

解 説

会合性高分子の相図理論 - II. ゲル化系 -

田中文彦, 岡田幸典

(受取日: 2005年9月5日, 受理日: 2005年10月31日)

Theoretical Study on the Phase Diagrams of Associating Polymers - II. Gelling Systems -

Fumihiko Tanaka and Yukinori Okada

(Received September 5, 2005; Accepted October 31, 2005)

Theory of associating polymer solutions introduced in Part I is applied to thermoreversible gelation induced by pairwise cross-links of polymers. Phase diagrams showing coexisting phase separation and gelation are derived. The theory is then extended to gelation with multiple cross-links to study aqueous solutions of associating polymers whose network junctions are formed by micelles of hydrophobic groups. The effect of hydration leading to phase diagrams with LCST coexisting with low-temperature gelation is studied and compared with the recent experiments.

1. 熱可逆性ゲルの溶液理論

後編ではゲル化する高分子溶液の相図理論を紹介する。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。前編¹⁾で展開した会合溶液理論 (AST) をゲル化が起こるような体系に適用してみよう。まず、最も簡単な場合として、高分子A (重合度 n_A) 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。^{2,3)} 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。溶液中の l 量体の総数を N_l , その体積分率を ϕ_l とすると, ASTの自由エネルギーは

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

となる。ここで, N_0 は溶媒分子の数, Ω は格子セルの総数である。また, ϕ は高分子Aの総体積分率である。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り, 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。 $\delta(\phi)$ は負の値をとるが, 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期待される。一般論¹⁾に従って l 量体および溶媒分子の化学ポテンシャルを求め, 多重平衡の条件 $\Delta\mu_l = l\Delta\mu_1$ を課すと, l 量体の体積分率は

$$\phi_l = K_l \phi_1^l \quad (2)$$

となることがわかる。ここで会合平衡定数 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。 Δ_l については, 可能な組み合わせの数, コンホメーション変化, 結合ボンドの三つの部分を考える。 f 官能性一次高分子を l 個組み合わせると l 個の l 量体を形成する方法の数 W_l は, 古典的な樹木近似⁴⁾によると $W_l = f^l \omega_l$ で与えられる。ここで

$$\omega_l = (f! - l)! / l! (f! - 2l + 2)! \quad (3)$$

はストックメイヤー因子である。コンホメーション変化、結合自由エネルギーも前編と同様に考えると、平衡定数は

$$K_l = fl \omega_l \left(\frac{f\lambda}{n} \right)^{l-1} \quad (4)$$

のような形にまとめられる。ここで λ は $\lambda(T) = \exp(-\beta\Delta f_0) \lambda_0 \exp(-\beta\Delta\epsilon)$ で定義され、温度にのみ依存する会合定数である($\Delta\epsilon$ は1ボンド当たりの結合エネルギー) 反応定数を式(2)に代入すると、溶液中の l 量体の数密度は

$$\lambda v_l = \omega_l x^l \quad (5)$$

のような簡単な形で与えられる。変数 x は、 $x = f\lambda\phi_l/n = f\lambda v_l$ 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濃度(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。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

$$\lambda \sum_{l \geq 1} v_l = S_0(x) \quad (6)$$

それらの体積分率は

$$\frac{\lambda}{n} \sum_{l \geq 1} l v_l = S_1(x) \quad (7)$$

重量平均の会合数は

$$\bar{l}_w = \sum l^2 v_l / \sum l v_l = S_2(x)/S_1(x) \quad (8)$$

である。⁵⁾ 今、変数 α を関係式

$$x = \alpha (1 - \alpha)^{f-2} \quad (9)$$

で導入すると、 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 は全会合基の中で結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、モーメントの公式⁵⁾を用いると $\sum 2(l - 1)v_l / \sum fl v_l = 2(S_1 - S_0)/fS_1 = \alpha$ となり、 α がまさしく反応度を与えることがわかった。式(9)の右辺は α の関数とみならず $\alpha = \alpha^* = 1/(f - 1)$ 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 が二つ定まる。以下ではしばらくの間小さい方の α 、すなわち $0 < \alpha < 1/(f - 1)$ の領域を考える。反応度 α を用いると重量平均会合数式(8)は

