

エチレンプロピレン（EP）ゴムにおける力学熱量効果の研究

今日、高分子科学の分野が発展したことで、私たちの日常生活は大変豊かになりました。中でもゴムはその特殊な弾性によって幅広い応用がされています。ゴム研究の分野では、1805 年、J. Gough によって、ゴムの温度を上げるとゴムが縮む現象が報告されました（Gough – Joule 効果）。Gough は盲目で、手の感覚が鋭かったために、ゴムの温度変化を感じることができたのだそうです。この力学と熱の関係よりゴムの熱力学研究が大いに発展しました。ゴムの伸長による温度変化は以下のように表されます。

$$\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_L} = -\frac{T\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T}{C_L} \quad (1)$$

ここで、 L はゴムの長さ、 $T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_L = C_L$ はゴムの一定長さにおける熱容量です。

C_L は常に正なので、(1) 式の分子の符号によって温度の増減が決まります。エントロピー変化がゴムの温度変化を支配していることがわかります。ゴムは伸長により鎖状高分子の取りうる構造の数が減少するため、構造エントロピーも減少します。したがって、(1) 式から温度は伸長によって上昇するでしょう。実際、ゴムを引き伸ばした直後は周囲の温度よりも高くなっています。これを力学熱量効果と言います。本レポート No.34 の研究紹介 4 および 17 において、天然ゴムとシリコーンゴムの力学熱量効果を報告しました。ゴムの力学熱量効果について系統的に議論するために、本研究ではさらに伸縮性が高いエチレンプロピレン（EP）ゴムについて調べました。

試料は第一社より購入した厚さ 1 mm の EP ゴムシートより短冊状に切り出したものを用いました。短冊状の EP ゴムを 2 枚重ね、両端をクリップでそれぞれ挟み、さらにクリップの一方がばねばかりにつながっている装置を用いて応力・ひずみ測定を行いました。温度は 2 枚のゴムの間に挟み込んだクロメル・コンスタンタン熱電対によって測定しました。

Fig. 1 に伸び率（伸長時の長さともとの長さの比） $\lambda = 3.8$ における EP ゴムの温度変化（ ΔT ）を示します。伸長時と収縮時の温度変化は測定誤差の範囲内で一致し、この変化が可逆的であることが確認できます。また、 λ を変化させて得られた $\Delta T - \lambda$ 曲線は異なる測定シリーズでも再現されました (Fig. 2)。ところが、与えた力学エネルギーと伸長熱として出た熱エネルギーとを比べると、力学エネルギーは伸長熱よりも小さいということになりました。これは伸長に伴ってゴムが内部エネルギー的に安定化したためだと考えられるべきでしょう。EP ゴムが結晶化することは知られていませんが、その可能性もあるかもしれません。

さて、(1) 式を積分表記すると次式のようにになります。

$$\int \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_T dL = - \int \frac{C_L}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial L} \right)_S dL \quad (2)$$

試料の熱容量が伸長により変化しない仮定の下、Fig. 2 の $\Delta T - \lambda$ 図から $\Delta S - \lambda$ 図を得ました。得られた伸縮エントロピーについて、Wang & Guth (1952)による理論式を用いてフィッティング解析を行ったところ、未知パラメータである架橋点間セグメント数 ν が 628 と求まりました（天然ゴム 2 種：94 と 172，シリコンゴム：190）。ただし、フィッティングは伸長率の小さいところでのみ良好で、大きいところでは系統的にずれました（Fig.3）。これは上述の内部エネルギー効果の表れだと思われます。

