

## ゲルの膨潤-収縮相転移における温度ヒステリシス

名大・工・応物 関本 謙

## 1. Qualitative argumeant

化学的架橋によって作製された高分子のゲルは固体である。これは与えられた温度下で内部の溶媒の量を調節することにより、一定体積の熱平衡状態を持つ。ゲルの状態は温度  $T$  とゲル中の高分子の体積分率  $\phi$  で表される。高分子の単位質量あたりの自由エネルギー  $\alpha'(T, \phi)$  を用いてゲルの浸透圧は  $\pi \equiv -\phi^2 \partial \alpha' / \partial \phi$  と書ける [1]。平衡状態での  $\phi$  は、条件  $\pi = 0$  で決まる。水において一定圧力下で蒸気相-液体相の1次相転移があるように、ゲルにも膨潤相-収縮相の1次相転移がある。前者との類推によれば、転移温度  $T_0$  と転移点での体積分率  $\phi_{swl}, \phi_{shr}$  は次式で定まる。

$$\alpha'(T_0, \phi_{swl}) = \alpha'(T_0, \phi_{shr}) \quad (1)$$

$$\pi(T_0, \phi_{swl}) = \pi(T_0, \phi_{shr}) = 0 \quad (2)$$

現実の蒸気-液体相転移では、気化温度と凝固温度には差がみられる (温度ヒステリシス)。母相 (蒸気或いは液体) 中の新たな相の領域 (液滴或いは気泡) は、謂ゆる活性化エネルギーの障壁を乗り越える大きな揺らぎを待って初めて発生する。有限の時間スケールで温度をコントロールすると、この大きな揺らぎを待たずの「遅れ」が温度ヒステリシスとして見える訳である。上記の活性化エネルギーは2相の界面自由エネルギーに起因しており、Van der Waals 理論の扱いではバルク自由エネルギーが準安定な極小点を失う所、即ちスピノーダルに到って消滅する [2]。蒸気-液体相転移での温度ヒステリシスは kinetic なもので、又バルクの自由エネルギーには関係しない。

ゲルの膨潤-収縮相転移に於いても温度ヒステリシスが報告されている [3]。しかし、実験のプロセスを考察してみると、蒸気-液体相転移には無かったいくつかの時間スケールが存在し、それ故に後者とは本質的に異なる温度ヒステリシスの機構がある事に気づく [4]。膨潤-収縮相転移のオーダーパラメータは  $\phi$  である。いま相転移温度とは離れたところで、ゲルがオーダーパラメータ  $\phi$  の一様な状態から別の  $\phi + \delta\phi$  の一様な状態へ変化する過程を考えると、その緩和の特徴的時間  $\tau_p$  は体積  $V$  のゲルに溶媒が出入りする速さで制限され、 $\log \tau_p \sim \log V$  である。他方、 $\phi = \phi_{swl}$  と  $\phi = \phi_{shr}$  との間で起こる1次相転移の近傍では、例えば  $\phi \simeq \phi_{swl}$  の一様等方膨潤状態から、これよりバルク自由エネルギーの低い  $\phi \simeq \phi_{shr}$  の一様等方収縮状態へ遷移しようとする、 $\alpha V$  の活性化エネルギーを要し、緩和の特徴的時間  $\tau_e$  は  $\log \tau_e \sim V$  とべらぼうに長い。このような事は蒸気-液体相転移の場合にはなかった。なぜなら不均一な新相の発生がもたらすエネルギーのコストは両相の界面付近に局在して生じたからである。ところが  $\phi$  の異なる2つの相が1つのゲルの中で空間的に共存しようとする、ゲルは固体であるから不可避免的にずり弾性歪みを生じて余分のバルク自由エネルギーを要することになる [5]。このため、転移温度  $T_0$  の近傍ではたとえ  $\alpha'(T, \phi_{swl}) > \alpha'(T, \phi_{shr})$  であっても、局在した  $\phi \simeq \phi_{shr}$  のバルク自由エネルギーのコストは一様状態の  $\alpha'(T, \phi_{swl})$  のゲインを上回ってしまう。バルクエネルギーには特徴的長さが存在しない為、コストとゲインの差は遷移の途中で系のサイズのオーダーの量となるのである。