$$\bar{l}_w = (1 + \alpha)/[1 - (f - 1)\alpha] \quad (10)$$

と書かれる。 $\alpha = 1/(f - 1)$ で重量平均の会合数が無限大にな

るので、この点がゲル化点であることを示唆している。ブリゲルの領域では $\phi^G = 0$ 、 $\phi^S = \phi$ となるので、パラメータ x を高分子の体積分率と結びつける関係式(7)を反応度 α を使って書き直し、 α について解くと

$$\alpha = (1 + 2\lambda\psi - \sqrt{1 + 4\lambda\psi})/2\lambda\psi \quad (11)$$

となるのがわかる。ここで、 $\psi = f\phi/n$ は総会合基の数濃度である。すなわち、反応度 α が高分子濃度 ϕ (あるいは $\lambda\psi$)で表せた。これをもとにいろいろな物理量を直接 $\lambda\psi$ を使って表すことができる。

まず、VLBW形式の g 関数は

$$g(\phi, T) = \chi + [(f - 2)\ln(1 - \alpha) + \ln \alpha + \frac{1}{2} f\alpha - \ln \phi]/n(1 - \phi) \quad (12)$$

で与えられる。これで、会合の効果が $\lambda(T)$ を通じて複雑な温度依存性を与えることが分かった。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、スピノダル条件は

$$\frac{\kappa(\phi)}{n\phi} + \frac{1}{1 - \phi} - 2\chi = 0 \quad (13)$$

となる。ここで、 $\kappa(\phi)$ は

$$\kappa(\phi) = \frac{1 - (f - 1)\alpha}{1 + \alpha} \quad (14)$$

すなわち、重量平均分子量の逆数 $1/\bar{l}_w$ である。同様に化学ポテンシャルから2相平衡条件を導くことができる。ゲル化点の条件 $\alpha = 1/(f - 1)$ を式(7)に代入すると、ゲル化点での高分子濃度は

$$\frac{\lambda}{n} \phi^* = \frac{f - 1}{f(f - 2)^2} \quad (15)$$

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。右辺は官能数 f のみに依存する定数なので、両辺の対数をとると

$$\ln \phi^* = -\ln \lambda(T) + const. = -\Delta\epsilon/k_B T + const. \quad (16)$$

となり、ゲル化点の濃度の対数が温度の逆数に比例し、比例定数が結合エネルギーを与えることが分かった⁶⁾(エルドリッジ-フェリー解析法)

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自由エネルギー式(1)において最後の項も考慮に入れなければならない。⁷⁾ 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 $\Delta\mu^*_1 = \Delta\mu^G_1$ を付加する。これから

$\ln x = \delta(\phi) - 1$ の関係が得られる。また、ポストゲル領域では、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

$$\alpha = \alpha' w^S + \alpha'' w^G \quad (17)$$

で与えられる。ここで $w^S = \phi^S/\phi$ はゾル分率（総会合基の中でゾル部分に属している会合基の数）、 $w^G = \phi^G/\phi = 1 - w^S$ 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

$$\frac{\lambda}{n} \phi^S = S_1(\alpha') \quad (18)$$

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しよう。ゾル部分の割合は $w^S = S_1(\alpha')/S_1(\alpha)$ で与えられる。当然、ゲル部分の割合は $w^G = 1 - S_1(\alpha')/S_1(\alpha)$ 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

$$\kappa(\phi) = \frac{d}{d \ln \phi} \left(1 + w^G \frac{d}{d \ln \phi} \right) \ln x(\alpha') \quad (19)$$

