

第 1 章

ゲル化の反応論

この章では多官能性モノマーの縮合反応によって形成されるゲルについて、反応の統計理論の立場から、ゲル化点の判定条件、分子量分布、平均分子量などについて調べる。

1.1 ゲルとは？

1.1.1 ゲルの定義と分類

多数の高分子が、鎖上の特定の部位の結合により、おたがいに部分的につながってできた3次元の網目状構造物をゲルという。このような高分子どうしをつなぐ結合を架橋といい、結合点を架橋点という。ゲルは一般に溶媒である低分子を内部に含んでいるのがふつうで、組成的にはほとんど液体であるが、力学的性質は固体の性質をしめす。ゲルは架橋結合の強さによって化学ゲルと物理ゲルに分類される。化学ゲル（あるいは強結合ゲル）とは共有結合で架橋されたゲルで、鎖の分子運動により結合が切れるようなことがない。したがって、3次元ネットワークのトポロジカルな構造は、ゲルが形成された時点の構造のまま不変に保たれている。このように、統計的性質は決まっているが、実際にとる値は個別の試料ごとに異なり、熱運動では変えることのないような物理的自由度を凍結した自由度という。また、構造が凍結しているような体系をランダム系という。化学ゲルはランダム系の例である。これに対して、物理ゲル（あるいは弱結合ゲル）とは、いわゆる2次原子価（非共有結合）で架橋されていて結合エネルギーが熱エネルギー程度の大きさ程度のもので、分子運動の過程で架橋点が生成消滅するようなゲルのことをいう。物理ゲルでは架橋点の平均結合寿命 τ が重要なパラメータになる。たとえば、観測時間がこれより長いと結合-非結合の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、構造が凍結したようにみえるのである。温度や濃度の調整によって平衡状態が可逆的に実現されるので、物理ゲルは可逆ゲルともよばれる。しかし、すべてのゲルが明確に2種類に分類されるわけではなく、寿命 τ の大きさにしたがって、化学的なものから物理的なものまで広く分布しているのが現実である。

1.1.2 ゲルの構造とキャラクタリゼーション

ゲルは一般に図 1.1 のようなネットワーク構造をとる。架橋点から架橋点までの鎖は部分鎖とよばれる。各架橋点には、その点から何本の部分鎖が出ているかという官能数が、数値で示されている。架橋点に一端だけでつながり、他端は宙に浮いている部分鎖を遊んでいる部分鎖または自由末端鎖という。また、部分鎖に沿って一周するような経路をループ、独立なループの総数をネットワークのサイクルランク、部分鎖どうしが絡まりあってほぐれない状態になったものをネットワークにつかまった絡まりあい、遊んでいる部分鎖をすべて取り除いたときに残るネットワークの骨格の構造をスケルトンという。

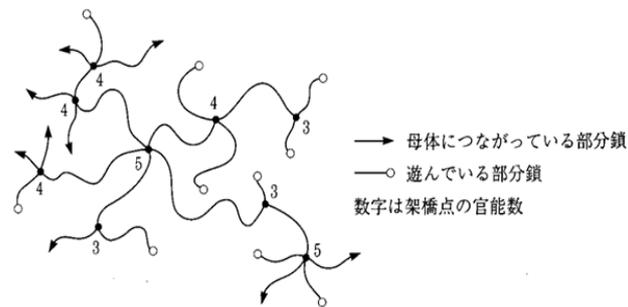


図 1.1 ネットワークの構造

このような構造の特性を調べるゲルのキャラクタリゼーション実験では、

- 架橋点の数 μ
- 部分鎖の数 ν
- 部分鎖の平均分子量 M
- 架橋点の官能数 ϕ
- 遊んでいる部分鎖の数 (自由端の数にひとしい) ν_{end}
- サイクルランク ξ

などの量を見出さなければならない。架橋点の数 μ と自由端の数 ν_{end} を合わせたものを ψ と書き、ラベル点とよぶことにしよう。 $\psi = \mu + \nu_{end}$ である。

【問題】 官能数が一定値 ϕ であるようなネットワークでは、次の2つの幾何学的な関係

$$\nu = \frac{1}{2}(\mu\phi + \nu_{end})$$

$$\xi = \nu - (\mu + \nu_{end}) + 1$$

が成立することを確かめよ。

【問題】 図 6.18 の高分子ネットワークについて，上にあげた 6 つの量を示せ．図 (a) のように，遊んでいる部分鎖の存在しないネットワークを完全網目という．図 (b) は，一次高分子のセグメント対をランダムに架橋したネットワークである．

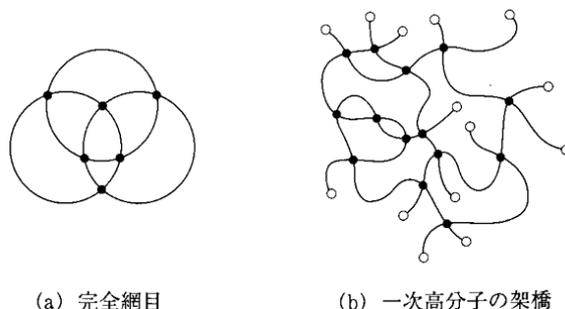


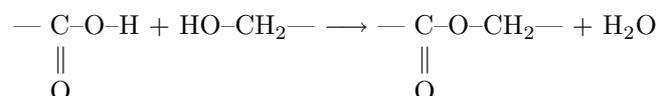
図 1.2 モデルネットワーク (a) 完全網目，(b) 一次高分子の架橋

1.1.3 ゲルの例

1.1.3.1 化学ゲル

3 個以上の官能基をもつ多官能性モノマーを縮合重合すると，分岐構造をもつ高分子が生成される．これが試料全体の大きさに達するまで成長するとゲルになる．一般に， f 個の同種の官能基をもつモノマー単位を $R\{A_f\}$ ，1 個の A 官能基と $f-1$ 個の B 官能基をもつモノマー単位を $R\{AB_{f-1}\}$ というような表し方をしよう．

結合反応によるゲル化反応の例としてトリカルバリル酸とエチレングリコールのエステル化反応を考えよう．簡単のために $-\text{COOH}$ 基を $-A$ ， $-\text{OH}$ 基を $-B$ で表すと，分子はそれぞれ図に示したような記号で書ける (図 1.3)．トリカルバリル酸は 3 官能性分子 (A_3 型)，エチレングリコールは 2 官能性分子 (B_2 型) である．エステル化反応は



であるから，縮合反応により図のような 3 次元的分子が生成される．このような 3 次元的生成物が巨視的なネットワークに成長するとゲルになる．

この他に，すでに準備されている線状高分子 (一次高分子という) の集合体中で高分子どうしを結合する架橋操作をほどこす方法がある．架橋操作には，架橋剤を混合して反応させ高分子を結合する方法，放射線を照射する方法，温度や pH を変化させる方法，などがある．1839 年にグッドイヤー (C. Goodyear) の発見した硫黄による生ゴム (ポリイソプレン) の架橋は，加硫法として工業的に有名である．これは，主としてジスルフィド結合 (C—S—S—C) により，異なる鎖に結合点をつくっているのである．

