2k} \mu_{i,k} = (f\nu\alpha)(q_k/k) \quad (6.146)$$

は多重度 k の架橋点の総数である。ここで ν は高分子の総数、 $f\nu\alpha$ は反応している会合基の数、 k 架橋点だけをみるために q_k をかけ、架橋点数に換算するために k で割ってある。

さて、多重度 k のすべての架橋点のうち経路数が i であるようなものの割合を $t_{i,k}$ と書くと $\mu_{i,k} = \mu_k t_{i,k}$ であるので、 $t_{i,k}$ を求めることによりタイプ (i, k) の架橋点数が反応度と連結確率で表せることになる。割合 $t_{i,k}$ は次のようにして求められる。

今、ひとつの (i, k) 架橋点に注目し、仮想的にその結合を切断して会合基を引き離したとすると、定義により k 個のパスが得られる (図 6.21)。

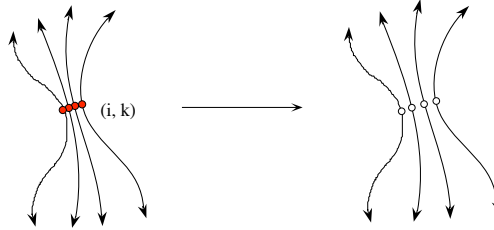


図 6.21 (i, k) 架橋点の構築

これらのパスのうちネットワークの母体につながっていないものが l_0 個、一重連結であるものが l_1 個、二重連結であるものが l_2 個存在するとすると、確率 $t_{i,k}$ は

$$t_{i,k} = \sum_{\{l\}} \frac{k!}{l_0! l_1! l_2!} \zeta_0^{l_0} \zeta_1^{l_1} \zeta_2^{l_2} \zeta_3^{l_3} \quad (6.147)$$

で与えられる。ここで $l_0 + l_1 + l_2 = k$ 、 $l_1 + 2l_2 = i$ が成立するはずである。そこで $l_2 = m$ とおくと、 $l_0 = k - i + m$ 、 $l_1 = i - 2m$ 、 $l_2 = m$ となる。与えられた k に対して m は $m = 0, 1, 2, \dots, i/2$ の値をとることができる。

以上の結果を総合すると基本的な関係

$$\mu_{i,k} = (f\nu\alpha)q_k \sum_{m=0}^{i/2} \frac{(k-1)!}{(k-i+m)!(i-2m)!m!} \zeta_0^{k-i+m} \zeta_1^{i-2m} \zeta_2^m \quad (6.148)$$

が得られる。

スキャンラン-ケースの判定条件にこの結果を代入すると、まず式 (6.130) より有効架橋点の総数が

$$\mu_{\text{eff}} = (f\nu\alpha) \left\{ \int_{\zeta_0}^1 \theta(x) dx - (\zeta_1 + \zeta_2)\theta(\zeta_0) - \frac{1}{2}\zeta_1^2\theta'(\zeta_0) \right\} \quad (6.149)$$

のように、関数 $\theta(\zeta_0)$ とその微分 $\theta'(\zeta_0)$ を用いて表せる。ここで ζ_0 は方程式 (6.140) の 1 より小さい根である。同様に有効鎖の総数は

$$\nu_{\text{eff}} = \frac{1}{2}(f\nu\alpha) \{ (2\zeta_2 + \zeta_1)[1 - \theta(\zeta_0)] - \zeta_1^2 \theta'(\zeta_0) \} \quad (6.150)$$

となる。また末端グループの数は

$$\nu_{\text{end}} = (f\nu\alpha) \{ (2\zeta_0 + \zeta_1)[1 - \theta(\zeta_0)] - 2\zeta_0\zeta_1\theta'(\zeta_0) \} \quad (6.151)$$

末端グループ中の分岐点の総数は

$$\mu_b = (f\nu\alpha)\theta(\zeta_0)\zeta_1 \quad (6.152)$$

となる。

これらの構造パラメータがわかると、有効鎖の平均長

$$n_{\text{eff}} = (n\nu)\zeta_2/\nu_{\text{eff}} \quad (6.153)$$

末端グループの平均長

$$n_d = (n\nu)\zeta_1/\nu_{\text{end}} \quad (6.154)$$

などのネットワークの大域的な特性が計算できるのである。

テレケリック高分子の場合 これまでは会合基は鎖の末端部にはないものと暗に仮定してきた。鎖の末端に存在する会合基に関してはパスの数の数え方が異なるので注意を要する。とくに、両末端に会合基がある場合、反応の終結状態 $\alpha \rightarrow 1$ では自由末端がなくなるので $\nu_{\text{end}} \rightarrow 0$ となるはずである。このような場合についてテレケリック高分子 ($f = 2$) で詳しく調べてみよう。連結確率 ζ_j を求めるため、任意の未会合の基に注目する。この基は鎖の末端に付いているのであるからパス数 $j = 2$ はありえない。したがって当然 $\zeta_2 \equiv 0$ となる。

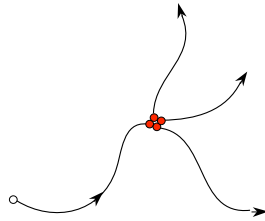


図 6.22 テレケリック高分子の連結パス

また、 $f = 2$ とおくと $\zeta_0 = u$, $\zeta_1 = 1 - u$ であることがわかるので、タイプ (i, k) の架橋点に対して

$$t_{i,k} = \frac{k!}{i!(k-i)!} \zeta_0^{k-i} \zeta_1^i \quad (6.155)$$

となる。ここで i は $0 \leq i \leq k$ の区間の値のみとることができる。有効架橋点の数はパス数 i が最大 k まで許されることに注意して

$$\mu_{\text{eff}} = \sum_{k=3}^{\infty} \sum_{i=3}^k \mu_{i,k} \quad (6.156)$$

となるが、具体的に計算を進めると結果の表式は式 (6.149) において $\zeta_2 = 0$ とおいたものに一致することがわかる。

同様に有効鎖数も

$$\nu_{\text{eff}} = \frac{1}{2} \sum_{k=3}^{\infty} \sum_{i=3}^k i \mu_{i,k} \quad (6.157)$$