このコストとゲインが相殺する温度 ( $T_{shr}$  とする) は先に定義した  $T_0$  を少し行き過ぎた所にある。(具体的な計算例は後で示す。) 同様の議論によれば一様収縮相から一様膨潤相への転移でもバルク自由エネルギーの大小は  $T_0$  を少し (ただし  $T_{shr}$  とは反対側に) 行き過ぎた温度  $T_{swl}$  で起こる。一様等方相間の転移の活性化エネルギー障壁が正である範囲、即ち  $\partial^2 \alpha' / \partial \phi^2 > 0$  の温度範囲では、 $\log \tau_e \sim V$  という長大な時間スケールをかけて実験しない限り、バルク自由エネルギーに起因する温度ヒステリシス  $|T_{shr} - T_{swl}|$  が存在する。一方ひとたび  $T_{shr}$  或いは  $T_{swl}$  を通り超えると新相のドメインがバルク自由エネルギーに駆動されて成長し、 $\sim \tau_p$  の時間スケールで新たな一様等方相へと緩和する。ゲルの組成や溶媒の性質如何では、これらの温度よりも先に「一様変形に関する」スピノーダル温度、すなわち  $\partial^2 \alpha' / \partial \phi^2 = 0$  となる温度に達する場合がある。この温度ではゲルは最も安定な  $\phi$  の一様状態へとバルク自由エネルギーの障壁なしに  $\sim \tau_p$  の時間スケールで遷移する ( $\tau_p$  は短径  $1mm$  のゲルで数時間かせいぜい数日であろう) [6]。

## 2. Calculation

さて、 $T_{shr}$  或いは  $T_{swl}$  を計算するには (a) ゲルの自由エネルギーのモデル、及び (b) これらの温度において母相中に生じる新相のドメインの空間的形態のモデルが必要である。自由エネルギーのモデルとしては

*N*-isopropylacrylamide/sodium acrylate cogel (共重合ゲル) の実験 [3] との対照に用いられた Flory のモデル [7] を採用し (下記 (3) 式)、そこでの種々のパラメーターの値も [3] の場合のものを用いる事にする。新相ドメインについては、どの様な形ものが  $T_0$  に最も近い  $T_{shr}$  及び  $T_{swl}$  を与えるかを知るのは困難である。例えばバルク内部の球状のドメイン或いはその周期的配列かもしれないし、ゲル自由表面の粒状或いは層状のドメインかもしれない。ここではバルクの母相の自由表面に新相ドメインが層状に現れる場合を仮定して計算を進めることにする (Fig. 1)。この仮定は等方膨潤相の表面に収縮相の層 (dense skin layer) が生じる過程に於いては実験からも尤もらしい [3]。逆の過程 (等方収縮相の表面に現れる膨潤相) については、膨潤した表面に「しわ」のパターン [8] が形成され得るが、その instability については後述。

ある一様等方な状態 (実験 [3] では体積分率  $\phi_0 = 0.07$ ) からの各方向への伸長率  $\lambda_{\perp}$  (自由表面に沿う方向) 及び  $\lambda_n$  (自由表面の法線方向) によってゲルの変形を表すと、Flory モデル [7] の自由エネルギー  $\alpha'(f, \chi, \lambda_{\perp}, \lambda_n)$  は次のように書ける。

$$\alpha'(f, \chi, \lambda_{\perp}, \lambda_n) = \frac{\phi_0}{v_1} \frac{1-\phi}{\phi} [\log(1-\phi) + \chi\phi] + \frac{\nu_0}{2} [2\lambda_{\perp}^2 + \lambda_n^2 - 3 - (1+2f)\log\left(\frac{\phi_0}{\phi}\right)] \quad (3)$$