架橋点が一次分子を何個結合しているかという数を，その架橋点の多重度という．図

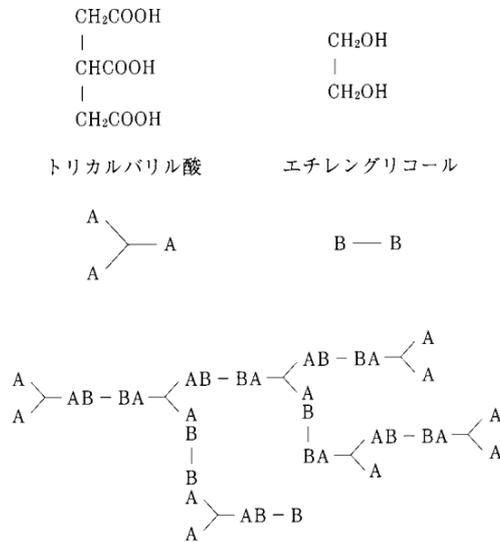


図 1.3 3官能性分子と2官能性分子との縮合反応によるゲル化

1.4 に3官能性一次分子 ($R\{A_3\}$) の結合でできたネットワークをしめす。反応による結合点 (点線で囲んである) には、その多重度を数値でしめしてある。縮合反応や加硫法では対になって結合するので架橋多重度は2である。

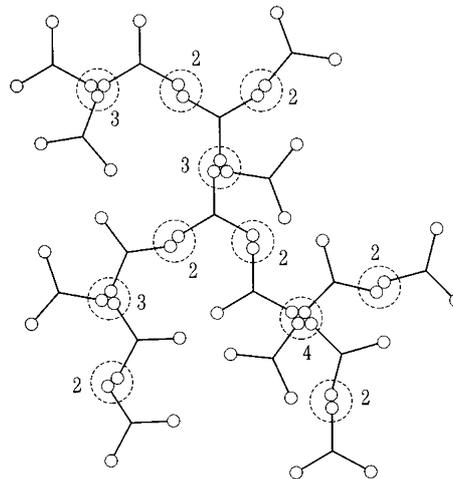


図 1.4 架橋多重度。3官能性モノマーの多重縮合で数字は架橋点の多重度を表す。

1.1.3.2 物理ゲル

物理結合による架橋は、複雑な構造をとる場合が多い。また、架橋点ではなく、多くのモノマー単位を含むひろがった架橋領域になる場合もある。例をあげよう。

- 水素結合

高分子の側鎖基間の水素結合による架橋である (図 1.5 (a)). 2つの基が対結合し、結合力が方向性と飽和性をもつという点では化学ゲルと類似している。しかし、溶媒中の水素結合は、熱運動により容易に切断される。非極性溶媒によるポリエチレンオキシドとポリアクリル酸混合溶液のように高分子に特有のはしご型連鎖状の水素結合領域が形成され、ジッパーのような架橋構造を有するゲルもある。

- 疎水性凝集

水溶性高分子を短い疎水鎖 (アルキル鎖など) で修飾した分子は水溶液中で疎水鎖が凝集し、ミセルを形成して、これが架橋点となり、ゲル化する (図 1.5 (b)). このような疎水鎖で分子会合を引き起こすような水溶性高分子は会合高分子と総称されている。例えばポリエチレンオキシドの両末端に短いアルキル鎖 ($-C_nH_{2n+1}$, $n = 12 \sim 25$) をつけた高分子 (テレケリック会合高分子とよばれる) では分子量や多重度、結合の強さなどがあらかじめわかっているため、物理ゲルのモデル体系とみなすことができる。ABA 型の 3 ブロック共重合体も同様である。

- 双極子モーメントをもつ側鎖基の静電力による凝集

高分子が鎖上で適当な間隔をあけて双極子モーメントをもつと、双極子相互作用により架橋される (図 1.5 (c)). 凝集体 (マルティプレット) のまわりは高分子鎖がつまった構造になるため、架橋点の多重度には上限がある。静電凝集の例としては、各種イオノマー、とくにポリスチレンスルホン酸のアルカリ金属塩 (ナトリウムなど) がある。

- 微結晶形成

高分子の結晶性セグメントの微結晶生成により鎖が結合される場合である (図 1.5 (d)). 全体としては、微結晶のあいだを高分子鎖がつなぐ房状ミセル構造をもつものや、架橋領域で折りたたみ結晶ができるものが考えられる。微結晶が安定に存在するためにはそのサイズがある一定の値 (臨界核) 以上でなければならないから、架橋領域には下限サイズがある。また、微結晶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たた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して微妙である。大きな過冷却度ではゲルになりやすい。したがって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。例としては、ポリビニルアルコールやアイソタクチックポリスチレンの溶液を過冷却したときのゲルがある。

- 絡まりあいや錯体形成による架橋

高分子鎖の特定部分が、溶媒分子やイオンをまきこんだ錯体を形成して架橋ができる場合や、高分子が 2 重、3 重に絡まりあってヘリックス状の架橋領域が形成される場合などである。架橋のために高分子のコンホメーションが変化しなければならない。したがって、ゲル化の前駆現象としてコイル-ヘリックス転移のような形態転移がみられる場合がある。例としては、 κ -カラギーナン、アルギネートなどの天然多糖高分子水溶液のゲルがある (図 1.5 (e)).

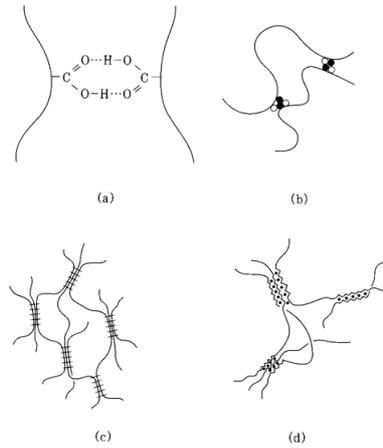


図 1.5 いろいろなタイプの物理結合

1.2 ゾル-ゲル転移の古典論

多官能性分子の縮合重合反応によって化学ゲルを合成する場合には、反応の進行度と生成物の分子量分布との関係をあらかじめ予測できると便利である。このような分子量の分布を理論的に導く場合の根拠となる原理として、

“重合体中のすべての官能基が同じ反応度をもつ”

という事実がある。つまり、分子がある程度大きくなると、各官能基は分子の大きさによらない固有の反応性をもつようになる、という事実である。以下で簡単な例について、固有反応性の仮定のもとに分子量分布を導いてみよう。分子量分布に関する考察を行なうと、無限に大きな分子量をもつ構造物（ゲル）が生成するための臨界条件が明らかになる。これは、数学的には、重量平均の分子量が発散する点

$$\bar{M}_w = \infty \quad (1.1)$$

として定義される。つまり、ゲル化点は体系が巨視的な大きさにまで連結される点として、幾何学的に定義されるのである。このように、有限の分子量の生成物（ゾルとよばれる）の中に、無限大の連結構造物（ゲル）が出現する現象を、ゾル-ゲル転移という。

