

熱可逆ゲルのダイナミクス

東大工 松山明彦, 岡野光治
東大工教養 田中文彦

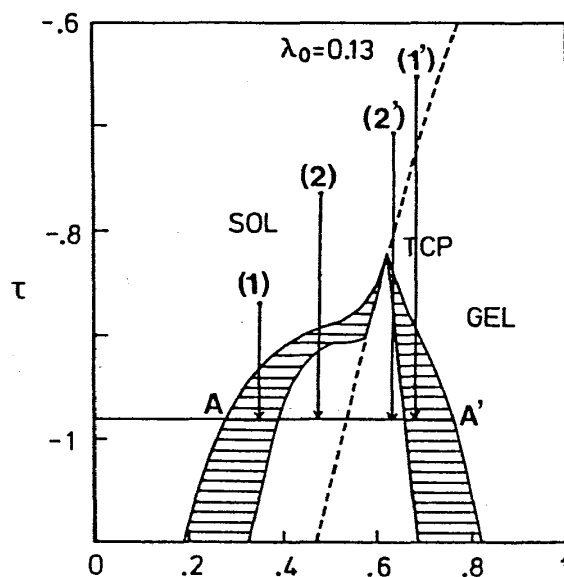
§1. 序

アタクチックポリスチレン (*aPS*) は多くの溶媒中で熱可逆的にゲル化することが実験的に検証された⁽¹⁾。ここでは温度-濃度の相図上で2相分離曲線とゾルーゲル転移曲線が観測されゾルーゾル平衡, ゾルーゲル平衡などの2相共存が起こることが示された。他方, Flory-Huggins タイプの分子場理論を用いた研究⁽²⁾では, 3重臨界点 (Tricritical Point) や3相平衡を示す点 (Triple Point) などを含んだ様々な相図が予想された。熱可逆ゲルの特徴はゲル形成と溶液の相分離が競合しているところにあると思われる。ここでは熱可逆ゲル系で起こる相分離と, ゲル形成の競合について動的側面に注目して考えていこう。

1相ゾル状態にある溶液をクエンチした後の系の時間発展をながめて行くことにしよう。1つの例として右図の様な相図を持った系について考えていこう。この図は低分子ゲルの相図であるが, 高分子ゲルの場合も同様な相図をもつので以下の議論は一般化される。縦軸は温度パラメータ τ ($\equiv 1 - \theta/T$), 横軸は溶質分子の体積分率を示す。図中の点線はゾルーゲル曲線で, 曲線の右側が1相ゲル, 左側は1相ゾルを示す。横線の領域は準安定領域でその内側はスピノダル領域を示す。図中の矢印は様々なクエンチの方法が示してある。

2相分離領域へクエンチした後の平衡状態での2相の濃度は A, A' で示してある。 A はゾル相 A' はゲル相である。(1), (1') の場合は核生成とゲル化の競合, (2), (2') の場合はスピノダル分解とゲル化の競合が見られる。この場合, 初期状態の溶液の濃度 (ϕ_i) が3重臨界点を示す濃度 (ϕ_{TCP}) より大きい場合と小さい場合では溶液の時間発展が異なることが予想される。

$\phi_i < \phi_{TCP}$ の溶液を2相分離領域へクエンチした(1), (2) の場合では, クエンチ直後の溶液はゾル状態であるので相分離の進行途中でゲルが出現する。逆に $\phi_i > \phi_{TCP}$ の場合は, ある臨



界時間 (t_g) でゲルが出現しその後ゾル相とゲル相に相分離が開始されると予想できる。以下ではこの t_g をゲル化時間 (gelation time) と呼ぶことにし、ゲル化時間やゲル成分の時間変化について解析していこう。

§2. 熱可逆ゲルの反応方程式 (Stockmayer モデル)

ここでの議論は、1相ゾルの状態から1相ゲル領域へクエンチした後のゲル成分の時間発展について考える。 ν_m を m -cluster の数密度とする。熱可逆系の反応過程は m -cluster の形成に注目すると、 $\nu_i + \nu_j \rightleftharpoons \nu_m$, $\nu_m + \nu_j \rightleftharpoons \nu_{m+j}$ の2つの過程があり、 m -cluster の時間発展方程式は

$$\frac{d\nu_m}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=m} (a_{ij} \nu_i \nu_j - b_{ij} \nu_m) - \sum_{j=1}^{\infty} (a_{mj} \nu_m \nu_j - b_{mj} \nu_j), \quad (1)$$