となり、プリゲル領域の式(14)をそのまま延長したものと異なっている。ポストゲル領域ではネットワークからの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 $l_w(\alpha')^{-1}$ 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。

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 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 $\alpha'' = \lim_{l \rightarrow \infty} 2(l-1)/fl = 2/f$ となるはずである。一方、ゾルの反応度は臨界値 $\alpha' = 1/(f-1)$ 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量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。⁴⁾ ゾルの体積分率は一定値 $\phi^S = \phi^*$ をとる。ゾル部分の数平均会合数は $l_n = (f-2)/2(f-1)$ 、重量平均会合数は発散したまま ($l_w = \infty$) である。溶液全体の反応度 α は式(17)の関係をゾル部分の分率 $w^S = \phi^S/\phi$ について解いて $w^S = (\alpha - 2/f)/(\alpha^* - 2/f)$ となる。これからゲル分率は

$$w^G = \frac{(f-1)\alpha - 1}{1 - 2/f} \quad (20)$$

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、 $\alpha = 2/f$ で体系中の高分子がすべてゲル部分に属する ($w^G = 1$) ようになる。全濃度 ϕ と反応度 α との関係を表す線は、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 $\alpha = 1$ に対応する反応最終状態には到達しないことがわかる。

フローリの取扱い：これに対してフローリの取扱い^{8,9)}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(11)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(9)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。この二つ目の根（共役根）を α' と書くと、 α' は条件 $\alpha(1-\alpha')^{f-2} = \alpha'(1-\alpha')^{f-2}$ から見出される。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(18)により定まるので、 $w^S = S_1(\alpha')/S_1(\alpha) = \alpha'(1-\alpha)^2/\alpha(1-\alpha')^2$ 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 $\phi < 1$ でなければならないので、反応度 α にも上限があり反応最終状態 ($\alpha = 1$) 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(17)からゲル中の反応度は

$$\alpha'' = \frac{\alpha S_1(\alpha) - \alpha' S_1(\alpha')}{S_1(\alpha) - S_1(\alpha')} \quad (21)$$

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高い反応度をもつ構造、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。

2. 可逆ゲルの相図

以上の溶液論をもとにゾル・ゲル転移線、パイノダル線、スピノダル線に注目して相図を導出しよう。Fig.1 に二つの考え方で求めた相図の理論計算の比較を示す。⁷⁾ 温度は無次元換算温度 $\tau = 1 - \Theta/T$ で表してある。図中 CP は臨界相溶点、TCP は三重臨界点（一次相転移線が二次以上の連続相転移線と交差する点）、U は不安定領域を表す。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出現する可能性があり、希薄ゲル・濃厚ゲルの 2 相分離が予測される。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し、どちらの考え方がより現実に近い判断できるだろう。

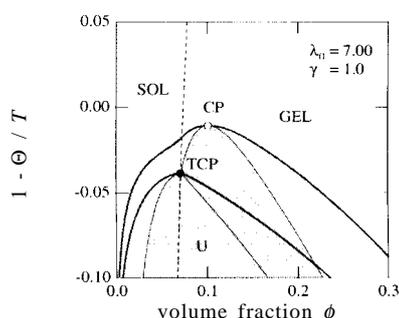


Fig.1 Comparison of the theoretical phase diagrams for low molecular-weight ($n = 1$) trifunctional ($f = 3$) molecules calculated by Flory's treatment (upper lines) and Stockmayer's treatment (lower lines) of the postgel regime for the same association constant. Flory's treatment allows cycle formation within the gel network, so that phase separation between dilute gel with only a few cycles and concentrated gel with many cycles with a critical solution point (white circle indicated by CP) is possible in the postgel regime. The grey area indicated by the letter U is the unstable region ($\gamma = \Delta\epsilon/k_B\Theta$).