（東 信晃，松尾隆祐）

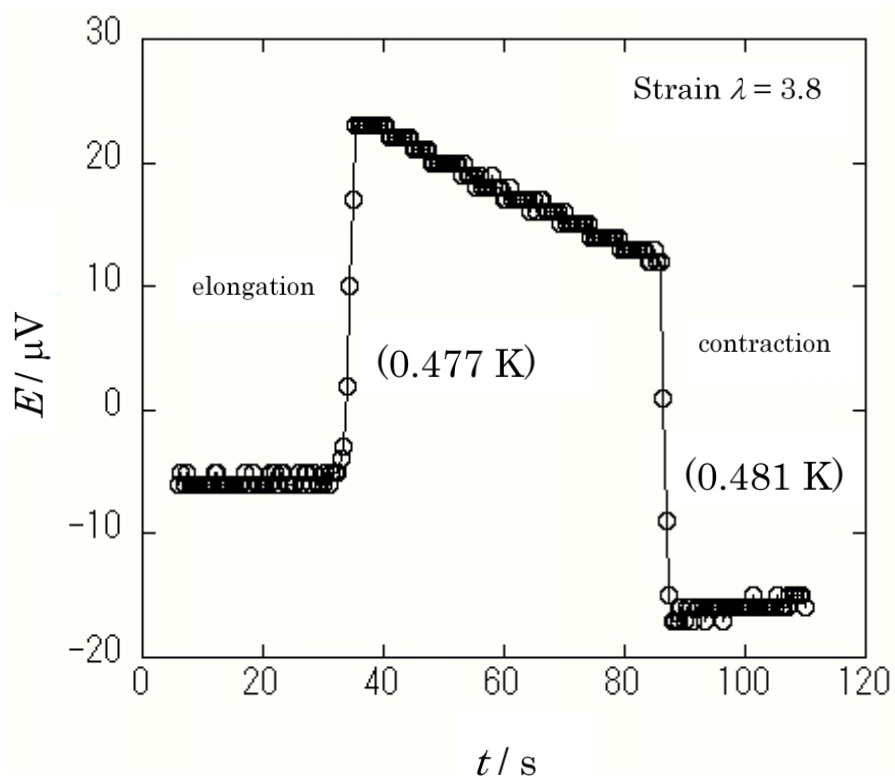


Fig. 1. Thermocouple output signals arising from the mechanocaloric response of EP rubber for strain of $\lambda = 3.8$ at 302 K.