ここでゲルの体積分率  $\phi$  は  $\phi = \phi_0/(\lambda_{\perp}^2 \lambda_n)$ 、 $\chi$  は温度に関する変数 (スピン系での  $\beta J$  に対応)、又  $f$  はゲルの高分子上に露出する電荷の密度をあらわすパラメーターでゲルの作製条件で決まる。

バルクの母相は等方ゆえ  $\lambda_n = \lambda_{\perp}$  である。他方、表面の層状ドメインでの変形は  $\lambda_{\perp}$  は弾性変位の連続性の為に、母相の  $\lambda_{\perp}$  に等しくなければならない。仮定により、ゲルの変位が自由表面の法線方向に限られるとすると、母相と表面相の共存条件は、次の様になる。

$$\alpha'(f, \chi, \lambda_{\perp}, \lambda_{\perp}) = \alpha'(f, \chi, \lambda_{\perp}, \lambda_n) \quad (4)$$

$$\frac{\partial \alpha'}{\partial \lambda_n}(f, \chi, \lambda_{\perp}, \lambda_{\perp}) = \frac{\partial \alpha'}{\partial \lambda_n}(f, \chi, \lambda_{\perp}, \lambda_n) = 0 \quad (5)$$

これら3つの条件により、 $(f, \chi, \lambda_{\perp}, \lambda_n)$  の空間に1本の共存曲線が描ける。1つのゲルについて温度を変え実験は  $f = \text{一定}$  の切り口に対応する。等方相間の共存曲線と区別する為に、上の曲線を uniaxial binodal と呼ぶことにする。(共存曲線は、それを軌跡とする運動の運動方程式を用いる方法で容易に計算できる [9]。) 今の1軸的変形に関して、uniaxial spinodal なるものも考えることができる。それは、次式で定義される。

$$\frac{\partial \alpha'}{\partial \lambda_n}(f, \chi, \lambda_{\perp}, \lambda_{\perp}) = \frac{\partial^2 \alpha'}{\partial \lambda_n^2}(f, \chi, \lambda_{\perp}, \lambda_{\perp}) = 0. \quad (6)$$

これは外部の溶媒との浸透平衡のもとで、ゲル内部が微小な平面波的揺らぎに対して安定性を失うところである。uniaxial binodal と uniaxial spinodal とは、 $\partial^3 \alpha' / \partial \lambda_n^3(f, \chi, \lambda_{\perp}, \lambda_{\perp}) = 0$  となる1点で接する。Fig.2 に  $(f, \chi)$ -平面に射影した uniaxial binodal (実線) 及び uniaxial spinodal (破線) をしめす。両者の接点を黒丸で示した。これとの対比の為に、Fig.3 には同じ自由エネルギーのモデルによる、一様等方相どうしの binodal (以下 isotropic binodal; 前節 1. の (1) 及び (2) 参照) と、一様等方条件下の spinodal (以下 isotropic spinodal) をそれぞれ実線及び破線で示す。これらと (4), (5) 及び (6) の条件式との違いは  $\lambda_n$  で微分する前に  $\lambda_{\perp}$  を  $\lambda_n$  に等しいと置くことである。

