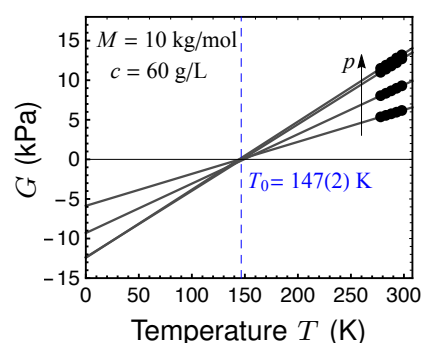


# 高分子ゲル弾性の普遍的熱力学関数

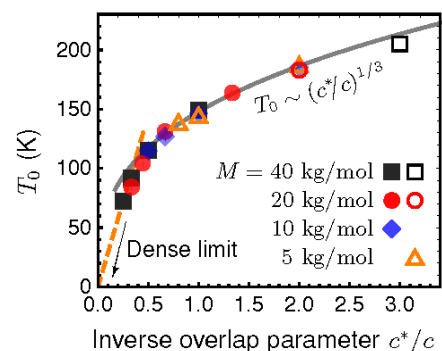
(東京大学工学系研究科) 作道直幸、吉川祐紀、酒井崇匡

【はじめに】 ゴムや高分子ゲルは、鎖状高分子の網目構造からなり、その弾性は熱力学第二法則に基づくエントロピー力によって説明される。実際にエントロピー力が支配的であることを確かめるには、体積一定の条件下において、ずり弾性率  $G$  の絶対温度( $T$ ) 依存性を測定すれば良い。関係式  $G_S = TdG/dT$  を用いて、弾性率  $G$  を  $G = G_S + G_U$  と、エントロピーの寄与  $G_S$  と内部エネルギーの寄与  $G_U$  に分離することができるからである。ゴムにおいては、実験から  $G \approx G_S$  が確かめられ、ゴム弾性を記述するほとんどの理論は、 $G_S$  のみに注目して構築されてきた [1]。一方、高分子ゲルにおいては、実験的検証なしに  $G \approx G_S$  として、慣習的にゴム弾性論がそのまま用いられてきた。(例えば、[2])

【負のエネルギー弾性】 我々は、ミクロな構造パラメータ (プレポリマーのモル質量  $M$ , 濃度  $c$ , 結合率  $p$ ) を制御可能であり、かつほぼ均一な網目構造を持つ高分子ゲル (Tetra-PEG ゲル [4]) を用いて、「 $G \approx G_S$  が成り立つのか」という問題に取り組んだ。実験の結果、高分子ゲルには、無視できないほど大きな負の  $G_U$  が存在することを発見した。



【弾性の普遍的熱力学関数】 さらに、 $p$  のみを変化させた時、 $G$  の  $T$  依存性の外挿直線が、 $T$  軸上の一点 ( $T_0$ ) を通ることが判明した (上図)。従って、弾性率は  $G = a(T - T_0)$  と書け、 $G_S = aT$  および  $G_U = -aT_0$  となる。 $T_0$  を  $c/c^*$  に対してプロットすると 1 つのマスターカーブに乗る (下図)。ここで、 $c^* = c^*(M)$  はプレポリマーの重なり合い濃度である。 $T_0$  は、溶媒を減らした濃厚極限 ( $(c/c^*)^{-1} \rightarrow 0$ ) で、ゼロに近づく。この結果は、溶媒のほとんど無いゴムにおいてエネルギー弾性が無視できる ( $G_S \gg |G_U|$ ) という従来知見と整合する。逆に言うと、負のエネルギー弾性は溶媒由来であることを示唆する。また、因子  $a$  は、次元解析および実験データから  $a = cRg/M$  と書ける。ここで、 $R$  は気体定数であり、 $g = g(p, c/c^*)$  は、無次元の二変数関数。



まとめると、弾性率は、 $G = cgR(T - T_0)/M$  と書ける。この表式は、Tetra-PEG ゲルを用いて得られたが、ポリマー鎖と溶媒の種類を変えても共通と考えられる。ただし、 $T_0(c/c^*)$  および  $g(p, c/c^*)$  の具体的な関数形は、ポリマー鎖と溶媒の種類に依存する。なお、弾性率の関数形が上記であることを認めれば、熱力学関数 (例えばヘルムホルツの自由エネルギー) の内、弾性由来の部分の関数形も完全に決まる。

## 【参考文献】

- (1) Flory, P. Principles of Polymer Chemistry. (Cornell University Press, 1971).
- (2) M. Zhong, et al., Science 353, 1264-1268 (2016).
- (3) T. Sakai, et al., Macromolecules 41, 5379-5384 (2008).