となる。 a_{ij} は i -mer と j -mer が結合して $(i+j)$ -mer になる結合定数で、ここでは $a_{ij} = \sigma_i \cdot \sigma_j$ と仮定する。 $\sigma_m \equiv (f-2)m+2$ は m -mer の中で反応していない官能基の数を示す。 f はモノマー当りの官能基の数を示す。 b_{ij} は $(i+j)$ -mer が i -mer と j -mer に分裂する分裂定数を示す。 b_{ij} は詳細つり合い条件から $b_{ij} = (\bar{\nu}_i \bar{\nu}_j / \bar{\nu}_{i+j}) a_{ij}$ となる。 $\bar{\nu}_i$ は $t \rightarrow \infty$ での熱平衡状態での ν_i の値を示す。ここで ν_m については Stockmayer⁽⁴⁾ によって求められた岐分れ分子の分布関数

$$\nu_m = A(\alpha) \omega_m x^m, \quad (2)$$

を代入する。ここで $\omega_m = (fm-m)! / m! (fm-2m+2)!$, $x \equiv \alpha(1-\alpha)^{f-2}$, A は規格化定数である。 α は反応度であり反応した官能基の割合として定義されている。この反応度 α が時間変化すると仮定して以下 ϕ と α についての時間発展方程式を作る。規格化定数 A はゾル成分の全体積分率を ϕ とし $\phi = n \sum_{m=1}^{\infty} m \nu_m$ から

$$A = \frac{f(1-\alpha)^2}{n\alpha} \phi, \quad (3)$$

で与えられる。(2)式を(1)式へ代入すると最終的に ϕ と α についての時間発展方程式

$$\frac{\dot{\phi}}{\phi} + \left(\frac{m-1}{\alpha} - \frac{\sigma_m}{1-\alpha} \right) [\dot{\alpha} - (A-A_f)\alpha] = 0, \quad (4)$$

を得る。ここで A_f は最終状態 (final stage) での $A(\alpha)$ の値を示す。以下では pregel, postgel の2つの領域に分けて(4)式から得られる結果について簡単に紹介しておく。

Pregel Solution : $t < t_g$

ゲル化時間 t_g 以前の時間ではゲルは出現していない。したがってゾル成分の体積分率 $\phi(t)$ は初期状態 (ϕ_i) の値に等しい。しかしながら反応度 α は時間と共に増加する。 $\phi = \phi_i$, ($\dot{\phi} = 0$) を (4) 式へ代入すると

$$\dot{\alpha} = (A - A_f) \alpha \quad , \quad (5)$$

が得られる。 $\alpha_i \equiv \alpha(0)$ として (5) 式を解くと

$$\alpha(t) = \frac{(\alpha_i \bar{\alpha} - 1) \bar{\alpha} - (\alpha_i - \bar{\alpha}) e^{-Dt}}{(\alpha_i \bar{\alpha} - 1) - (\alpha_i - \bar{\alpha}) \bar{\alpha} e^{-Dt}} \quad , \quad (6)$$

が得られる。 $\alpha(t)$ は時間 t の単調増加関数で $\bar{\alpha}$ は (5) 式の定常解として与えられている。 Stockmayer モデルによるゲル化の古典論⁽³⁾によれば反応度 α はある臨界値 $\alpha_c = 1/(f-1)$ を持っていて $\alpha = \alpha_c$ の時ゲル化することが導かれている。したがって $\alpha(t) = \alpha_c$ となる時間が我々が求めるところのゲル化時間 (t_g) に対応している：

$$t_g = \frac{1}{D} \ln \frac{(\bar{\alpha} - \alpha_i) (1 - \bar{\alpha} \alpha_c)}{(\bar{\alpha} - \alpha_c) (1 - \bar{\alpha} \alpha_i)} \quad , \quad (7)$$

ただし $\bar{\alpha} > \alpha_c$ である。

Postgel Solution : $t \geq t_g$

ゲル化時間 t_g 以後の溶液ではゾル成分の1部がゲル成分に変わる。したがってゾル成分の濃度 $\phi(t)$ が初期状態での値 ϕ_i から時間と共に減少してゆく。反応度 α は $\alpha = \alpha_c$ に固定されている。したがって $\alpha = \alpha_c = 1/(f-1)$ を (4) 式に代入すると

$$\dot{\phi} = a A_f \phi - b \phi_f^2 \quad , \quad (8)$$

となり $\phi(t_g) = \phi_i$, $\phi(\infty) = \phi_f$ の境界条件下で (8) 式を解くとゾル成分の時間変化は

$$\phi(t) = \frac{a A_f \phi_i}{b \phi_i + (a A_f - b \phi_i) \exp[-a A_f (t - t_g)]} \quad (9)$$