Fig.2 と Fig.3 を較べたときの、第一の相違点は isotropic binodal は臨界点 (isotropic spinodal と会う点) で終わる1本の曲線であるが、uniaxial binodal は uniaxial spinodal との接点から両側に延び、 $\chi$  に関して2価になっている事である。これは前節でのべたバルク自由エネルギーに由来する温度ヒステリシスで、膨潤相・収縮相のいずれを等方相に選ぶかで2つの転移温度が得られるのである。今の実験パラメーターでは、 $\chi$  の大きな方が高温を表し、上側の uniaxial binodal の分枝は昇温に際しての一様膨潤相表面での収縮相ドメインの出現に対応する。相違点の第二は isotropic spinodal は isotropic binodal を挟むように延びているのに対し、uniaxial spinodal は uniaxial binodal との接点の近傍で、後者に包まれるように延びており、さらに接点から離れた所で spinodal と binodal とが交わる事である。しかし、この一見奇異な結果は Figs. 2 及び 3 に示された曲線上の各点に対応するゲルの自由エネルギーを調べてみると事情を理解できる。さし当たり、等方な状態  $\lambda_{\perp} = \lambda_n$  だけを考え、 $\lambda_{\perp}$  を動かしたときの自由エネルギー  $\alpha'(f, \chi, \lambda_{\perp}, \lambda_{\perp})$  の極値 (極小及び極大) を  $(f, \chi)$  の関数として模式的に描くと Fig.4a のようになる。(これは、「燕の尾のカタストロフィー」の分岐集合というものと同型である [10]。) この図での曲面の折れ目  $C_1S_{11}, C_1S_{12}$  や交差線  $C_1B_1$  を  $(f, \chi)$ -面に射影したものは Fig.3 で同じ記号で示した曲線に対応する。従っ

て  $C_1S_{11}$  と  $C_1S_{12}$  には含まれた  $(f, \chi)$  の領域では (等方変形の) 自由エネルギーは 2 つの極小をもち、Fig.4a での曲面  $S_{11}C_1S_{12}$  は極大 (不安定平衡) に対応する [11]。次に下記の 2 式が等価である事実を用いると、

$$\left. \frac{\partial \alpha'}{\partial \lambda_n} \right|_{\lambda_{\perp}=\lambda_n} = 0, \quad \frac{\partial}{\partial \lambda_n} (\alpha' |_{\lambda_{\perp}=\lambda_n}) = 0, \quad (7)$$

uniaxial binodal 及び uniaxial spinodal の条件のうち、 $\partial \alpha' / \partial \lambda_n = 0$  の方 —(5) 及び (6) の前半— は等方相での自由エネルギー極値の条件である事がわかる。即ち、uniaxial binodal と uniaxial spinodal とは Fig.4a の曲面上にある。実際に  $\alpha'$  の値を調べてみると Fig.4b のようになっている。ただし図では  $\chi$  値が小さい側での isotropic spinodal と uniaxial binodal の離合を計算結果よりも誇張して描いてある。uniaxial spinodal は面  $S_{11}C_1S_{12}$  の上の上のっており、uniaxial binodal のうち uniaxial spinodal との接点近傍も又、面  $S_{11}C_1S_{12}$  の上の上のっている。他方、uniaxial binodal の残りの部分は準安定状態の面  $S_{11}C_1B_1$  と面  $S_{12}C_1B_1$  の上にある。 $f$  = 一定の断面で  $\chi$  を変えてゲルを徐々に (時間スケール  $\sim \tau_p$  で) 収縮或いは膨潤させてゆくとき、isotropic binodal  $B_1C_1$  を過ぎて 先ず初めに会うのは uniaxial binodal か又は isotropic spinodal である。いずれにせよ uniaxial spinodal にはアクセスできない。

最後に詳細はここでは論じないが、転移点で生じた層状ドメインの、自由表面に沿う方向の揺らぎに対する不安定性 (buckling instability) を、上の計算で用いた実験のパラメータ値に関して調べた [5]。その結果、等方な収縮相表面に現れる層状膨潤相は、対応する uniaxial binodal 部分上で不安定である事がわかった。(逆の等方膨潤相  $\rightarrow$  層状収縮相の場合は安定。) 従って、等方収縮相に初めに実現する膨潤相は一樣な層状のものではなく [8]、かつその転移は上で求めた uniaxial binodal よりも恐らく手前 (より小さなヒステリシス) で起こるのであろう。

### 3. Conclusion

ゲルの膨潤・収縮相転移を  $\log \tau_p \sim \log V$ ,  $\log \tau_e \sim V$  なる 2 つの時間スケールの挟間で観測すると、次のような結果が Van der Waals 理論の枠内で予想される。