1.2.1 不規則分岐

$R\{AB_{f-1}\}$ 型の分子（単量体）の縮合反応を考える。反応は A 基と B 基の対の間だけにおこるものとする。 m 個の分子で構成される反応物を m -量体とよぶ。 m -量体は内部にループを形成することもあるが、数えあげを厳密におこなうために、図 1.6 のような内部にループのない枝わかれした構造のものだけを考えることにする。このような構造を

ケーリーの樹木構造 (Cayley) とよぶ。また、樹木構造だけを考え、ループ構造を無視する近似法を樹木近似という。

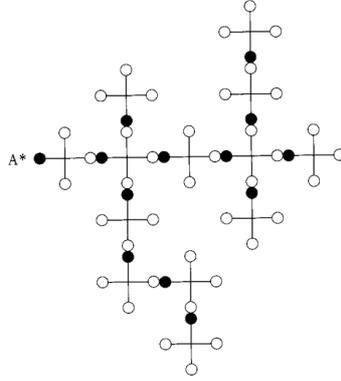


図 1.6 AB_3 型分子で形成される樹木構造

いま、B 基が反応している確率 p_B を α とすると、A 基が反応している確率 p_A は $(f-1)\alpha$ である。したがって、 α は $0 \leq \alpha \leq 1/(f-1)$ の範囲の値をとり得る。このように、どの基も同じ確率で反応していると考えてよいのは、固有反応性の仮定によるものである。

さて、 m -量体は総数 m 個の A 基と、 $(f-1)m$ 個の B 基をもち、このうち $m-1$ 個の A 基と、 $m-1$ 個の B 基は反応している。したがって、未反応でのこっている B 基は $(f-1)m - (m-1) = fm - 2m + 1$ 個あるはずである。各 m -量体には未反応の A 基がひとつだけ含まれているので (図 1.6 をみよ)、任意に選んだ未反応の A 基が m -量体に属する確率 (すなわち、体系中の未反応 A 基の総数に対する m -量体中の未反応 A 基の割合) は、 m -量体の数分布 $f_m \equiv N_m / \sum_j N_j$ と等しくなる。ここで N_m は体系の中の m -量体の数である。この分布は

$$f_m = \omega'_m \alpha^{m-1} (1-\alpha)^{fm-2m+1} \quad (1.2)$$

で与えられることがわかる。ここで、 ω'_m は、 m 個の単量体から 1 個の m -量体をつくる組み合わせの方法の数である。この方法の数は、つぎのようにして求めることができる。

まず、一時的に m 個の単量体は互いに区別がつくものと考え、1 から m までの番号をつけておく。区別できないものに番号をつけて区別したためにおこる数え過ぎは、あとで補正することにする。全体で $fm - m$ 個の B 基から反応させる $m-1$ 個の B 基をえらぶ方法の数は $f_{m-m} C_{m-1} = (fm-m)! / (m-1)! (fm-2m+1)!$ 通りある。これに同一単量体内での反応を避けて、A 基を結合する。その方法は $(m-1)!$ 通りある。最後に、それぞれの単量体は同一で区別できないので、数え過ぎの補正をするため因子 $m!$ で割る。結果は

$$\omega'_m = \frac{(fm-m)!}{m!(fm-2m+1)!} \quad (1.3)$$

となる。整理するとクラスターの数分布は

$$f_m = \frac{1-\alpha}{\alpha} \omega'_m \beta^m \quad (1.4)$$

となることがわかる。ここで、

$$\beta = \alpha(1-\alpha)^{f-2} \quad (1.5)$$

である。

樹木近似では一つのボンドが形成される度に単量体の数が一つ減るのでクラスターの総数は

$$M \equiv \sum N_m = N - (f-1)\alpha N = N[1 - (f-1)\alpha] \quad (1.6)$$

となる。これはまた、体系中に未反応で残っている A 基の数に等しい。数分布 (1.4) に対するモーメント (以下の [問題 1] を参照) を用いると、数平均の重合度は

$$\langle m \rangle_n = \frac{1}{1 - (f-1)\alpha} \quad (1.7)$$

重量平均の重合度は

$$\langle m \rangle_w = \frac{1 - (f-1)\alpha^2}{[1 - (f-1)\alpha]^2} \quad (1.8)$$

であることが導かれる。重量平均は $\alpha = \alpha^* \equiv 1/(f-1)$ で発散するので、これがゲル化点である。この点は、A 基の反応度では 1 にあたる点なので、A 基がすべて反応し終わった終局的状態でのみ、分子が巨視的大きさにつながることを意味している。したがって、この系ではゲル化後の領域 (ポストゲル領域) は存在しない。

1.2.2 縮合反応

つぎに、 $R\{A_f\}$ 型の単量体の縮合反応を考えよう。この節でも、数えあげを正確におこなうために、樹木近似をもちいる。ゲル化反応に対するこのような近似法は、1940 年代にフローリ (P.J.Flory) やストックメイヤー (W.H.Stockmayer) により発展され、今日ではゲル化の古典理論とよばれている。

ゲル化前の性質 体系中にある単量体の総数を N とする。 m -量体は反応した A 基を $2(m-1)$ 個、未反応の A 基を $fm - 2(m-1) = fm - 2m + 2$ 個もつ (図 1.7)。体系中の未反応基の総数 $fN(1-\alpha)$ 個の中から任意に選んだ未反応基が m -量体に属する確率

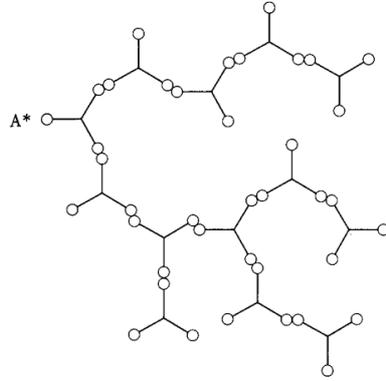
$$P_m = [(f-2)m + 2]N_m / [fN(1-\alpha)] \quad (1.9)$$

を考えると、この未反応基の属する分子に残りの $l-1$ 個の分子を結合させる方法の数は、前節ででてきた場合の数 ω'_m に一致するので

$$P_m = \omega'_m \alpha^{m-1} (1-\alpha)^{fm-2m+1} \quad (1.10)$$

と書かれることがわかる。これから、

$$N_m = N \frac{f(1-\alpha)^2}{\alpha} \omega_m \beta^m \quad (1.11)$$

図 1.7 A_3 型分子で形成される樹木構造

となる。パラメータ β は式 (1.5) で定義されたものと同一である。今度は係数 ω'_m のかわりに、

$$\omega_m \equiv (fm - m)!/m!(fm - 2m + 2)! \quad (1.12)$$

が現われた。体系中にある反応した A 基の対の数 (すなわちボンドの数) は $(fN)\alpha/2$ 個あり、樹木近似ではひとつのボンドを形成するためにひとつの単量体が結合されるので、単量体の数が 1 だけ減少する。したがって、クラスターの総数 $M \equiv \sum N_m$ は、

$$M = N - (fN)\alpha/2 = N(1 - f\alpha/2) \quad (1.13)$$

である。これから、分子量の数分布 $f_m \equiv N_m/M$ は

$$f_m = \frac{f(1 - \alpha)^2}{\alpha(1 - f\alpha/2)} \omega_m \beta^m \quad (1.14)$$