で与えられる。 $\phi_i - \phi(t)$ がゲル成分の時間変化を与える。

さて (5) 式から (9) 式では多くの定数が含まれているが、これらの値は初期状態と最終状態の温度-濃度を与えてやりさえすればすべて定まるものである⁽²⁾。したがって実験との比較もできる形で与えられている。

§ 3. 結果

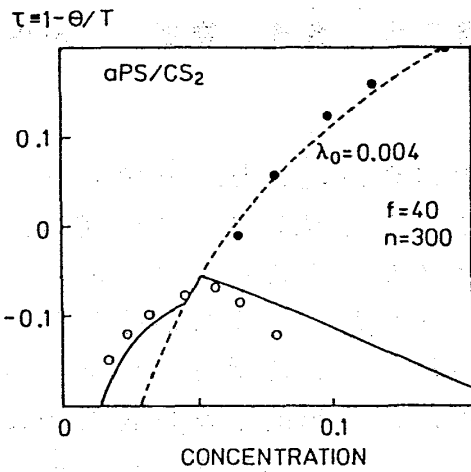


図 2 a

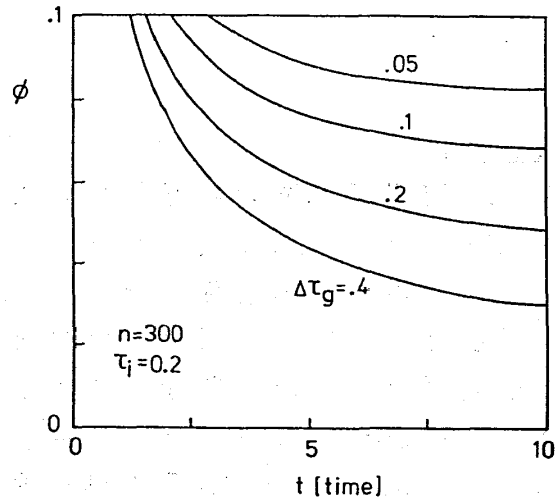


図 2 b

図 2 a は Tanらの実験と理論の比較を示す。(文献 2 参照) ●はゾルーゲル曲線, ○は 2 相分離曲線の実験データ⁽¹⁾を示す。比較に用いたパラメーターを用いて (9) 式を図示したのが 図 2 b である。初期状態は図 2 a の相図中の $\tau_i = 0.2$, $\phi_i = 0.1$ の点で最終状態 τ_f をいろいろ変えてある。どの場合もゲル相へ, クエンチした後のゾル成分の体積分率の時間変化を示す。 $\phi_i - \phi(t)$ がゲル成分に対応している。 $\Delta\tau_g \equiv \tau_g - \tau_f$ はクエンチの深さで, 最終状態の温度 τ_f とゲル化の温度 τ_g の差として定義してある。今の場合 $\tau_g = 0.12$ である。 $\phi(t)$ が 0.1 から減少しはじめる点が (7) 式のゲル化時間 t_g に対応していて, クエンチの深さが深いほど t_g は小さい値に移行してゆく。

ゲル化時間 t_g とクエンチの深さ $\Delta\tau_g$ の両対数プロットが図 3 に示されている。初期状態の温度 τ_i が変えてある。 $\Delta\tau_g \rightarrow 0$ に近づくにつれて $t_g \sim \lim_{\alpha \rightarrow 0} (\Delta\tau_g)^{-\alpha}$ となり対数的に発散していることが図からわかる。

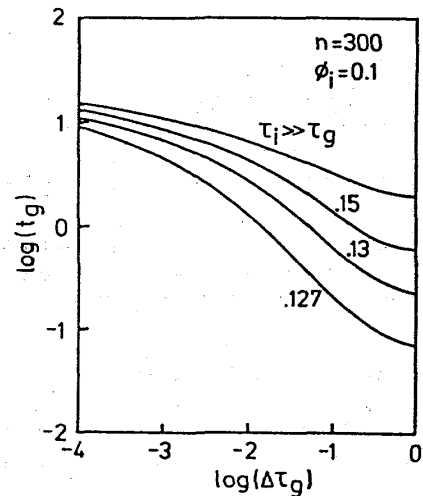


図 3

参 考 文 献

- (1) T. M. Tan, A. Moet, A. Hiltner and E. Baer, *Macromolecules* **16** (1983) 28.
- (2) F. Tanaka and A. Matsuyama, *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) 23.
- (3) P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry* (Cornell Univ. Press, Ithaca, 1953), Chap. 9.
- (4) W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* **11** (1943) 45 ; **12** (1944) 125.