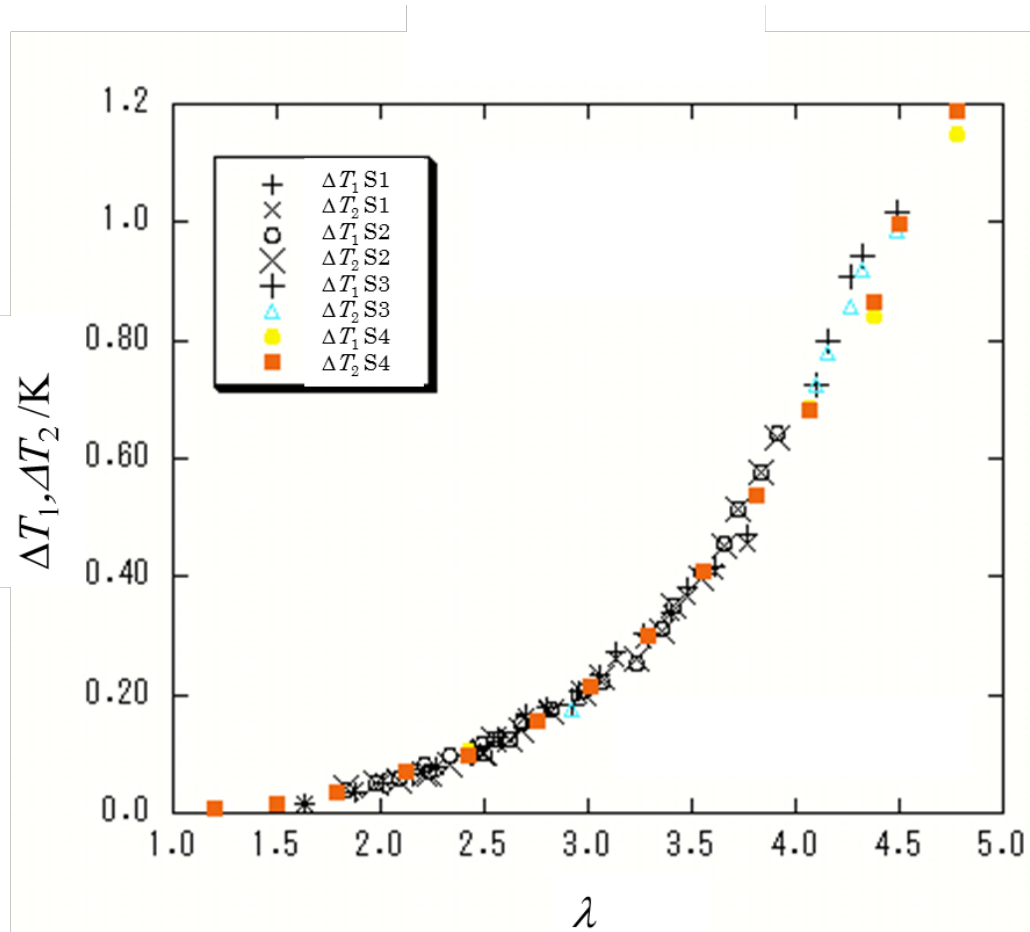


Fig. 2. Temperature change ΔT vs strain λ shows reversible ΔT for both elongation (ΔT_1) and contraction (ΔT_2). Measurement was carried out to confirm the reproducibility (Series 1 - 4). All the series show good reproducibility.

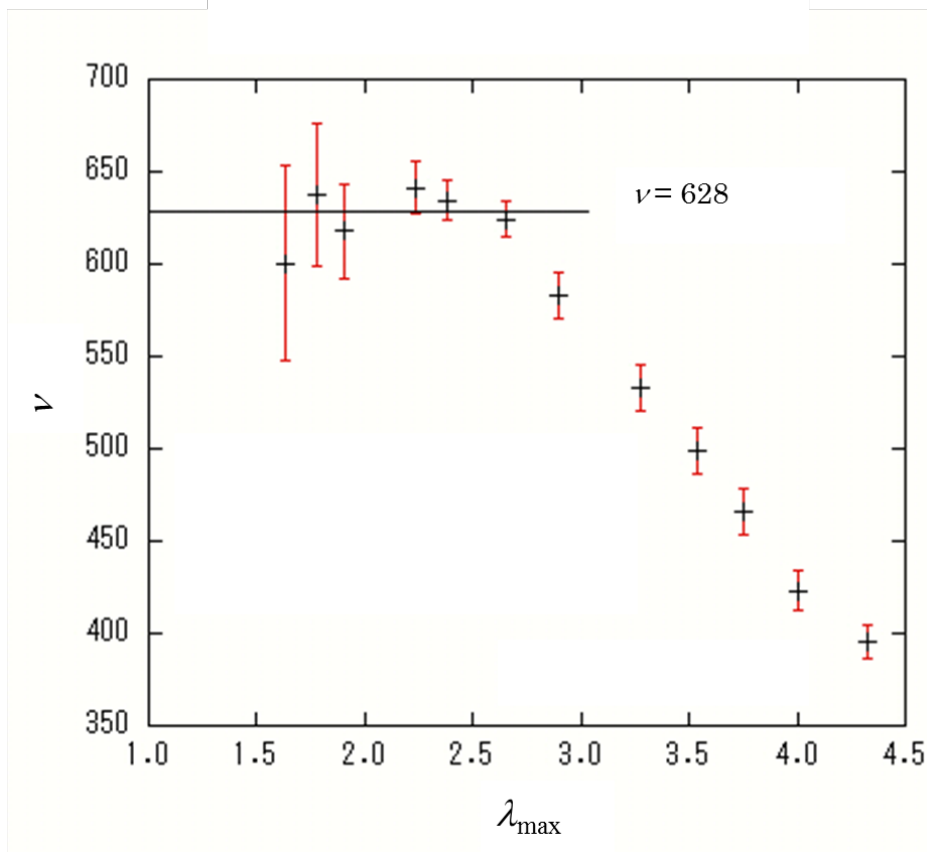


Fig. 3. The best-fit number distance ν between adjacent cross-linking points in the EP rubber as a function of $\lambda_{\max}$, the upper bound of the $S(\lambda)$ data set employed for the fitting, where $S(\lambda)$ is the entropy of elongation/contraction. The fitting, with ν the only free parameter, was good for $\lambda_{\max} \leq 2.5$, giving $\nu = 628$. For larger λ , the systematic deviation was increasingly evident, as indicated by the strong dependence of ν on $\lambda_{\max}$.

発表

村田天楽, 吉岡智宏, 東 信晃, 松尾隆祐, 第 50 回記念熱測定討論会 (豊中), P68 (2014).