となる。[問題 1] で求められたモーメントを使うと、数平均分子量は

$$\langle m \rangle_n = \frac{1}{1 - f\alpha/2} \quad (1.15)$$

で与えられる。同様にして、クラスターの重量分布 $w_m \equiv mN_m/\sum mN_m$ は

$$w_m = \frac{f(1 - \alpha)^2}{\alpha} m \omega_m \beta^m \quad (1.16)$$

重量平均分子量は

$$\langle m \rangle_w = \frac{1 + \alpha}{1 - (f - 1)\alpha} \quad (1.17)$$

となる。反応度 α が

$$\alpha = 1/(f - 1) \equiv \alpha^* \quad (1.18)$$

のときに、重量平均の分子量が無限に大きくなるので、巨視的なクラスターが生成することがわかる。これが、樹木近似でのゲル化点である。ゲル化点では、数平均分子量は有限

の値 $\langle m \rangle_n = 2(f-1)/(f-2)$ にとどまっている。以上の結果は図 1.8 の実線のうちゲル化点 (α^*) に達するまでの領域の部分に対応している。

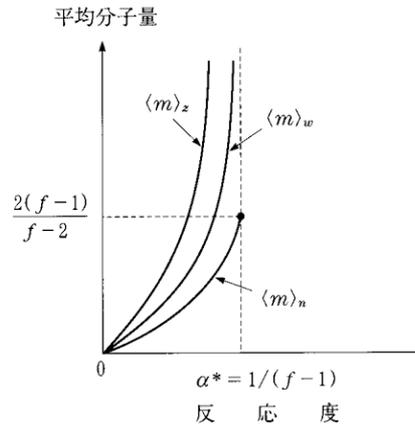


図 1.8 A_f 型分子のゲル化にともなう平均分子量の変化

【問題 1】 ω'_m と ω_m を係数にもつようなべき級数に関する k 次のモーメントを

$$S'_k \equiv \sum_{m=1}^{\infty} m^k \omega'_m \beta^m, \quad S_k \equiv \sum_{m=1}^{\infty} m^k \omega_m \beta^m$$

で定義する。

$$S'_0 = \frac{\alpha}{1-\alpha}, \quad S'_1 = \frac{\alpha}{(1-\alpha)[1-(f-1)\alpha]}, \quad S'_2 = \frac{\alpha[1-(f-1)\alpha^2]}{(1-\alpha)[1-(f-1)\alpha]^3}$$

$$S_0 = \frac{\alpha(1-f\alpha/2)}{f(1-\alpha)^2}, \quad S_1 = \frac{\alpha}{f(1-\alpha)^2}, \quad S_2 = \frac{\alpha(1+\alpha)}{f(1-\alpha)^2[1-(f-1)\alpha]}$$

であることをしめせ。

【問題 2】 重量分布 (1.16), 重量平均分子量 (1.17) を導け。

ゲル化後の性質 これまでの樹木近似をそのまま適用すると、ゲルの網目も樹木構造をもつと仮定するのが自然である。ゲルは m 量体の $m \rightarrow \infty$ の極限とみなせるので、ゲル網目の反応度は

$$\alpha = \lim_{m \rightarrow \infty} 2(m-1)/fm = 2/f \quad (1.19)$$

であるはずである。そこで、反応度 α がゲル化点 α^* を越すと、ゾル部分の反応度がいつも一定値 α^* に保たれるように、有限の大きさをもつ多量体がゲルのネットワークに結合していくと仮定する。ゲルの重量分率を w_G とすると、全体の反応度は

$\alpha = (2/f)w_G + \alpha^*(1 - w_G)$ となるから

$$w_G = \frac{(f-1)\alpha - 1}{1 - 2/f} \quad (1.20)$$

である。このようにして得られたゲルの重量分率は、 $\alpha = 1/(f-1)$ から立ち上がり、 $\alpha = 2/f$ で 1 になる線型の関数である。つまり、反応が終結 ($\alpha = 1$ のこと) する前に、すべての分子がゲルのネットワークに結合することになる。また、ゾル部分は常に臨界状態 ($\alpha = \alpha^*$) に留まっている。このような解釈はストックメイヤーによるもので、ストックメイヤーの取扱いとよばれている (図 1.9 の実線 S)。

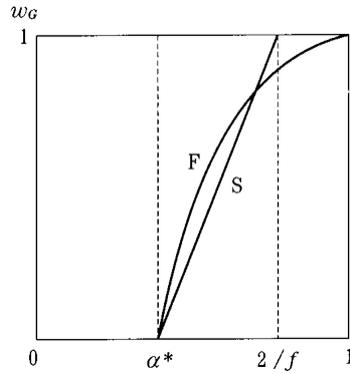


図 1.9 ゲル部分の重量分率. スtockメイヤーの取扱い (S) とフローリの取扱い (F)。

一方、フローリはゲルのネットワーク中に限ってループをつくる反応を許すような解釈を行ない

$$w_G = 1 - \frac{(1-\alpha)^2\alpha'}{(1-\alpha')^2\alpha} \quad (1.21)$$

の結果を得た。ここで、 α' は、 α が α^* を越えたときに、同じ $\beta \equiv \alpha(1-\alpha)^{f-2}$ の値を与えるような、 α^* より小さいもうひとつの反応度のことである。即ち α' は条件

$$\beta = \alpha(1-\alpha)^{f-2} = \alpha'(1-\alpha')^{f-2} \quad (1.22)$$

を満たす α^* より小さい根として求められる。ゾル中の有限サイズのクラスターの重量分布は式 (1.16) 中の β の定義式に表れる α を α' で置換したもので与えられると考えるのである。ゾル部分の重量は w_m の和で与えられるから、ポストゲル領域ではゾル分率が

$$w_S = \sum_{m \geq 1} w_m = \frac{(1-\alpha)^2\alpha'}{(1-\alpha')^2\alpha} \quad (1.23)$$

で与えられ、したがってゲル分率が式 (1.21) となる。体系全体の反応度が α 、ゾル部分の反応度が α' であるから、ゲル部分の反応度 α'' は

$$\alpha = \alpha'w_S + \alpha''w_G \quad (1.24)$$

の関係から求まる。当然ながら α'' は $2/f$ より大きい。それでフローリの取扱いではゲルのネットワーク中に限り内部ループの形成が許される近似法になっていることがわかる。また、反応の終結と同時に、すべての分子がゲル部分になる (図 1.9)。図 1.10 には、フローリのもとめた 3 官能性分子の縮合反応に対する重量分布関数とゲル部分の重量分率を、反応度の関数として示してある。ゲル分率 w_G はゲル点である $\alpha = 0.5$ の位置から線型に立ち上がる。(数, 重量, z -) 平均分子量の振る舞いは、図 1.8 の実線のポストゲル領域の部分に対応している。

