

高分解能で見たシリコンゴムと天然ゴムの力学熱量効果

ゴムを引き延ばすと温度が上がることを力学熱量効果と言います。この現象が高分子の分子形態と熱運動自由度との間のエントロピー交換にもとづいてうまく説明されることを本号研究紹介 8 で見ました。続いて本ページでは、シリコンゴムの実験で見られた力学熱量効果の別の側面を紹介します。

Fig. 1 はかなり硬いシリコンゴムを少しだけ伸縮させたときの温度変化です。 $\lambda = 1.083$, つまり 8.3 % だけ引き延ばしたときゴムの温度が下がることが見て取れます。そのあと収縮させると、温度は上って元に戻ります。これは通常の力学熱量効果と逆の温度変化ですが、温度変化は 4.9 mK とたいへん小さく、プリアンプを入れて分解能を高めた結果、やっと測定できました。しかし、繰り返し伸縮に再現性良く応答しています。Fig. 2 は比較のために行った $\lambda = 1.95$ の実験です。この実験では、初めに伸張状態を少し長く保ち、それから 6 回の伸縮を繰り返しました。応答は少しばかりのエネルギー散逸を伴う正常なもので、散逸のために繰り返し伸縮にともなって温度が少しずつ上昇します。エネルギー散逸は温度上昇が下降より大きい(0.216 K と 0.181 K)ところに数値で現れています。

力学熱量効果の符号が反転することは、エントロピーを使うと次のように理解できます。ゴムは定まった外形を持ちますが、分子運動の点では液体と同じで、高分子鎖のセグメントは振動したり拡散したりします。液体のエントロピーはこのような分子運動が盛んなほど大きく、また液体の体積も分子運動が盛んなほど大きいでしょう。液体に張力を与えて引き延ばすことができれば、等温的には吸熱が起こり、断熱的には温度が下がるでしょう。その類推から、ゴムを引き延ばすとき、ゴム弾性本来の発熱に加えて、体積増加に伴う吸熱が起こると考えられます。ここで発熱は伸び率の小さいところで $(\lambda - 1)^2$ に比例しますが、吸熱は $(\lambda - 1)$ に比例するので、最初のところでは一次の効果が勝って吸熱が観測されることになります。ゴムの理論では第一近似として、伸長させても体積は変わらないと考えますが、実験では伸びに応じて体積増加が起こることが知られているので、このように言えます。

張力を温度の関数として測定する実験が天然ゴムについて行われています。伸長率の小さいところでは、温度とともに張力は下がり、伸長率の大きいところでは張力が上がるという結果になっていて、これも同様の理屈で理解できます (Shen *et al.*, *J. Appl. Phys.* **38**, 791 (1967)). その解析をエントロピーに拡張すると、伸長率 λ のときのエントロピー減少量は次式で与えられます。

$$\Delta S = \frac{R}{N_u} \frac{\lambda - 1}{\lambda} (\lambda(\lambda + 1) - 2(1 + \alpha T))$$

ここで R は気体定数、 N_u は架橋点間のモノマー数最確値、 α は熱膨張係数です。 N_u と α は未知パラメーターです。この式を硬質シリコンゴムについての実験に合わせると、Fig. 3 に示す結果が得られ、未知パラメーターもよく決定できます。軟質シリコンゴムと天然ゴムについても同様の解析をしました。得られたパラメーター値を Table. 1 に示します。

Joule は 1859 年にこれと同等の実験をして、結果を温度変化として報告しています。久保亮五先生はそれを解析されました。ここで述べた解析はそれにエントロピーの理論を加えたものです (J. P. Joule, *Phil. Trans. Roy. Soc. London* **149**, 91–131 (1859); 久保亮五他, 熱学・統計力学, p. 127, 裳華房(1998)).

フィッティングの良さはこのように満足できるのですが、問題があります。それは 2 種類のシリコ

ンゴムの α の最適値が 8 倍も違うことです。架橋度だけが違って分子構造的にほとんど同じゴムの熱膨張係数がこれほど違うと考えにくい上に、別稿(研究紹介 8)で述べたアルファゲスでは、熱膨張効果を入れずに伸縮エントロピーがフィットできます。今回いろんなゴムについて実験してみて、ゴム弾性の理論にまだ本質的なところが欠けているように思われます。もう一つ、統計熱力学の観点から面白い問題として、エネルギー散逸についても興味深い結果が得られたのですが、それについてはまたの機会に譲ります。

(東 信晃, 松尾隆祐)

発表

東 信晃, 川合 諄, 木口雄喬, モニカ コレア, 松尾隆祐, 中野元裕, 第 52 回熱測定討論会(徳島), P47(2016).

Table. 1. The number of monomers per cross-linking, N_u , and thermal expansion coefficient, α , for hard and soft silicone rubbers and natural rubber, derived from parameter fittings.