- \* 相転移温度には、バルクの弾性エネルギーに起因するヒステリシスが存在する。
- \* 相転移に際して現れる新相のドメイン形成は、転移が 2 次に近づくと同様等方変形の不安定に替わられるか、又は別な形のドメイン形成に替わられるかする。
- \* ドメイン形成に関する spinodal にはアクセスできない。

前節 2. では Flory の自由エネルギーのモデルを用い、ゲルの表面に層状の新相ドメインができる状況にかぎって計算してきた。しかし  $(f, \chi, \alpha')$  を座標軸とする空間中での binodal 及び spinodal のトポロジカルな様相は、モデル自由エネルギーの詳細や仮定したドメインのモデルには鈍感なものだろう。従って上の結論も我々の用いたモデルに限定されない generic なものと予想する。またゲルに限らず、相転移の秩序変数が長距離相関を持つ場 (ゲルの場合ではずり歪場) と相互作用する系では類似の現象が期待できる。その際注意すべきは、実験の時間スケールがどのタイムドメインでなされているかである。例えば合金中の相分離の場合、系を粒子溜と接触させれば合金の各組成原子の総量を  $\tau_p \sim \log V$  の時間スケールで変え得る。しかしその具体的スケールは (crystal growth の場合を除けば) ゲルの場合にくらべて問題にならないくらい長いだろう。

貴重な議論をして下さったつぎの方々に感謝いたします; Y.Fukumoto, T.Ohta, M.Doi and F.Tanaka.

### References

1. ド・ジャンヌ; 「高分子物理学」(吉岡書店) p.61.
2. ランダウ-リフシツ; 「統計物理学・下」3rd ed. (岩波書店) p.668.
3. E.Matsuo and T.Tanaka; J. Chem. Phys. **89**,1695 (1988).
4. K.Sekimoto; in preparation.
5. K.Sekimoto and K.Kawasaki; Physica **A154**, 384 (1989).
6.  $\tau_p$  より短い時間スケールでの「拘束下の相図」については、J.W.Cahn; Acta Metal., **9**,795 (1961), A.Onuki; Phys. Rev. **A38**,2192 (1988).
7. フローリー; 「高分子化学・下」(丸善) p.529.
8. T.Tanaka, et al.; Nature **325**,796 (1987).
9. K.Sekimoto and L.Leibler; to be submitted.
10. 野口広; 「カタストロフィー」(サイエンス社) p.88.
11. Reichl; 「現代統計物理・上」(丸善) p.93.