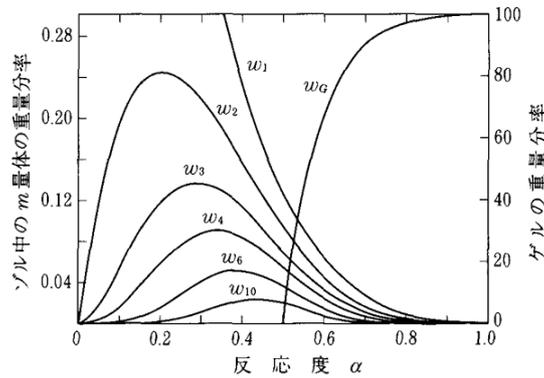


図 1.10 3 官能性 A_3 型分子の縮合反応による重量分子量分布とゲル化

1.2.3 多分散一次分子

この節では、いろいろな官能数を有する一次分子の混合体のゲル化反応を考える。体系中に f 官能性の分子 $R\{A_f\}$ が N_f 個存在するものとする (図 1.11)。 $f = 1, 2, \dots$ である。一次分子の総数は $\sum N_f \equiv N$ であり、官能基の総数は $\sum fN_f \equiv \Psi$ で与えられる。今、官能基の数に関する分布を

$$w_f \equiv fN_f / \sum fN_f \quad (1.25)$$

で定義することにする。分子の数ではなく官能基の数で定義されていることに注意しよう。数平均官能数は

$$f_n \equiv \sum fN_f / \sum N_f = \left(\sum w_f / f \right)^{-1} \quad (1.26)$$

重量平均官能数は

$$f_w \equiv \sum f^2 N_f / \sum fN_f = \sum fw_f \quad (1.27)$$

で与えられる。

反応のある段階で生成したクラスターを特徴づけるためには、ベクトル量 $\mathbf{m} = (m_1 \ m_2 \ \dots)$ を用いる。この指数はクラスターが f 官能性モノマー m_f 個から成る

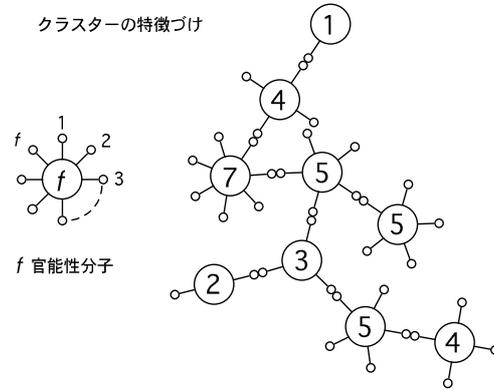


図 1.11 多分散官能性分子混合系におけるタイプ $\mathbf{m} = (1, 1, 1, 2, 3, 0, 1)$ のクラスター

ことを表している (図 1.11). 例えば図 1.11 の中のクラスターの型ラベルは $\mathbf{m} = (1, 1, 1, 2, 3, 0, 1)$ である. 今, 指数 \mathbf{m} で指定されたタイプのクラスターが体系中に $N(\mathbf{m})$ 個存在するとする. 前節の数え上げのプロセスを繰り返すことにより, 反応度が α であるときのクラスターの分布は

$$N(\mathbf{m}) = \left(\sum f N_f \right) \frac{(\sum f m_f - \sum m_f)!}{(\sum f m_f - 2 \sum m_f + 2)!} \times \alpha^{\sum m_f - 1} (1 - \alpha)^{\sum f m_f - 2 \sum m_f + 2} \prod_{f \geq 1} \frac{(w_f)^{m_f}}{m_f!} \quad (1.28)$$

で与えられることが分かる. 前節の単分散系の結果において $f m \rightarrow \sum f m_f$, $1/m! \rightarrow \prod (w_f)^{m_f} / m_f!$ の置換を行えばこの結果が得られることは明らかである. 重量平均分子量は

$$\left\langle \sum f m_f \right\rangle_w = \frac{f_w (1 + \alpha)}{1 - (f_w - 1) \alpha} \quad (1.29)$$

となるので, ゲル点は条件

$$(f_w - 1) \alpha = 1 \quad (1.30)$$

で決まる.

特殊な場合として, $f = 2$ (非分岐モノマー) と 1 種類の $f (\geq 3)$ (分岐モノマー) のみの混合体を考えよう. クラスターの型は (m_2, m_f) で指定される. 簡単のために $m_2 = l$, $m_f = n$ と書くことにすると, クラスターの数は

$$N_{lm} = \left(\sum f N_f \right) \frac{(l + f m - m)!}{(f m - 2n + 2)!} \alpha^{l+m-1} (1 - \alpha)^{f m - 2m + 2} \frac{w_2^l w_f^m}{l! m!} \quad (1.31)$$

で与えられる. そこで分岐モノマー中の官能基の割合を $w_f = \rho$ と書くことにすると $w_2 = 1 - \rho$ であり,

$$N_{lm} = \left(\sum f N_f \right) \frac{(1 - \alpha)^2}{\rho \alpha} \omega_{lm} \eta^l \zeta^m \quad (1.32)$$

のような簡単な形にまとめられる。ここでパラメータ η と ζ は

$$\eta \equiv (1 - \rho)\alpha \quad (1.33)$$

$$\zeta \equiv \rho\alpha(1 - \alpha)^{f-2} \quad (1.34)$$

で定義される。 $\rho = 0$ では線状重合体、 $\rho = 1$ では f 官能性分子の縮合の場合に帰着するので、このクラスター分布は両者を結ぶ一般的な結果であることが分かる。クラスターの総数 $M \equiv \sum N_{lm}$ は

$$M = \underbrace{N_2 + N_f}_{\text{monomers}} - \frac{\alpha}{2} \underbrace{(2N_2 + fN_f)}_{\text{cross-links}} \quad (1.35)$$

となり、反応対がひとつ生成するごとに分子数が1個減少していることがわかる。また $f_w = f\rho + 2(1 - \rho) = (f - 2)\rho + 2$ であるから、式 (1.30) よりゲル点は条件 $[(f - 2)\rho + 1]\alpha = 1$ から決定される。

