

α ゲルの力学熱量効果 ー力学測定との比較ー

最近新しいエラストマーがいろいろと作られ、ゴム弾性の実験でも物質ごとの個性を見る事ができるようになりました。本稿ではシリコンゴムをポリシロキサンで膨潤させたアルファゲル（商品名）の力学熱量効果とヤング率の関係を紹介します。

ゴムの張力とその測定 ゴムはプラスチック類と同じ鎖状高分子で出来ていますが、微視的に見ると普通のプラスチックと違って液体状態にあります。高分子鎖の各部分（セグメント）は、普通の液体ほどではないにしても、無秩序に運動しています。ゴムが高分子融体と違うのは、鎖状高分子同士が所々で化学結合によって架橋されていることです。そのおかげで、ゴムは流動性を持たず、固体の如く外形を保ち、また変形に対して復元力を示します。

復元力の由来がゴム弾性の面白いところで、以下の説明の通り、エントロピーが力のもとになっています。ゴム分子の背骨をなす化学結合は、天然ゴムでは-C-C-C-、シリコンゴムでは-Si-O-Si-で、およそ四面体角（109度）に折れ曲がっています。よってこれらの単結合回りの束縛回転で高分子鎖は多様な形態を取ります。エントロピー S は分子形態の数 W によって $S = k_B \ln W$ と与えられ、分子形態が多様であるほどエントロピーが増大します。ここで k_B はボルツマン定数です。1本の高分子鎖を手に取ったとして、その両端を近づけると、分子鎖は様々に曲がる可能性が与えられ、 W は増大します。両端を遠ざけると、 W は減少します。それに伴ってエントロピーも増大あるいは減少します。ゴムはこのような高分子鎖が三次元的に架橋されたもので、伸長によってエントロピーは減少します。ところが、エントロピーの減少はアリストテレスの昔から自然の忌み嫌うところですので、ゴムは伸長に抵抗します。これがゴムの張力です。張力を正確に測定して単位断面積あたりに整理すると、単位体積当たりの高分子鎖数が得られ、それを架橋点間にあるモノマー-Si(CH₃)₂Oの数 N_u で表せば、830となりました。Fig. 1に張力 σ と伸び率 λ の関係を示しました。

伸長のエントロピー 自然の忌むエントロピー減少ですが、ゴムを断熱的に引き延ばすとエントロピーは減少できず、ゴムの中に留まります。分子形態のエントロピーの減少分は、形を変えて熱運動のエントロピーとなり、温度上昇として実測されます。実測された温度変化にシリコンゴムの熱容量を掛け、絶対温度で割ると、伸長エントロピー $\Delta S(\lambda)$ が得られます。実験結果はFig. 2に示すように、 λ に対して急激に上昇します。この量は λ の関数として次式で（あるいはもう少し高次の近似式で）与えられ、ここからも N_u ができます。

$$\Delta S(\lambda) = \frac{R}{2N_u} (\lambda^2 + 2/\lambda - 3)$$

Fig. 2に示す理論曲線は N_u を855とした計算値で、全体をよく再現するばかりでなく、ヤング率から得た N_u と3%の差で一致します。この数値は他のゴムの値に比べて一桁大きく、このエラストマーの高い伸張性を表わします。これらの数値はエントロピーと力学測定を比較した初めての結果だろうと思います。

完全可逆な熱力学的過程 Fig. 3にアルファゲルを $\lambda = 3.42$ まで繰り返し伸縮させたときの温度応答を示します。4回の伸縮に対して平均 0.125 ± 0.002 Kの昇温と 0.125 ± 0.002 Kの降温が起り、誤差の範囲で伸縮は可逆過程です。伸縮にエネルギー散逸が伴うと、繰り返し伸縮によって温度が徐々に上がることになりますが、このエラストマーではむしろ下がり気味になっています。これは伸長時の放熱によるものです。こんなことからアルファゲルの伸縮では、エネルギー散逸は全く生じないと結論できます。熱力学の講義で準静的過程という概念を導入したあとで、現実の状態変

化には必ずピストンの摩擦や熱伝導過程が伴うので、準静的過程は理想上のものだと断りますが、アルファゲルの伸縮はそれほどゆっくりしなくても十分に準静的変化と言えそうです。

(東 信晃, 松尾隆祐)

発表

東 信晃, 松尾隆祐, 中野元裕, 片島拓弥, 井上正志, 第 52 回熱測定討論会(徳島), P46 (2016).