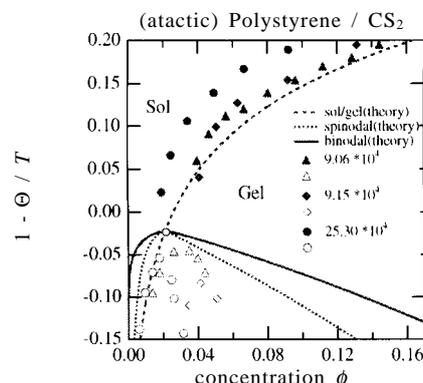


Fig.3 Phase diagram of atactic polystyrene in carbon disulfide. Thermoreversible gelation coexists with phase separation. Theoretical sol/gel transition line (broken line), binodal (solid line) and spinodal (dotted line) are drawn. Temperature is measured by the reduced temperature $\tau = 1 - \Theta/T$ with the theta temperature $\Theta = -70$. Experimental data of the gel points (black symbols) and cloud points (white symbols) are shown for three different molecular weights. Theoretical calculation is fitted to the data for $M = 9.06 \times 10^4$.

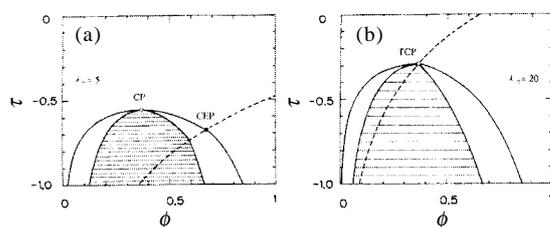


Fig.2 Phase diagrams showing phase separation interfering with gelation. Binodal (outer line), spinodal (inner line), unstable region (shaded area) and sol/gel transition (broken line) are shown for two different values of λ_0 . (a) critical endpoint type ($\lambda_0 = 5$), (b) tricritical point type ($\lambda_0 = 20$).

Fig.2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。不安定領域は横線で印をつけてある。まず、 λ_0 の小さいFig.2(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(CEP)とよばれる。2相分離領域の頂点には臨界点(CP)がある。大きな値の λ_0 、すなわち会合が強い場合にはFig.2(b)のようにTCPがずっと

高温に持ち上がり、CPが消失する。

Fig.3にポリスチレン/二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す。¹⁰⁾これはFig.2(b)のTCPの場合に対応しているが、もう少し小さな分子量のポリスチレンではFig.2(a)のCEPに対応する相図も観測されている。ポリスチレンの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¹¹⁾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説¹²⁾がある。ここでは単純に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。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。

3. 多重架橋可逆ゲル

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。一つの架橋点に属する会合基の数を架橋多重度という。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、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、架橋領域の鎖数は2より大きいはずである。また、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。

このような多重会合によるゲル化現象を解析するために、 f 官能性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整数からなるベクトル $\mathbf{j} = (j_1, j_2, j_3, \dots)$ と、会合数 l を導入しよう。 j 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。¹³⁾ 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、 $l = 1, 2, 3, \dots$ は f 高分子を l 個含んでいることを表している。

会合基が多重度 k の架橋点に属する確率を p_k とすると、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

$$\psi p_k = K_k (\psi p_1)^k \quad (22)$$

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。¹⁴⁾ 会合基 1 個当たりの結合自由エネルギーを Δf_0 とすると、会合定数 $\lambda = e^{-\beta \Delta f_0}$ を用いて平衡定数は $K_k = \gamma_k \lambda^{k-1}$ のような形に表せるであろう。ここで係数 γ_k は架橋点がある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

$$\lambda \psi p_k = \gamma_k (\lambda \psi p_1)^k \quad (23)$$

となる。量 $\lambda \psi p_1$ が一体となって出てくるので、これを z $\lambda \psi p_1$ と定義する。 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(23)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式

$$\lambda \psi = z u(z) \quad (24)$$

が得られる。¹⁴⁾ ここで架橋構造を反映した関数 $u(z)$ は

$$u(z) = \sum_{k=1}^{\infty} \gamma_k z^{k-1} \quad (25)$$

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(24)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 $p_1 u(z) = 1$ と書ける。反応度 α は確率 p_k と $p_1 = 1 - \alpha$ あるいは $\sum_{k \geq 2} p_k = \alpha$ のような関係式で結びついているので、 $\alpha = 1 - 1/u(z)$ 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 はパラメータ z で表すと $x = z w_f / u(z)^{f-1}$ となる。 z は濃度の関数として定まっているので、 α や x 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。たとえば重量平均分子量