	N_u	α / K^{-1}
Hard silicone rubber	91.7	0.0010
Soft silicone rubber	177	0.00013
Natural rubber	92.6	0.00038

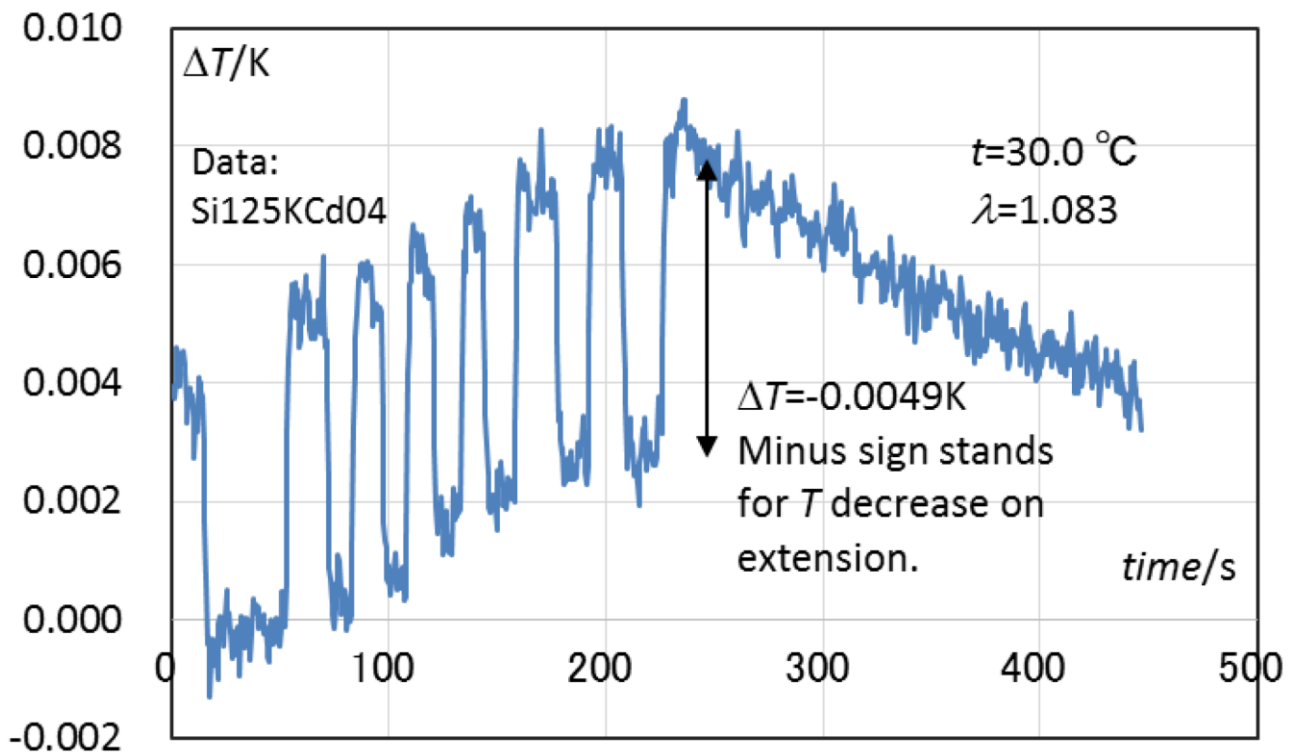


Fig. 1. Temperature response of hard silicone rubber to repeated stretching and shrinkage for a small deformation ($\lambda = 1.083$).