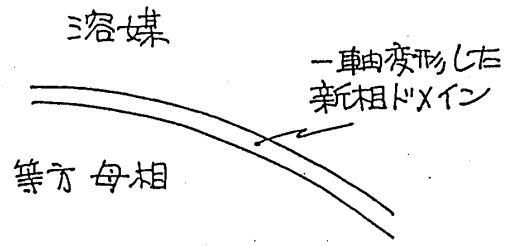


Fig.1

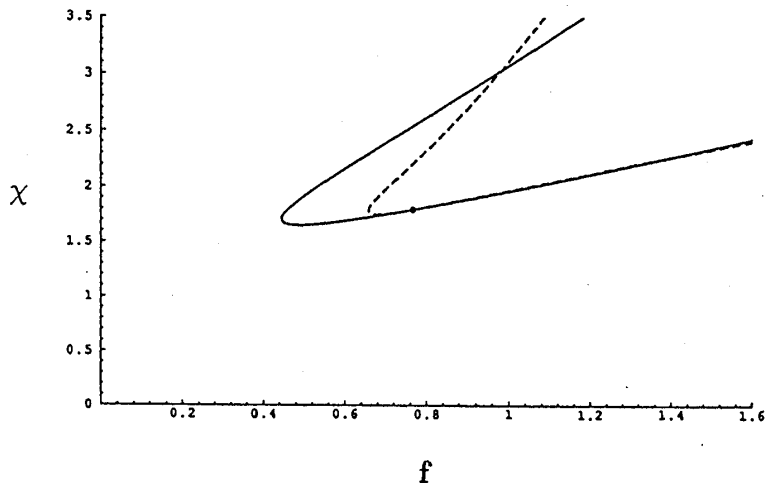


Fig.2

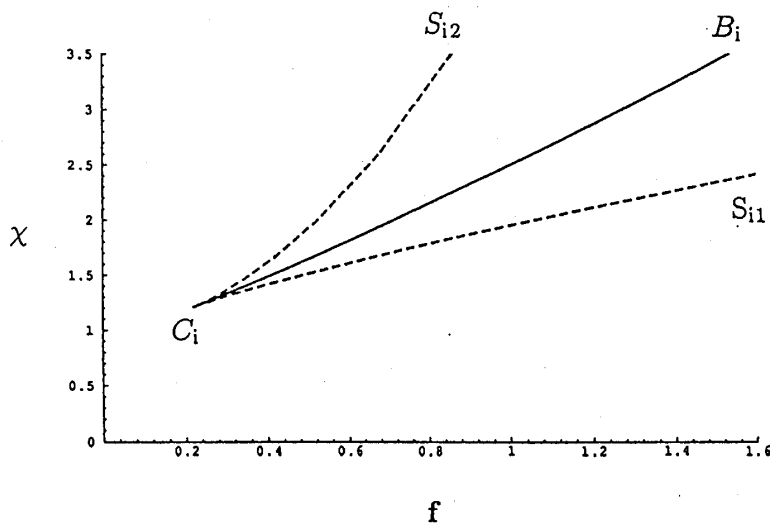