1.2.4 一次高分子の架橋

次に一次分子が高分子の場合を考えよう。放射線照射や架橋剤混合によってモノマーがランダムに対結合していくような反応を考察する。このような架橋反応をランダム架橋と言う。一次高分子はモノマー n 個からなる鎖であるとし、どのモノマーも等確率で架橋されるものと仮定する（固有反応性の仮定）。すると、各モノマーは官能基と考えることができるので、前節の結果で $f = n$ と考えてよい。通常、高分子の重合度は大きいので $n \rightarrow \infty$ の極限を考える。ただし、高分子1本当たりについての反応したモノマーの数

$$\alpha n \equiv \gamma \quad (1.36)$$

は一定に保たれるものとする。つまり、 γ を一定にしながら $\alpha \rightarrow 0$ の極限をとるのである。この時の γ の値を架橋指数（**crosslink index**）と言う。

$$\beta \equiv \alpha(1 - \alpha)^{n-2} \simeq \frac{\gamma e^{-\gamma}}{n} \ll 1$$

$$\omega_m = \frac{(nm - m)!}{m!(nm - 2m + 2)!} \simeq n^m$$

などの極限形を用いると、クラスターの分子量分布は

$$w_m \simeq \frac{n^2}{\gamma} m(\gamma e^{-\gamma})^m \quad (1.37)$$

となることが分かる。従って、ゲル化点は条件 $\gamma e^{-\gamma}$ が γ の関数として最大値をとる点

$$\gamma^* = 1 \quad (1.38)$$

で決定される。つまり、ゲル化するためには高分子1本当たり平均して1個のモノマーが架橋されていけばよいことがわかる。ポストゲル領域ではフローリの取扱いにおける関係

式 (1.23), すなわち

$$\sum_{m \geq 1} w_m = \frac{f(1-\alpha)^2}{\alpha} S_1(\alpha') \quad (1.39)$$

において同様の極限をとると

$$w_S = \gamma'/\gamma, \quad w_G = 1 - \gamma'/\gamma \quad (1.40)$$

であることが導かれる。ここで α' (あるいは γ') は、与えられた β の値に対して方程式

$$\beta = \alpha'(1-\alpha')^{f-2} \simeq \frac{\gamma'}{n} e^{-\gamma'}$$

を満たす α 以外のもうひとつの根であり、

$$S_1(\alpha') = \frac{\alpha'}{f(1-\alpha')^2} \simeq \frac{\gamma'}{n^2}$$

である。

1.3 異分子間結合

1.3.1 分岐係数によるゲル点の決定

これまででは同一種類の分子が反応してゲル化が起こるような場合のみを考察してきた。この節では異種分子間の反応を考えよう。典型的なモデル体系として f 官能性の A 分子 $R\{A_f\}$ と g 官能性の B 分子 $R\{B_g\}$ が反応して A, B の混合ネットワークが生成される場合を考察する。このような混合系を $R\{A_f\}/R\{B_g\}$ と書くことにする。A 基同士, B 基同士の反応も許されるような最も一般的な場合も考えられるが、ここでは簡単のため A 基と B 基との間のみ結合が起こるような反応を考えることにする (図 1.12)。

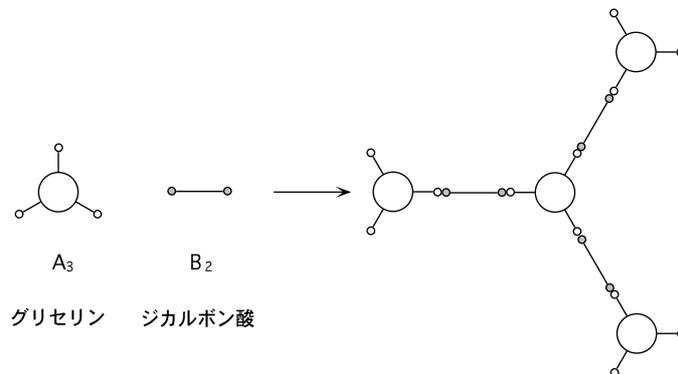


図 1.12 エステル化反応

反応のある段階で生じるクラスターの分子量分布の詳細を検討する前に、分岐係数を解析することにより簡便にゲル化点を見出す方法を説明する。

ここで分岐係数 α とは、体系中の分岐モノマーの中のひとつに注目したとき、その官能基が連結した経路を経て次の同一種に分岐モノマーに到達するような確率で定義される (図 1.13).

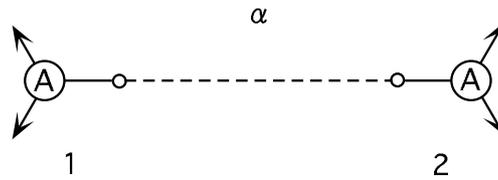


図 1.13 分岐係数

今、ひとつの経路に沿ってある f 官能性の分岐モノマーまで到達したとする。この経路が切断されることなく、次々につながって無限の領域まで伸びて行くためには、進行方向の $(f - 1)$ 個の分岐経路のうち少なくとも 1 個が確率 1 で次の分岐モノマーに達すれば良いので、ゲル点の条件は

$$(f - 1)\alpha = 1 \quad (1.41)$$

で与えられることがわかる (図 1.14)。このように、分岐係数を用いたゲル化点の導出は、平均分子量を計算する必要がないので直観的であり、かつ、簡明なので、いろいろな系に有効に適用されている。

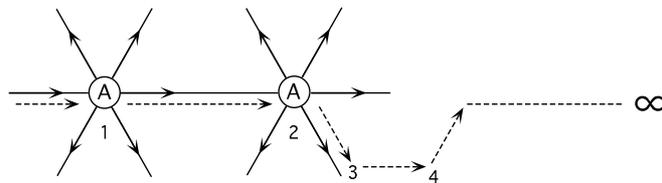


図 1.14 ゲル化条件

[例 1] $R\{A_f\}/R\{B_g\}$ 系の分岐係数 (AB 間のみ反応)

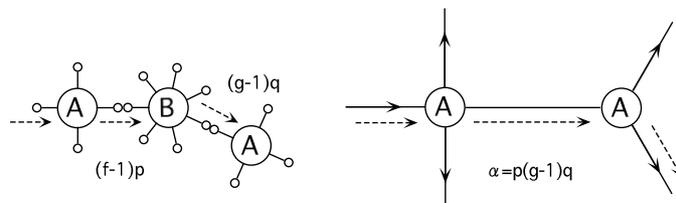


図 1.15 A_f/B_g 混合系の分岐係数

A の官能基が反応している確率を p , B の官能基のそれを q とする. 図 1.15 のように, ある A モノマーから次の A モノマーまで結合している確率は $\alpha = p(g-1)q$ なので, ゲル点は

$$(f-1)p(g-1)q = 1 \tag{1.42}$$

で与えられる.