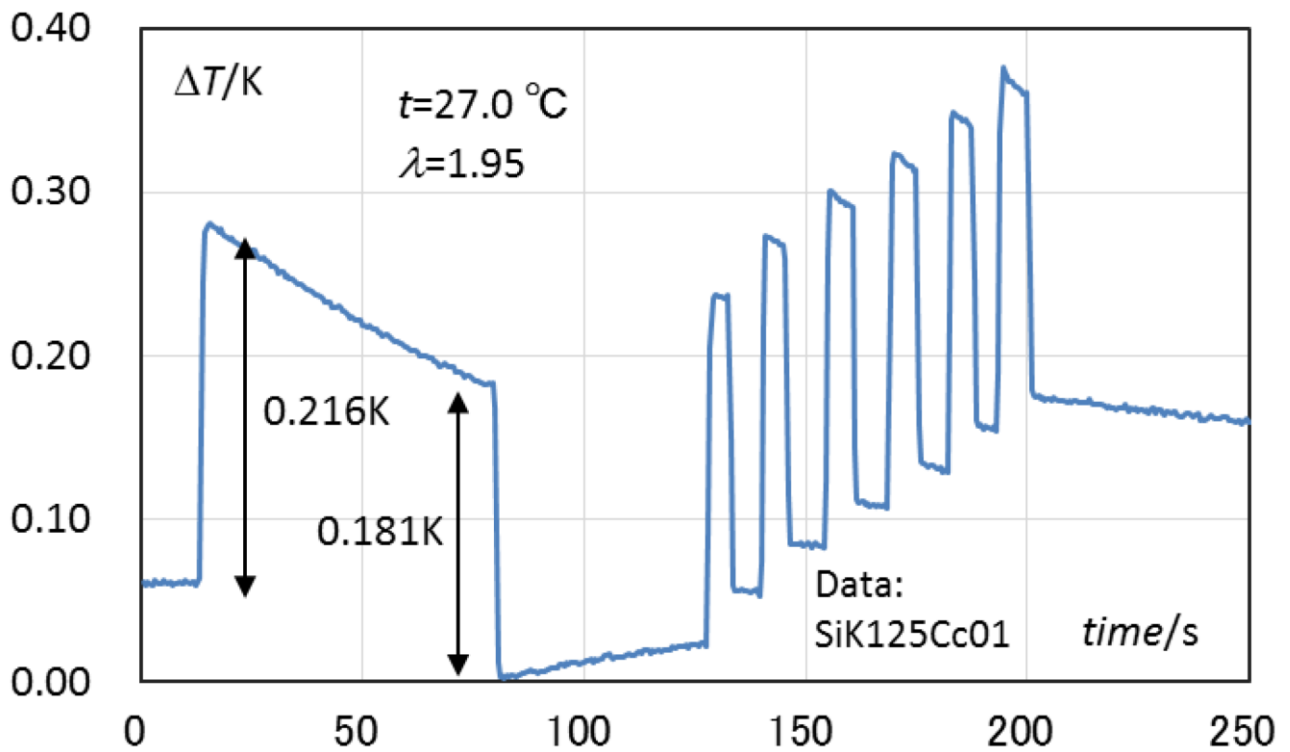


Fig. 2. Temperature response of hard silicone rubber to repeated stretching and shrinkage for a larger deformation ($\lambda = 1.95$).

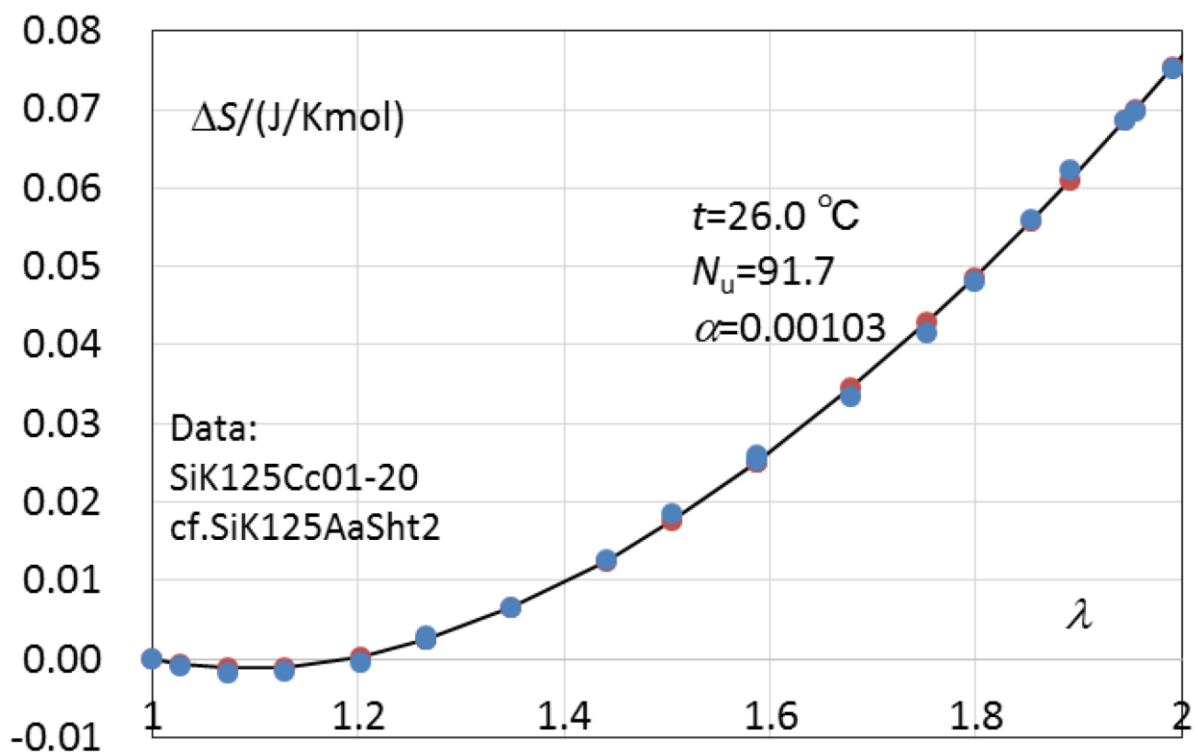


Fig. 3. The entropy of stretching vs. stretching ratio for hard silicone rubber and the best fit theoretical curve consisting of the isochoric entropy function and a correction term for thermal expansivity.