となるが、これも式 (6.150) において $\zeta_2 = 0$ と置いた結果に一致する。しかし、自由端グループについては

$$\begin{aligned} \nu_{\text{end}} &= \sum_{k=2}^{\infty} \sum_{i=2}^k (k-i) \mu_{i,k} \\ &= (f\nu\alpha)[1 - \theta(\zeta_0) - \zeta_1\theta'(\zeta_0)]\zeta_0 \end{aligned} \quad (6.158)$$

となるので以前の結果と少し異なる。極限 $\alpha \rightarrow 1$ の極限で $\zeta_0 \rightarrow 0$ となり $\nu_{\text{end}} \rightarrow 0$ が確認される。

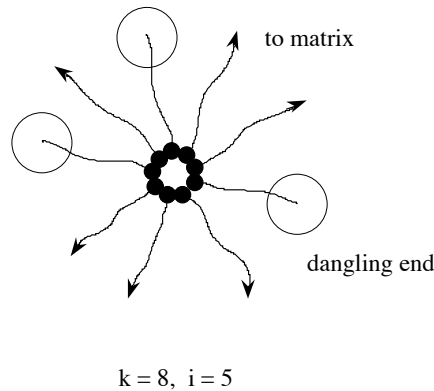


図 6.23 テレケリック高分子の架橋点

平衡弾性率からの推定 以上のような考えにもとづいてテレケリック会合高分子について μ_{eff} や ν_{eff} などを理論計算した結果を図 6.24 にしめす。図 (a) には、高分子鎖全体のうち、有効鎖の本数のしめる割合を、テレケリック ($f = 2$) 高分子で固定多重度 s の場合に反応度 α の関数としてプロットしてある。各曲線は異なる多重度に対応する。これを濃度にたいしてプロットしなると図 (b) のようになる。濃度は会合定数でスケールされた体積分率で表してある。曲線がたちあがるころの濃度がゾル・ゲル転移

の濃度に対応している。図(c)には、転移点付近のようすを拡大してしめしてある。臨界ゲル領域では $\nu_{\text{eff}}/\nu \simeq (\phi - \phi^*)^3$ のように古典的な臨界指数3であるが、図(b)で明らかのように、臨界領域はごくせまく、すぐに線形の領域にはいり、高濃度で一定の値に飽和する。これは十分にネットワークが発達した高濃度領域では有効鎖の本数が高分子の総数に比例することを示唆している。この理論曲線と実際の実験データとの比較を図6.25にしめす。会合定数 $\lambda(T)$ を調節して HEUR C16/35K に対する ν_{eff}/ν の測定値に理論曲線をフィットしてある。これから十分に発達した高濃度ネットワークでは、架橋点の多重度 s 、つまり疎水基の会合数が5~7であるように見積もれる。

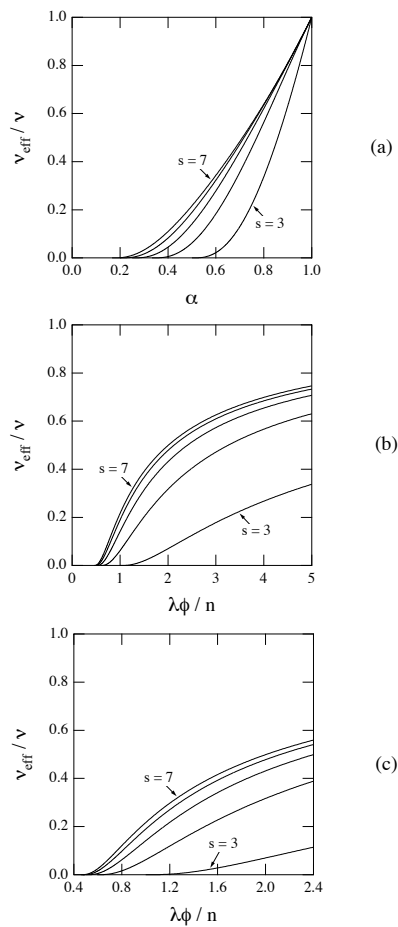


図 6.24 高分子濃度の関数としてみた有効鎖数

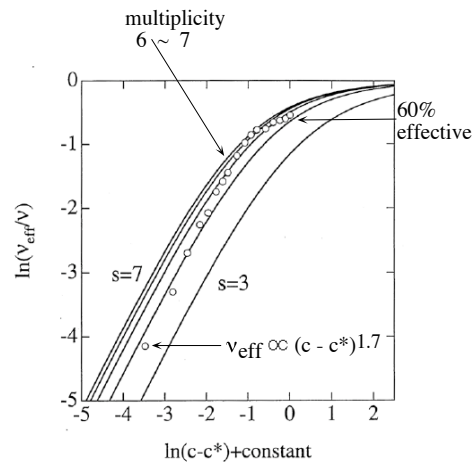


図 6.25 HEUR 水溶液の弾性率 (実験データ \circ) と有効鎖数の理論計算 (実線). 両末端疎水化ポリエチレンオキシドゲル中の弾性的に有効な鎖の割合を高分子濃度に対してプロット. 記号は HEUR C16/35K に関する実験結果. 実線は理論. 高濃度では多重度が 6~7 で約 60% が有効鎖であると推定される.