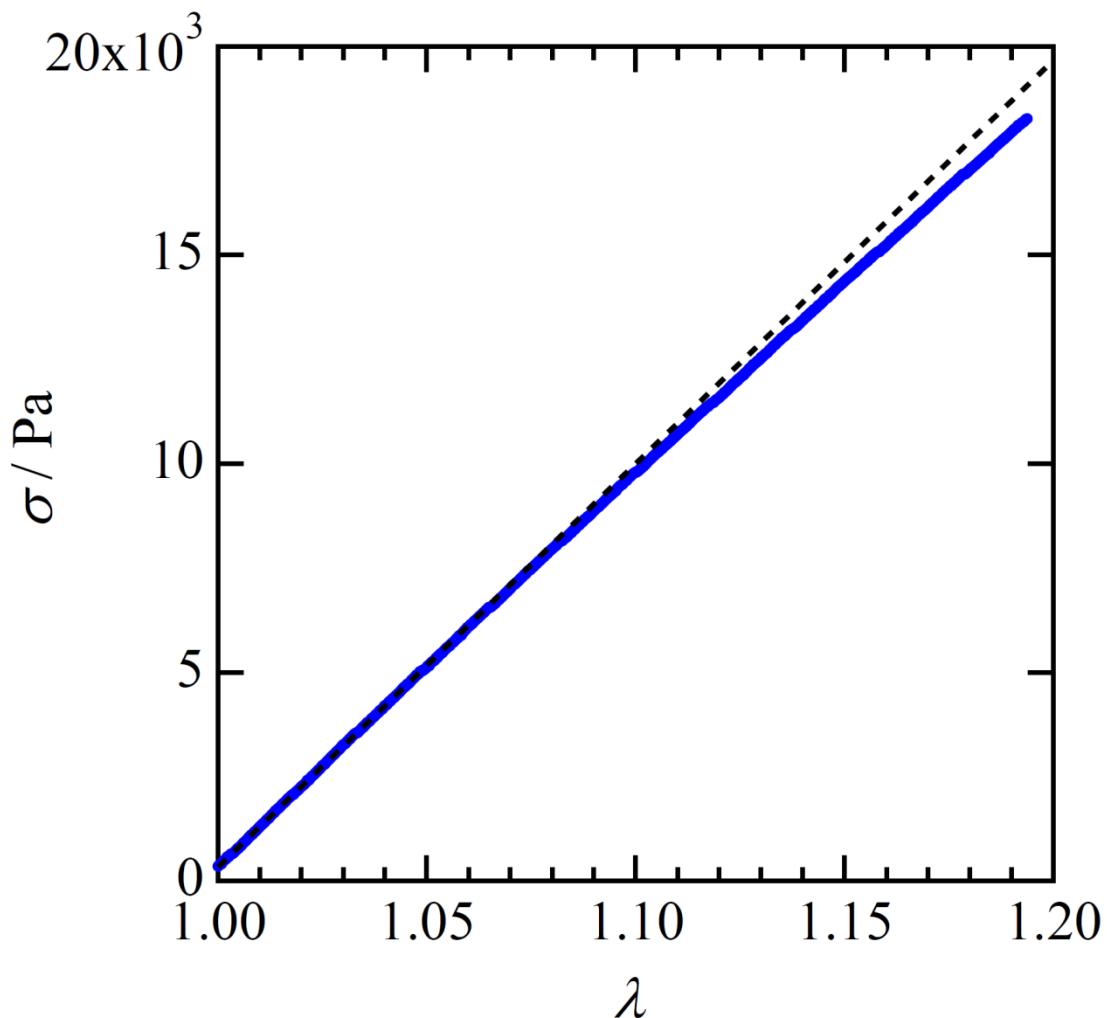


Fig. 1. The stress-strain curve of α -Gel at room temperature.