[例 2] $R\{A_f\}/R\{A_2\}/R\{B_2\}$ 混合系 (AB 間のみ反応)

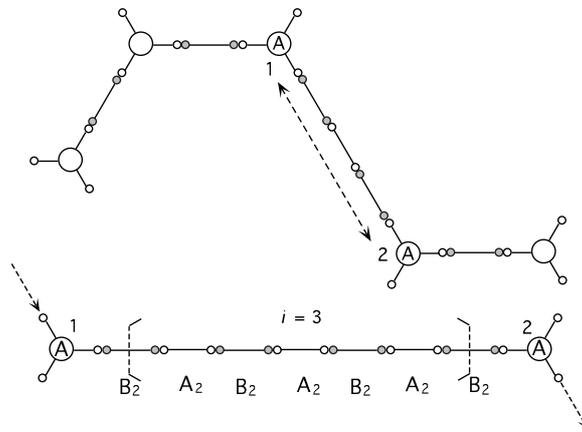


図 1.16 $A_f/A_2/B_2$ 混合系の分岐係数

一般の構造は図 1.16 のようになる. 今, 分岐モノマー $R\{A_f\}$ 中の A 官能基の数を体系中の A 官能基の総数で割ったものを ρ と書くことで定義すると, $R\{A_f\}$ から次の $R\{A_f\}$ に至る経路の構成を考えることにより分岐係数は

$$\alpha = \sum_{i=0}^{\infty} p\{q(1-\rho)p\}^i q\rho = \frac{pq\rho}{1-pq(1-\rho)} \tag{1.43}$$

となることが分かる. ゲル点は $(f-1)\alpha = 1$ より

$$[(f-2)\rho + 1]pq = 1 \tag{1.44}$$

である. A 官能基は A_2 と A_f の中にあるので, A モノマーの平均官能数 f_w は $f_w = 2(1-\rho) + f\rho = (f-2)\rho + 2$ で与えられる. これを用いてゲル化点の条件を表すと

$$(f_w - 1)pq = 1 \tag{1.45}$$

となる. 特別な場合として A_2 がないときは $\rho = 1$ なので $\alpha = pq$ となり, ゲル点は $(f-1)pq = 1$, A, B 基が同数あるときには $p = q$ となるので $\alpha = p^2\rho/[1-p^2(1-\rho)]$ である.

1.3.2 A_f/B_g 混合系の分子量分布

一般に f 官能性 $R\{A_f\}$ モノマー N_A 個と, g 官能性 $R\{B_g\}$ モノマー N_B 個の混合体を考える. 官能基の総数は, それぞれ $\Psi_A = fN_A$, $\Psi_B = gN_B$ 個存在する. 結合は A と B の間のみで起こるものとする.

ストックメイヤーの一般的な考察 (1952) によると, A モノマーを l 個, B モノマーを m 個含むような連結クラスターの総数は

$$\lambda N_{l,m} = \frac{(fl-l)!(gm-m)!}{l!m!(fl-l-m+1)!(gm-l-m+1)!} x^l y^m \quad (1.46)$$

で与えられる. ここで定数 λ は以下の式 (1.48) で定義される反応定数である. とくに $(l, m) = (1, 0)$ あるいは $(0, 1)$ とおくことにより, x と y は

$$x = \lambda f N_{10}, \quad y = \lambda g N_{01} \quad (1.47)$$

で与えられることが分かる. 即ち, これらは体系中で未反応で残っているモノマー上の A 官能基, B 官能基の数に比例している. fN_{10} は孤立モノマーの有する未反応基の総数なので, 反応度 p の定義により $\Psi_A(1-p)^f$ に等しいはずである. 従って x は $x = \lambda \Psi_A(1-p)^f$ のようにも表せる. 同様に $y = \lambda \Psi_B(1-q)^g$ である.

以下では x, y を反応度 p, q を用いて表すことを試みる. まず, 反応している A 基の数 Ψ_{Ap} は反応している B 基の数 Ψ_{Bq} に等しいのでこれを γ と書くことにしよう. これは又, 反応によって生じた結合ボンドの数に等しい. 定数 λ は反応 $A+B \rightleftharpoons A \cdot B$ における平衡状態を考えることにより

$$\lambda = \frac{\Psi_{Ap}}{\Psi_A(1-p)\Psi_B(1-q)} = \frac{\Psi_{Bq}}{\Psi_A(1-p)\Psi_B(1-q)} \quad (1.48)$$

で与えられる. この結果を用いると $\lambda \Psi_A = q/(1-p)(1-q)$ の関係が得られ,

$$x = \frac{q}{(1-p)(1-q)} \cdot (1-p)^f = \frac{q(1-p)^{f-1}}{1-q} \quad (1.49)$$

となる. 同様に

$$y = \frac{p}{(1-p)(1-q)} \cdot (1-q)^g = \frac{p(1-q)^{g-1}}{1-p} \quad (1.50)$$

が得られる. 次にボンドの数 γ

$$\gamma = \lambda \Psi_A \Psi_B (1-p)(1-q) \quad (1.51)$$

を A 基, B 基の数と λ とを用いて表そう. 関係 $p = \gamma/\Psi_A$, $q = \gamma/\Psi_B$ を代入して

$$\gamma = \lambda \Psi_A \Psi_B (1 - \gamma/\Psi_A)(1 - \gamma/\Psi_B) \quad (1.52)$$

となる. これは γ についての 2 次方程式と見なすことができるので, γ について解くと

$$\lambda \gamma = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \lambda(\Psi_A + \Psi_B) - [1 - 2\lambda(\Psi_A + \Psi_B) + \lambda^2(\Psi_A - \Psi_B)^2]^{1/2} \right\}$$

となる。(複号は $\lambda \rightarrow 0$ で両辺が一致するように $-$ を選んだ.)

反応基の数に反応定数をかけたもの $\lambda\Psi_A \equiv C_A$, $\lambda\Psi_B = C_B$ を独立な濃度変数と考え

$$\lambda\gamma = \frac{1}{2} \left\{ 1 + C_A + C_B - [1 - 2(C_A + C_B) + (C_A - C_B)^2]^{1/2} \right\} \equiv w(C_A, C_B)$$

である. 初期混合濃度と平衡定数が与えられると, この関係により結合ボンドの総数が求められる. また, γ を用いると, 結合が 1 個形成されるごとにクラスターの数 は 1 つ減少するのでクラスターの総数は

$$N^S \equiv \sum_{lm} N_{lm} = \Psi_A/f + \Psi_B/g - \gamma \quad (1.53)$$

となる.

分子量の分布関数 N_{lm} により, クラスターの重量平均の分子量は, M_A , M_B をそれぞれ一次 A 分子の分子量, 一次 B 分子の分子量として

$$\bar{M}_w \equiv \sum_{lm} (M_A l + M_B m)^2 N_{lm} / \sum_{l,m} (M_A l + M_B m) N_{lm} \quad (1.54)$$

のように表せるが, これらの和を遂行すると

$$\bar{M}_w = \frac{[(f-1)pM_B^2 + (g-1)qM_A^2 + 2M_A M_B] \frac{pq}{1-(f-1)(g-1)pq} + \frac{q}{f} M_A^2 + \frac{p}{g} M_B^2}{\frac{q}{f} M_A + \frac{p}{g} M_B} \quad (1.55)$$

となる. 従ってゲル点は分岐係数の考えによる予測式 (1.42) どおり

$$(f-1)(g-1)pq = 1 \quad (1.56)$$

で与えられる.