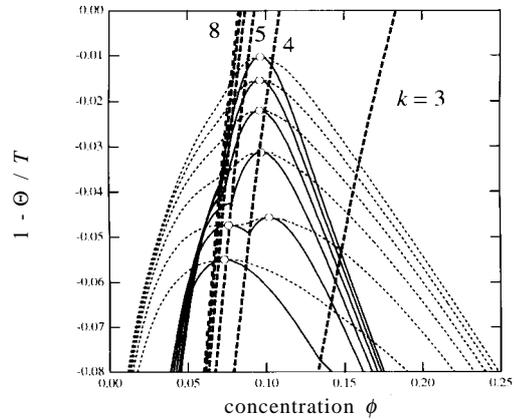


Fig.4 Sol/gel transition lines (thick dotted lines), binodals (thin broken lines) and spinodal lines (solid lines) of bifunctional ($f = 2$) polymers with $n = 100$, $\lambda_0 = 10.0$ for association with fixed multiplicity k . Multiplicity k is changed from 3 to 8. The transition line shifts to higher temperature and lower concentration regions with the multiplicity. Gelation is easier for larger multiplicity.

は $l_w = 1/n[1/\mu_w + 1/f - 1]$ となる。ここで μ_w は平均の架橋多重度 $\mu_w = \sum k p_k$ である。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 $(f - 1)(\mu_w - 1) = 1$ で与えられる。 μ_w は関数 $u(z)$ を使って書くと $\mu_w(z) = 1 + z u'(z)/u(z)$ となるので、ゲル化条件は

$$(f - 1)z u'(z)/u(z) = 1 \quad (26)$$

によって定まることがわかる。この条件の解 z を求め、高分子濃度と結びつける関係式(24)に代入すると温度・濃度相図上でゾル・ゲル転移線を与える条件になる。

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。しかし、この節では単純なモデルとして架橋多重度が一つの値 k に限られているような仮想的体系を調べることにする。この場合 $u(z) = 1 + z^{k-1}$ である。ゲル化点の条件(26)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

$$\lambda(T) \phi^*/n = (f - 1)(k - 1)/f[(f - 1)(k - 1) - 1]^{k/(k-1)} \quad (27)$$

のような形になる。同一の会合定数 $\lambda(T)$ に対しても多重度 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 (Fig.4) このような推定法はエルドリッジ・フェリーの方法を多重架

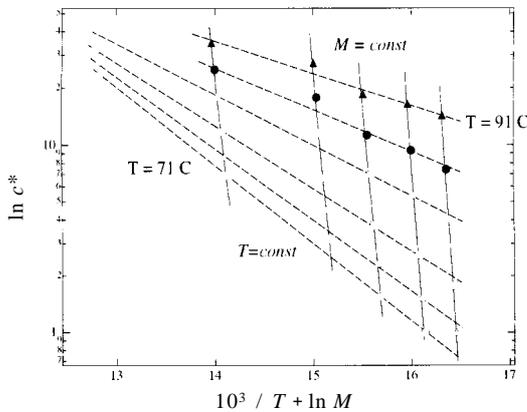


Fig.5 Augmented Eldridge-Ferry plot applied to the gel melting concentration of poly(vinyl alcohol)/water. Dotted lines show the gel melting concentration at constant temperature, while thin straight lines show those at constant molecular weight. () 91 ; () 87 ; () 83 ; () 78 ; () 74 ; () 71 .