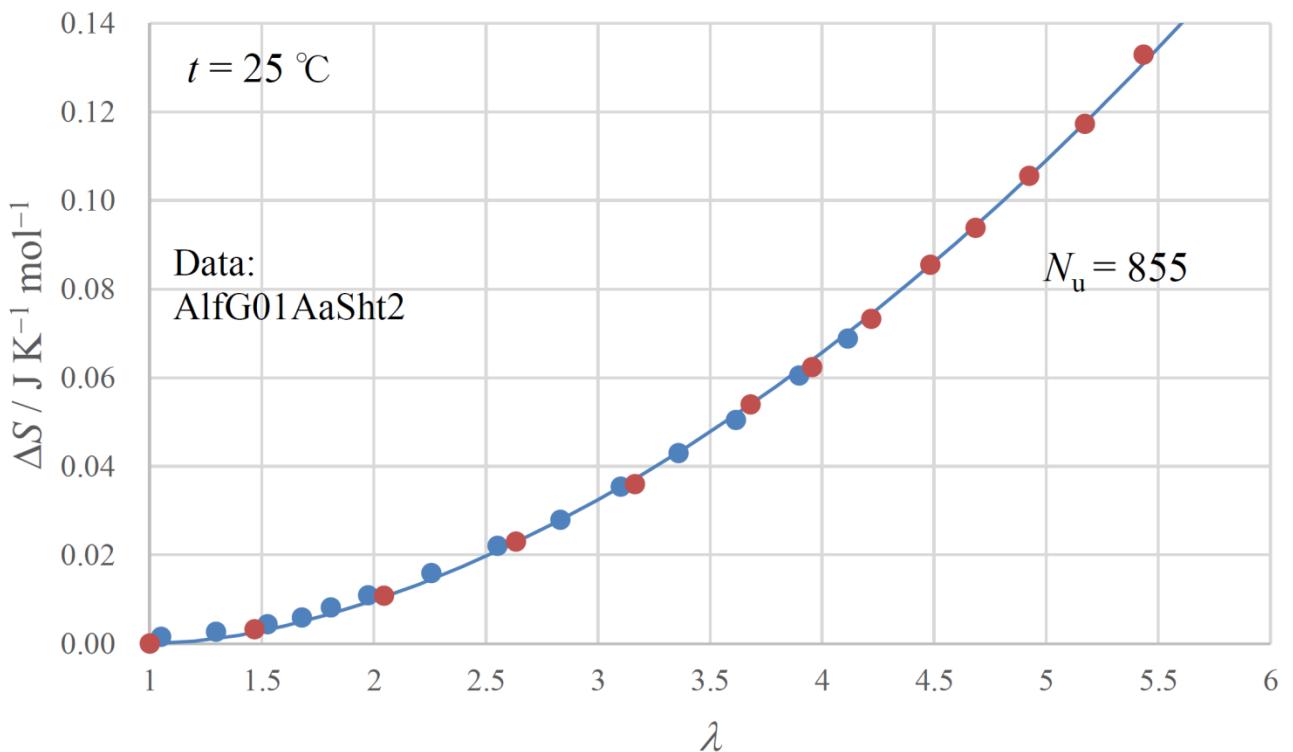


Fig. 2. The entropy of stretching of α -Gel vs. relative stretching λ at room temperature.

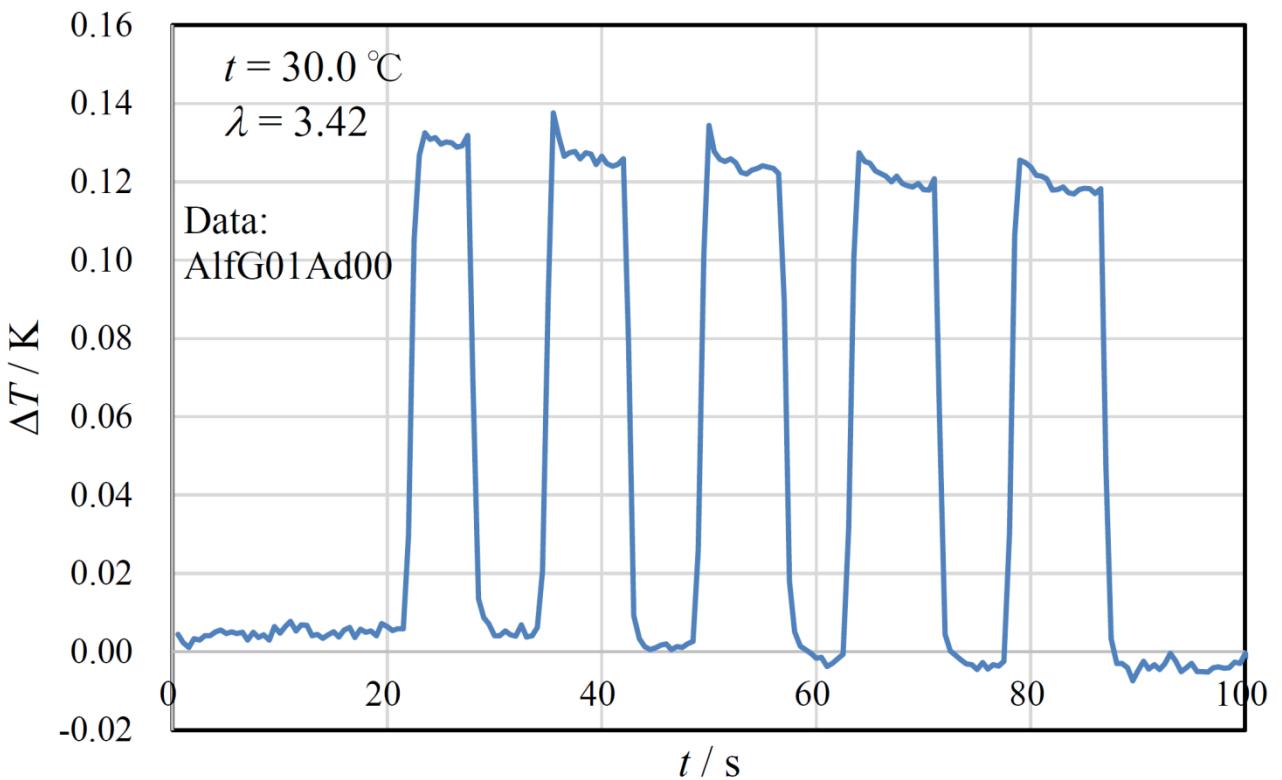


Fig. 3. Temperature response of α -Gel to repeated stretching and shrinkage at 30 °C, showing the full reversibility of its mechanocaloric effect.