Fig.3

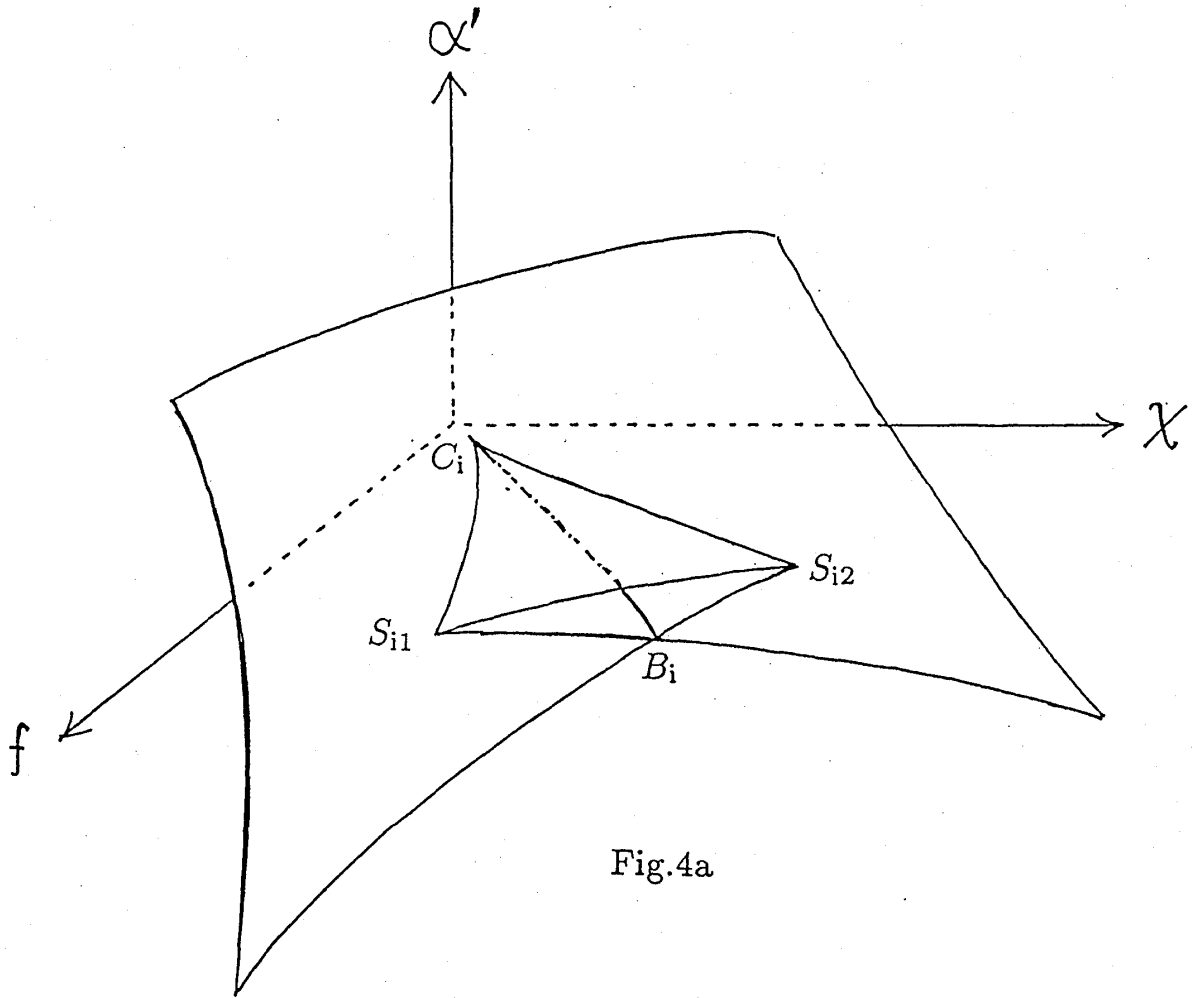


Fig.4a

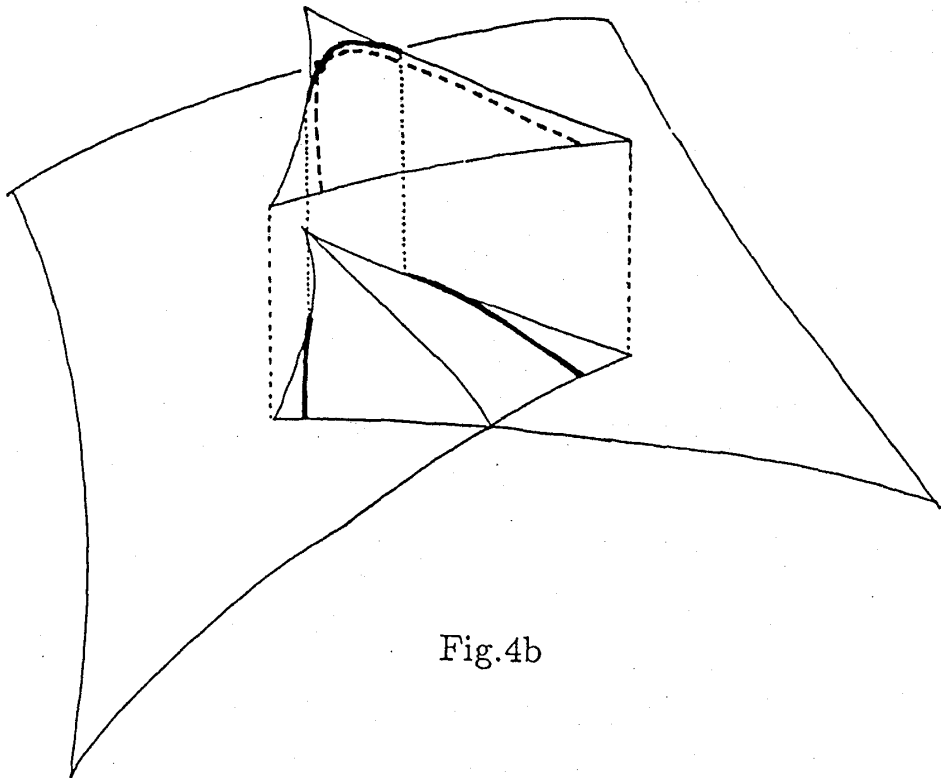


Fig.4b