

ゴム弾性の力学熱効果の温度依存性

ゴムはその弾性の有用さから私たちの日常生活においてあらゆる場面で用いられています。その起源は定かではありませんが、コロンブスのアメリカ大陸発見の際にコロンブスがヨーロッパに持ち帰り、そこで初めて西洋で認知されたようです。19世紀半ばにゴムを加硫する技術が確立されると、ゴムの工業的価値が飛躍的に大きくなりました。一方で学術的にもゴム弾性は非常に興味深い分野で、特に熱力学と力学との関係式（No. 35 研究紹介 9 参照）から断熱下のゴムの伸長による温度変化がエントロピー変化によって支配されていることが分かります。現実の系において、ゴムを伸長すると発熱し、縮めると吸熱します。これはゴムの短時間の伸縮が断熱過程であるため、系のエントロピーが保存されていることと、伸縮によるゴムの構造エントロピー、すなわちとりうる構造の数が増加していることから説明されます。ここでもう一つの条件である可逆性も大事です。ゴムを伸長させれば、とりうる微視的構造が制限されてしまうため、構造のエントロピーが減少します。しかし伸長が等エントロピー過程であることから、構造エントロピーの減少分は何らかの形で系内に留まらなくてはなりません。それが熱振動のエントロピーの増加だというわけです。この力学熱量効果と呼ばれる現象について、本レポート No. 34 の研究紹介 4 および 17 においてシリコーンゴムと天然ゴムを、No. 35 の研究紹介 9 においてエチレンプロピレンゴム（EP ゴム）の力学熱量効果をそれぞれ報告しました。これらの研究においては室温の実験結果のみを議論しましたが、実験装置を改良し、温度変化を室温～70℃まで変化させることが可能になり、より広い温度域での実験を行えるようになりました。温度を変数として加えたことで、高い温度域におけるゴムの物性変化とエントロピーの関係も議論できるようになりました。大変興味深いことに、ゴムによって温度変化による個性が如実に現れる結果が得られました。ここでは天然ゴムの結晶化について述べます。

天然ゴム試料はゴム風船より以前と同様の形で切り出し、装置にセットしました（詳細は以前の研究紹介をご参照下さい）。ただし、ゴム風船のゴムは薄いので3枚を重ね、それを2つ折りにし、その間に熱電対を挿入しました。温度は30.0℃と50.0℃に制御して測定を行いました。Photo 1 に装置の全体写真を示します。ゴムの伸長に伴う熱起電力から温度変化度を求め、熱容量との積から熱量変化を決定しました。一方バネ秤の読みと試料の伸びから伸長によってゴムが受けた仕事を求めました。

Fig. 1 に体積当たりの値に規格化した力学エネルギー密度 w と熱エネルギー密度 q を示します（一般にゴムは数倍程度の伸縮によって体積が変わらないことが知られています）。上側の2本の曲線は熱エネルギー密度を示し、下側の2曲線（ほとんど重なっています）は力学エネルギー密度を示します。力学エネルギー密度は50℃における値のほうが30℃の値よりすこしだけ大きいことが解ります。これに対して熱エネルギー密度は30℃における値のほうがはるかに大きく、これは上述の結晶化によるものです。温度と伸長率の関数としての結晶化度はソフトマター分野の興味あるテーマであり、今回の測定結果の解析を進めたいと考えています。

試料の温度環境を制御することによって力学熱量効果の異なる側面を見ることができるようになりました。天然ゴムにはここで取り上げたゴム風船の他にゴムバンドがあり、これらは架橋度が異なると思われますが、力学熱量効果も大きく異なることがこれまでの測定で明かとなっています。また EP ゴムの力学熱量効果の測定でも温度の効果があることが知られており、これらについて今後測定を行う予定です。

（東 信晃，松尾隆祐）

発表

T. Matsuo, the 70th Calorimetry Conference (CALCON 2015) (Baltimore, USA), 41 (2015).

松尾隆祐, 東 信晃, 第 51 回熱測定討論会 (東京電機大学), 2A1120 (2015).

松尾隆祐, 東 信晃, 第 27 回エラストマー討論会 (北九州), B-13, B-14 (2015).

