

## 8・2 高分子ゲルの弾性率

### 8・2・2 高分子ゲルの膨潤度と弾性率との関係

**C1** 問題 B1 の解答における (3) 式から (8) 式は, ゲル中の高分子網目鎖を, 線形弾性を示すガウス鎖と考えて導出されたものである. 高分子鎖がガウス鎖として振舞うのは, その両端間距離  $R$  が鎖の経路長に比べて十分に小さいときに限られる (「基礎高分子科学 第2版」, 5・1・1e 項). したがって (3) 式から (8) 式は, ゲルの膨潤度が十分に小さい (内部の網目鎖がそれほど伸長されていない) 場合にのみ成立する. 一方, ポリアクリル酸ナトリウムゲルのようなイオン性のゲルは, おもに内部で電離した対イオンに由来する浸透圧により, 水などの極性溶媒中できわめて大きく膨潤する. このとき, ゲル内部の網目鎖は強く伸長されているので, もはやその網目鎖はガウス鎖として振舞わない. したがって, 大きく膨潤したゲルに対して (3) 式から (8) 式は適用できない.

実在の高分子鎖をその伸長限界近くまで伸長すると力の非線形的な立上りが生じ, その弾性エネルギーが著しく増大する (「基礎高分子科学 第2版」, 7・1・6c 項; この現象は, 高分子鎖の弾性モデルである逆ランジュバン関数やみず鎖モデルにより再現される). したがって定性的には, ゲルの膨潤度が大きいとき, そのヤング率は (8) 式の予想よりもはるかに大きくなることが予想される. 実際にきわめて大きく膨潤したゲルにおいては, (8) 式の予想とは逆に, 膨潤度の増大に伴う弾性率の増大が観察されている.

### 8・3 高分子ゲルの膨潤理論

C1 1) (4) 式より,

$$\frac{\sigma_x}{k_B T} = \frac{1}{v_s} [\ln(1 - \phi) + \phi + \chi \phi^2] + v_c \phi \left( \frac{\alpha_x}{\phi_s^{1/3}} \right)^2$$

(5) 式を用いて,

$$\sigma_x = v_c k_B T \left( \frac{\phi}{\phi_s^{2/3}} \alpha_x^2 - \frac{\phi_s^{1/3}}{\alpha_x} \right)$$

この式に, 問題 B2 の 2) の結果  $\phi = \alpha_x^{-1/2} \phi_s$  を用いれば題意を示せる.

2)  $\sigma_x^0$  は 1) の  $\sigma_x$  の式に  $\phi = \phi_s$  を代入することにより得られる.

$$\sigma_x^0 = v_c k_B T \phi_s^{1/3} \left( \alpha_x^2 - \frac{1}{\alpha_x} \right)$$

よって,

$$\Delta \sigma_x = v_c k_B T \phi_s^{1/3} (\alpha_x^2 - \alpha_x^{3/2})$$

3) 加えた伸長が微小であるので,  $\alpha_x = 1 + \varepsilon_x$  で  $\varepsilon_x \approx 0$  としてよい.  $x \approx 0$  のとき,  $(1+x)^b \approx 1+bx$  であることを用いると, 2) の結果より,

$$\frac{\Delta \sigma_x}{\sigma_x^0} = \frac{1}{6}$$

【解 説】 2) と 3) の結果は, 溶媒中でゲルを伸長すると問題 B2 でみた伸長に誘起された再膨潤によって応力がゆっくりと減少することを示している.

#### 8・4 高分子ゲル中の物質拡散

**C1** 分子鎖のサイズ  $d$  と高分子ゲルの相関長  $40 \text{ \AA}$  が等しくなるとき, 鎖の分子量は,  $M = 5200$ . 直鎖状分子の場合, 分子鎖のサイズが高分子ゲルの網目サイズよりも大きくなっても, レプテーション運動によって拡散することが可能である. その場合, 分子鎖の拡散は高分子網目によって強い拘束を受け, 拡散係数  $D$  は分子鎖の分子量  $M$  に対して,  $D \sim M^{-2}$  となる. 一方, 分子鎖のサイズが高分子ゲルの網目サイズよりも十分小さい場合は,  $D \sim d^{-1} \sim M^{-0.6}$  となる. レプテーション運動の方が, 拡散係数の分子量に対する依存性が大きいことがわかる (「基礎高分子科学 第2版」, p.291 参照).