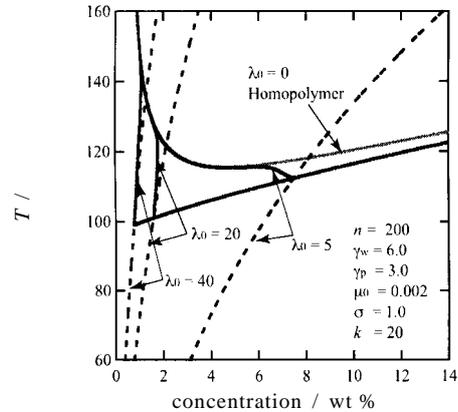


Fig.6 Lower shift of the LCST induced by end-chain association. The LCST moves downwards due to (i) the interaction between the hydrophobic end chains and water, and also (ii) the increase in the average molecular weight of the aggregates with λ_0 .

橋ゲルに拡張したものになっている。

今、ひとつの架橋点を特徴づけるためには、多重度 k と架橋長 ζ の二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 ζk 個であるので、結合の自由エネルギー $-\Delta f_0$ を $\Delta f_0 = \zeta(\Delta h - T\Delta s)$ 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(27)の対数をとると

$$\ln c^* = \zeta \frac{\Delta h}{k_B T} - \frac{k}{k-1} \ln f + \ln M + const. \quad (28)$$

となる。ここで M は高分子の分子量、 $const.$ 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 k 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(28)を整理すると

$$\ln c^* = \zeta \frac{\Delta h}{k_B T} - \frac{1}{k-1} \ln M + const. \quad (29)$$

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 k がわかることになる。

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、¹⁵⁾ Fig.5 のようになる。 Fig.5 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、 $B = -0.38$ ($T = 91$), $B = -0.9$ ($T = 71$) 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じ値をとると仮定すると $\Delta h = 6.86 \text{ kJ mol}^{-1}$ 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 $k = 3.6$ ($T = 91$), $k = 2.1$ ($T = 71$) 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。

4. 疎水化されたPEOとPNIPAM - 水和と疎水会合の共存 -

最後に、疎水化された水溶性高分子が形成するミセルや3次元的に連結したネットワーク構造を考えよう。疎水凝集ミセルにより多重架橋された高分子ネットワークは、熱運動や外力によって架橋の組み替えが起こる。我々は両末端を疎水基(アルキル鎖)で修飾した水溶性高分子(テレケリック会合高分子)の場合に、凝集構造や相分離、ゾル・ゲル転移について理論的に調べた結果、低濃度で自己ループが凝集した花型のミセル(フラワーミセル)が出現し、濃度増加とともにミセル間の架橋が発展し、ある臨界

濃度で連結したネットワークが系全体にパーコレートしたゲル構造に至る事が分かった。

相分離現象に関しては、疎水性の会合により平均分子量が増加するため相分離領域が拡大する(会合誘起相分離)。主鎖がPEOの場合の曇点曲線の低温側へのシフトについては一挙に100程度下がることが観測されている。¹⁶⁾ また、同一長の末端鎖(-C₁₂H₂₅)に関して主鎖の分子量を変化させて曇点のシフトを観測すると、分子量が低いほど低温シフト量 ΔT_{LCST} が大きい。つまり相分離し易いことが知られている。このような分子量に関する逆転現象は、同一の高分子濃度と比較すると低分子量の主鎖ほど末端鎖の数濃度は大きくなるため、平均的に大きな会合体を形成するという事で説明できそうである。Fig.6には主鎖がランダムな水和をするPEOの場合に、末端鎖の結合エントロピーの違い(定数 λ_0 の違い)により ΔT_{LCST} がどのように変化するか理論計算を行った結果を示す。¹⁷⁾ 会合強度とともに低下が著しくなるのが見られる。以上のように、高分子水溶液にみられる特異的な相図を理解するためには、水素結合や疎水性凝集による分子間会合の考えが必要なのである。