1.3.3 多分散異分子結合

以上の結果をいろいろな数の官能基を持つ A 分子と B 分子の混合体である多分散系に拡張することを考えよう. 体系中に f 官能性分子 $R\{A_f\}$ が N_f^A 個 ($f = 1, 2, \dots$), g 官能性 B 分子が N_g^B 個 ($g = 1, 2, \dots$) 存在するものとする. A, B 官能基の総数はそれぞれ $\Psi_A = \sum f N_f^A$, $\Psi_B = \sum g N_g^B$ で与えられる. そこで官能基の分布関数として $w_f^A \equiv f N_f^A / \Psi_A$ と $w_g^B \equiv g N_g^B / \Psi_B$ を導入しよう. これらは全官能基のうち指定された官能数の分子の上に存在する官能基の数の割合を表している.

ストックメイヤーはこのような一般的な系で反応度 p, q が与えられた場合の分子量分布に関する厳密解を見出した (1952):

$$\lambda N(\mathbf{l}, \mathbf{m}) = \frac{(\sum f l_f - \sum l_f)! (\sum g m_g - \sum m_g)!}{(\sum f l_f - \sum l_f - \sum m_g + 1)! (\sum g m_g - \sum l_f - \sum m_g + 1)!} \times \prod_f \binom{l_f}{l_f!} \prod_g \binom{m_g}{m_g!} \quad (1.57)$$

ここで x_f, y_g は

$$x_f \equiv w_f^A \frac{q(1-p)^{f-1}}{1-q}, \quad y_g \equiv w_g^B \frac{p(1-q)^{g-1}}{1-p} \quad (1.58)$$

で定義される。また、 λ は反応定数

$$\lambda \equiv \frac{p \Psi_A}{\Psi_A(1-p)\Psi_B(1-q)} = \frac{q \Psi_B}{\Psi_A(1-p)\Psi_B(1-q)} \quad (1.59)$$

である。今、一次分子の重量平均官能数を

$$f_w \equiv \sum f w_f^A, \quad g_w \equiv \sum g w_g^B \quad (1.60)$$

のように、又、一次分子の重量平均分子量を

$$\bar{M}_A \equiv \sum M_f w_f^A, \quad \bar{M}_B \equiv \sum M_g w_g^B \quad (1.61)$$

のように書くことにする。クラスターの重量平均分子量は、式 (1.55) において f, g のかわりに f_w, g_w を用い、 $M_A/f, M_B/g$ のかわりに $\bar{M}_A/f, \bar{M}_B/g$ 、さらに $M_A^2/f, M_B^2/g$ のかわりに $\sum M_f^2 w_f^A/f, \sum M_g^2 w_g^B/g$ を用いたものに一致する。ゲル化点の条件は

$$(f_w - 1)(g_w - 1)pq = 1 \quad (1.62)$$

で与えられる。

1.3.4 多重架橋ゲル

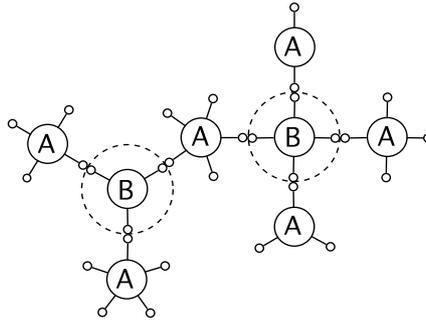


図 1.17 多重架橋ゲルの架橋点を仮想的な分子 B で表したもの

前節の多分散混合系において、 $R\{B_g\}$ 分子の官能基はすべて完全に反応しているような極限的狀況を考えよう。このような狀況では官能数が g であるような B 分子は、A 分子からみると多重度が g の架橋点を形成しているとみなすことができる。ここに多重度とはその架橋点に結合されている官能基の数のことを表す。B 分子は A 分子を結合する糊のような働きをしているのである。そこで B 分子は多重架橋の組合せ数を数えるために導入された仮想的な分子（素粒子論におけるグルーオンにならって）グルーオン（接着粒

子) と呼ぶことにしよう. 多重度はふつう k という文字で表す慣例なので, 記号の書き換え $m_g \rightarrow j_k$, および $w_f^A \rightarrow w_f$, $w_g^B \rightarrow p_k$ を行うことにする. p_k は任意に選んだ A 基が k 重架橋点に属する確率を表す. A 分子の平均官能数は $g_w = \sum k p_k$ となり, これを μ_w と記す. μ_w は架橋点の平均多重度を表すことになる.

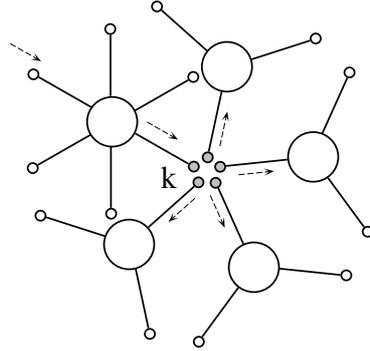


図 1.18 多重架橋の場合の分岐係数

多重架橋の樹木型クラスタに対しては一般的な幾何学的関係式

$$\sum l_f = \sum (k-1)j_k + 1 \quad (1.63a)$$

$$\sum f l_f = \sum k j_k \quad (1.63b)$$

が成立する. これらの恒等式により, 前節の分子量分布 (1.57) における組み合わせ数の因子は簡単になり, $p(1-p)q(1-q)$ 等の因子は消失するので, $q \rightarrow 1$ の極限をとることができる. その結果

$$N(\mathbf{j}, 1) = \left(\sum f N_f \right) \left(\sum j_k - 1 \right)! \left(\sum l_f - 1 \right)! \prod_f \frac{(w_f)^{l_f}}{l_f!} \prod_k \frac{(p_k)^{j_k}}{j_k!} \quad (1.64)$$

の結果を得る. これは福井・山邊によって多重架橋を直接考慮する統計的手法で導かれた分子量分布 (1962) に一致する. 上記の読みかえを行うと, ゲル点は

$$(f_w - 1)(\mu_w - 1) = 1 \quad (1.65)$$

で与えられることがわかる. A/B 混合系とみなしたときのこの系の分岐係数は $\alpha = (g_w - 1)pq$ であることは, 式 (1.42) を多分散系に拡張したものとして理解できる. この式において $q = 1$ とおき, $(g_w - 1)p$ を $\sum (k-1)p_k$ に置換すると $\alpha = \mu_w - 1$ となる. これは又, k 重架橋点から出ていくパスが $k-1$ 本あることから直接

$$\alpha = \sum_{k \geq 1} (k-1)p_k = \mu_w - 1 \quad (1.66)$$

と考えることもできる (図 1.18). このようにして結果 (1.65) は分岐係数によるゲル化点の決定法からも導かれることがわかった.

物理ゲルの多くのものは多重架橋により生成されることを注意した。また、そのような架橋は単なる化学反応ではなく、様々な要因で高分子の特定部位が会合することで形成されるので、多重架橋は反応論として扱われるよりも反応平衡の熱力学として扱われた時に、その本来の意義が発揮されるものである。このような平衡論のひとつを以下の章に詳述する。