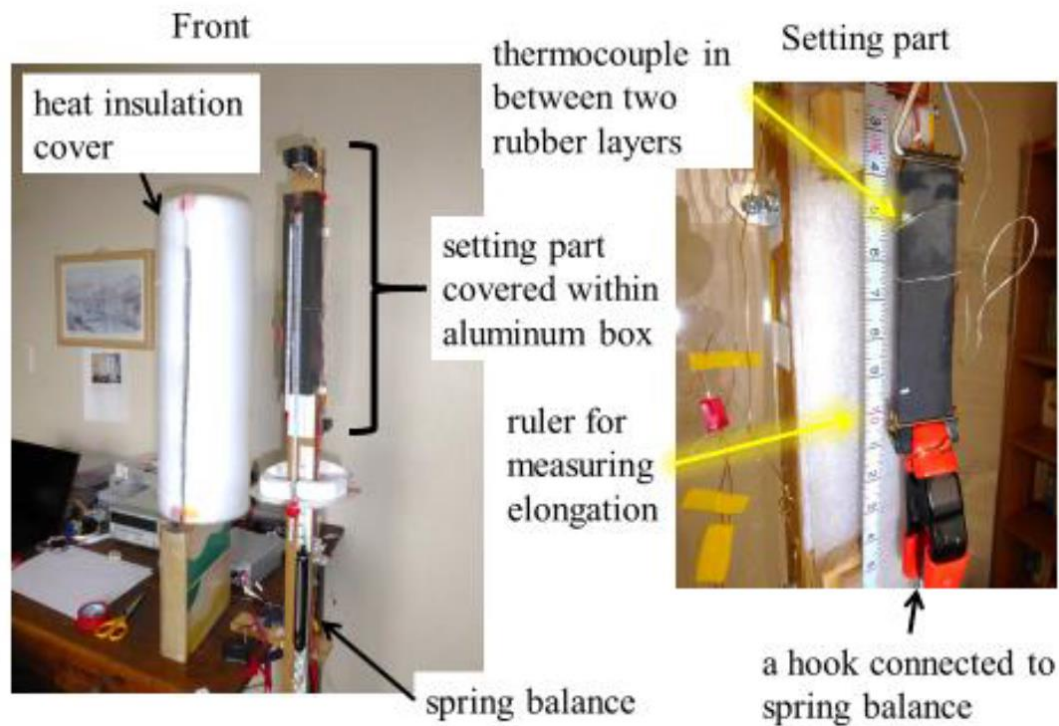


Photo 1. Pictures of the instrument. Temperature controlling circuit is set behind the instrument.

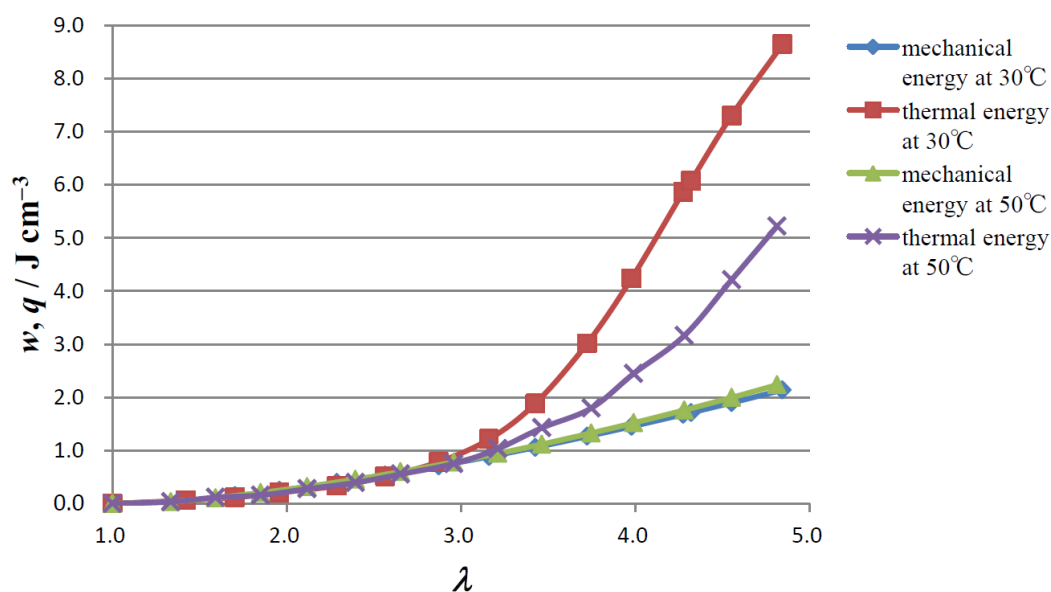


Fig. 1. Comparison of the thermal and mechanical energy densities for natural rubber (from a toy balloon) at 30.0 °C and 50.0 °C. Red squares: thermal energy at 30 °C, purple crosses: thermal energy at 50.0 °C, blue diamonds: mechanical energy at 30.0 °C, green triangles: mechanical energy at 50.0 °C.