

脱タンパク天然ゴムおよびそのグラフト共重合体の力学熱量効果測定 — 温度と張力に表れる不可逆性 —

ゴムを伸長させると温度が少し上がることは力学熱量効果として知られ、熱力学で扱うことのできる現象です。実際、多くのゴムで伸張と収縮がほぼ可逆的に行われ、数倍の長さに伸長させると温度は1~2℃程度上がり、収縮させると元の温度に戻ります。エチレン・プロピレンゴムでは実験誤差(1~2%)の範囲内で完全に可逆的で、素早く(温度差による熱の移動が無視できるほどの短時間に)伸縮させると、断熱可逆変化、すなわち等エントロピー変化が実現できます。熱力学で言う準静過程が、「無限にゆっくりとした変化」とはとても思えない手軽なやり方で実現できます(松尾隆祐, 日本物理学会誌 **72**, 604 (2017))。

市販のゴムバンドなどの天然ゴムでは、伸縮の程度に応じて少しばかりの不可逆性を伴った温度変化や結晶化による発熱・吸熱も見られ、シリコンゴムの場合にも同様に不可逆なエネルギーの散逸が観測できます。散逸が生じると収縮時の温度下降が伸長時の温度上昇より小さい値となり、その差が伸長率に対して系統的に変化することが実験で見られます(T. Matsuo *et al.*, *J. Therm. Anal. Calor.* **123**, 1817 (2015))。

ゴムの種類によってはこれらの不可逆性よりはるかに大きいエネルギー散逸が生じることが最近見出されました。本稿では熱から見たゴムのエネルギー散逸の観測を紹介します。

最初に通常のゴムバンド(天然ゴム)の応答を Fig. 1 に示します。幅 8 mm, 厚さは 2 枚重ねで 2.2 mm, 長さ 42 mm のゴムを 1.749 倍に伸長させたときの張力(およそ 6.4 N)と温度変化のグラフです。伸長時の昇温 61.0 mK に対して、収縮時の降温は 47.0 mK で、昇温幅の 77 %しかありません。伸長時と収縮時に同じだけエネルギー散逸が起ったと考えれば、可逆温度変化はこれらの平均値 54.0 mK となるでしょう。また、この図で A3-A4 の間は試料を同じ長さ 175 %に保っているのですが、張力は少し下がります。温度は B3 から B4 に下がります。これはゴムの温度が周囲(空気)より 61 mK だけ高くなったために放熱したからですが、ゴムの内部で生じる不可逆変化の効果も含むと思われます。

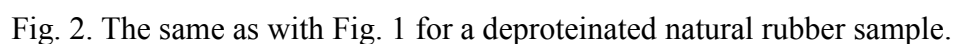
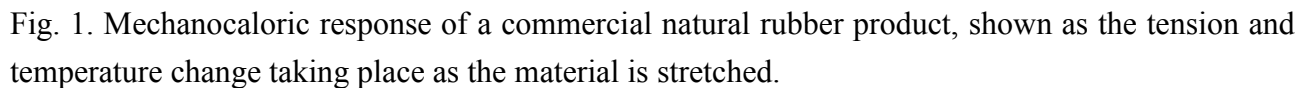
次に脱タンパク天然ゴムに関する同様の測定結果を Fig. 2 に示します。これはハノイ工科大学との共同研究で行った実験です。Fig. 2 と Fig. 1 を比べると、(1)張力の減衰が大きい(A3-A4)。(2)温度上昇(B2-B3)に比べて温度下降(B4-B5)が大幅に小さい。伸長時の温度下降(B3-B4)が大きいことも Fig. 1 との相違ですが、これは伸長保持時間に依存します。まず張力の減衰は、試料がゆっくりと流動することを示しています。粘弾性的な性質が温度変化とどのようにかかわっているか? 温度応答の方では、B3 点の曲線が Fig. 1 の B3 点に比べて明らかに遅い熱緩和の存在を示しています。

次に収縮時に温度があまり下がらないことについて、張力は減衰しますが、それでも収縮時に初期値の 60 %が残っています。にもかかわらず温度の下降は上昇幅の 30 %にも達しません。B5 点ではゆっくりとした温度低下も見られます。これらの実験結果を張力と温度変化の両面から理解することは今後のテーマです。

次にシロキサンをグラフト重合した天然ゴムの結果を Fig. 3 に示します。(1)張力緩和 A2-A3, (2)収縮時の吸熱(B3 点)は小さく事実上ゼロです。(3)収縮後に自発的に発熱が起こり、収まります(B4 点)。(1)は Fig. 2 でも見られる現象です。また、(2)は収縮の時点で初期張力の 70 %が残

(松尾隆祐, 中野元裕)

松尾隆祐, 中野元裕, Nghiem Thi Thuong, 第 54 回熱測定討論会(横浜), P55(2018).



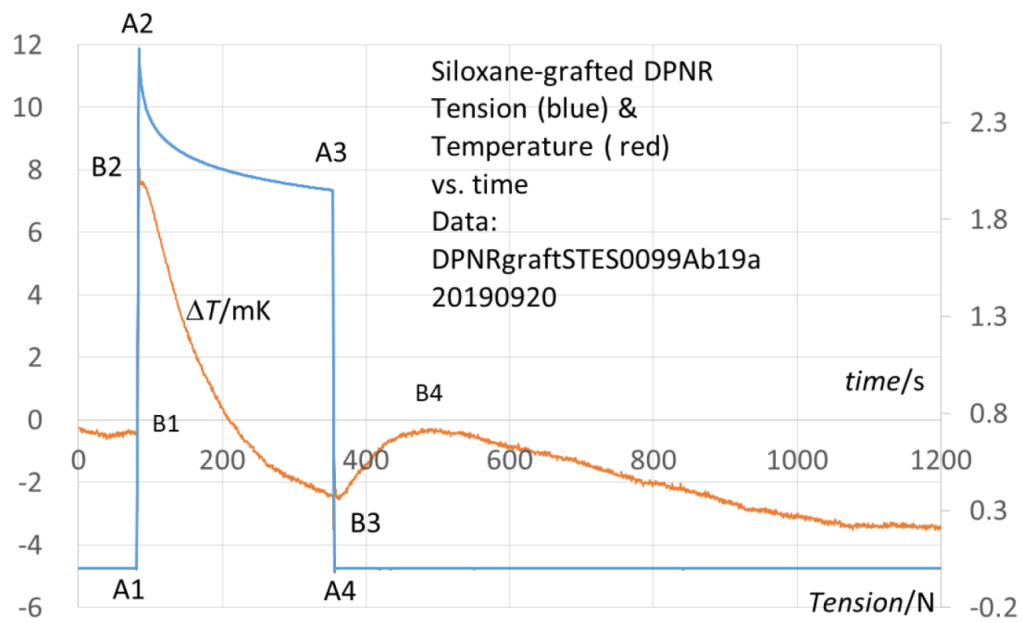


Fig. 3. The same as with Fig. 1 for a polysiloxane-grafted natural rubber sample.