文 献

- 1) 田中文彦, 岡田幸典, 熱測定 **32**, 178 (2005).
- 2) F. Tanaka, *Macromolecules* **22**, 1988 (1989); **23**, 3784; 3790 (1990).
- 3) F. Tanaka, Chap.1 in "Molecular Gels", ed. by P. Terech and R. G. Weiss, to appear, Kluwer Academic Press (2005).
- 4) W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* **11**, 45 (1943); **12**, 125 (1944).
- 5) これらはすべて $S_k(x) = \sum_{l=1}^k \omega_l x^l$ ($k=0, 1, 2 \dots$)で定義されたストックメイヤール分布のモーメントで表されている。変数 α を用いると、最初の三つのモーメントは $S_0(x) = \alpha(1 - f\alpha/2)/f(1 - \alpha)^2$, $S_1(x) = \alpha/f(1 - \alpha)^2$, $S_2(x) = \alpha(1 + \alpha)/f(1 - \alpha)^2[1 - (f - 1)\alpha]$ で与えられる。
- 6) J. E. Eldridge and J. D. Ferry, *J. Phys. Chem.* **58**, 992 (1954).
- 7) M. Ishida and F. Tanaka, *Macromolecules* **30**, 3900 (1997).
- 8) P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 3091 (1941).
- 9) P. J. Flory, Chap. IX in "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press, Ithaca, NY (1953).
- 10) F. Tanaka, *Polym. J.* **34**, 479 (2002).
- 11) R. C. Domszy, R. Alamo, C. O. Edwards, and L. Mandelkern, *Macromolecules* **19**, 310 (1986).
- 12) J. Y. S. Gan, J. Francois, and J. M. Guenet, *Macromolecules* **19**, 173 (1986); S.-J. Chen, G. C. Berry, and D. J. Plazek, *Macromolecules* **28**, 6539 (1995).

- 13) F. Fukui and T. Yamabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **40**, 2052 (1967).
- 14) F. Tanaka and W. H. Stockmayer, *Macromolecules* **27**, 3943 (1994).
- 15) F. Tanaka and K. Nishinari, *Macromolecules* **29**, 3625 (1996).
- 16) E. Alami, M. Rawiso, F. Isel, G. Beinert, W. Binana-Limbele, and J. François, *Ad. Chem. Series* **248**, ACS, Chap.18, 343 (1996)
- 17) Y. Okada and F. Tanaka, submitted to *Macromolecules* (2005).

要 旨

古典的なゲル化の反応理論を「会合高分子溶液理論」に取り込むことにより、ゾル・ゲル転移と相分離が共存する相図を導出した。多重架橋によるゾル・ゲル転移点の濃度・温度の実測値から架橋エンタルピー、架橋多重度を推定する新しい方法を紹介し、ポリビニルアルコールのゲル化点の実測値と比較検討した。また、水溶性会合高分子に見られる疎水性ミセルによる架橋点を有するゾル・ゲル転移の熱統計力学的な研究が出来るようになった。簡単な応用例として、高分子水溶液に見られる水和による高温相分離型(LCST)と低温ゲル化が共存するような相図を導いた。

田中文彦 Fumihiko Tanaka
 京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 教授, Dept. of Polymer Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto Univ., TEL&FAX. 075-383-2705, e-mail: ftanaka@phys.polym.kyoto-u.ac.jp
 研究テーマ: 高分子物理化学(分子会合とゲル化の理論的研究)
 趣味: 15分間スケッチ

岡田幸典 Yukinori Okada
 京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 博士課程2年, Dept. of Polymer Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto Univ., TEL. 075-383-2708, e-mail: okada@phys.polym.kyoto-u.ac.jp
 研究テーマ: 高分子物理化学(高分子水溶液の理論・シミュレーション)
 趣味: 食べ歩き