

プラスチックの変形熱と力学熱量効果の測定

固体の弾力性にはエネルギー弾性とエントロピー弾性の二つがあります。エネルギー弾性はバネの復元力として我々が思いうかべる力で、原子間力にまで遡ると、外力によって原子間距離が最安定な位置から変位させられることに対する抵抗力です。エネルギー保存則だけで理解できる力です。これに対して、外力によってエントロピーが減少するようなメカニズムがあれば、それに対する抵抗が生じます。それがエントロピー弾性で、熱力学第二法則に由来する力と言えます。ゴムの弾力性はエントロピー弾性で、その原因となるエントロピーは高分子鎖のランダムな形態から来ます。

金属バネとゴムを両極端として、その間に様々な物質があり、脆いものや塑性変形する物質、強靱な物質など様々です。そこで、プラスチックが変形するとは熱力学的にどういうことかと疑問を持ちました。エントロピー変化が断熱条件下に起こると、温度が変化するだろうから、プラスチック板を変形させると温度が変わるのかどうかを実験で調べました。

試料の変形 プラスチックはゴムと違って硬い材料で、簡単には引き伸ばせません。そこで、プラスチック板を折り曲げるときに生じる温度変化を測ることにしました。Photo 1にあるように、蝶番状の治具を作り、その内側に板状試料を沿わせました。蝶番を閉じると試料は曲ります。この試料を温度の安定な空間に置き、ワイヤーで蝶番を閉じたり開けたりします。折り曲げると試料の外側は引き伸ばされ、内側は圧縮されます。そして中ほどに中立層ができます。深さ方向に異なる程度の圧縮と伸長が生じるので、測定結果の理解がややこしいことになるのは止むを得ません。

温度測定 演算増幅器として市販されているユニットを用いて、5 nV のノイズ幅で増幅度 1000 ~ 10000 倍程度の直流増幅器が自作しました。その出力電圧を DVM で測定してパソコンに入れると、熱電対のセンサーで 0.1 mK の分解能で高速(毎秒1回以上)に温度測定ができます。力は材料中を音速で伝わり、温度変化は、熱電対の温度追従、アンプの時定数、DVM のデータ取り込み速度などを経て、1 秒程度で検出されます。

問題は、変形するプラスチック板の温度をどのようにして熱電対で測定するか、でした。粘着テープで貼り付けると、試料よりもテープの変形熱を検出してしまいます。そこで、綿状の不織布で熱電対(0.05 mm 径 Chr-Con)を軽く押さえることによってプラスチック板に接触させました。また、試料の両面(曲げの外側と内側)に熱電対を置き、測定回路も 2 チャンネルにして、同時測定をしました。最終的には、綿のバックアップなしで熱電対を固定することもできました。

曲げの程度に応じて、初期には可逆的変形が、大変形においては塑性変形が起こり、それに対応する温度変化が生じました。また、可逆変化の領域でも異なる振舞が見られました。

Fig. 1は $t = 243$ s から 293 s まで 3.2 N の力で変形させたときに生じた温度変化を示し、加力時に曲げの内側(チャンネル 2)が昇温、外側(チャンネル 1)が降温を経験することがわかります。脱力時には内側が降温、外側が昇温し、内側・外側それぞれで発熱/吸熱の大きさはほぼ同じです。

Fig. 2にもう少し大きく変形させたときの温度変化を示します(変形時の力は約 3.8 N)。ここでは、瞬時に正負逆方向に起こる応答の後に内側と外側で同じ変化をする同符号の温度応答が起こります。これらも完全に可逆的です。

Fig. 3 にさらに大きい変形に対する温度変化を示します。ここでは正負の瞬時応答に続いて、常に発熱の大振幅変化が生じます。これらは塑性変化を伴う不可逆エネルギー散逸による発熱

現象としてよいでしょう。また、脱力時に小さい吸熱が生じます。

可逆二段階応答の一解釈 Fig. 2 に見られる 2 段階の温度応答は可逆的であるから、熱力学の範囲で考えられるものとすれば、プラスチックの伸びを dL で表すと次式が導かれます。

$$\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S = -\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T / (C_L / T) \quad (1), \quad S = S_1 + S_2 \quad (2)$$

エントロピーの内容として、高分子鎖コンフォーメーションの項 S_1 と振動励起の項 S_2 を考えます。 S_1 は PET の非晶部分が折り曲げの外側部分で、ある程度引き延ばされたときに増加するコンフォーメーションエントロピーを表し、 S_2 は非調和性から熱膨張をもたらす項と考えます。小変形においては、 S_2 だけが効いて、外側(伸ばされる領域)で吸熱、内側(圧縮される領域)で発熱となります。大きい(ただし、塑性変形に至らない)変形では S_2 に加えて、外側でだけ S_1 が効いて二段階目の吸熱が生じるでしょう。内側では自然状態においてすでにパッキングが良いので、曲げても S_1 は増えないでしょう。 S_1 による温度変化は熱伝導によって内側に伝わり、チャンネル 2 でも検出されることになります。この考えが定量的比較に耐えるかどうかは今後の計算に待ちます。

(松尾隆祐, 寺島幸生, 吉田博久)

発表

寺島幸生, 松尾隆祐, 吉田博久, 第 55 回熱測定討論会(東大阪), 3C1200(2019).



Photo 1. The hinge-shaped sample holder, ca. 30 mm high.

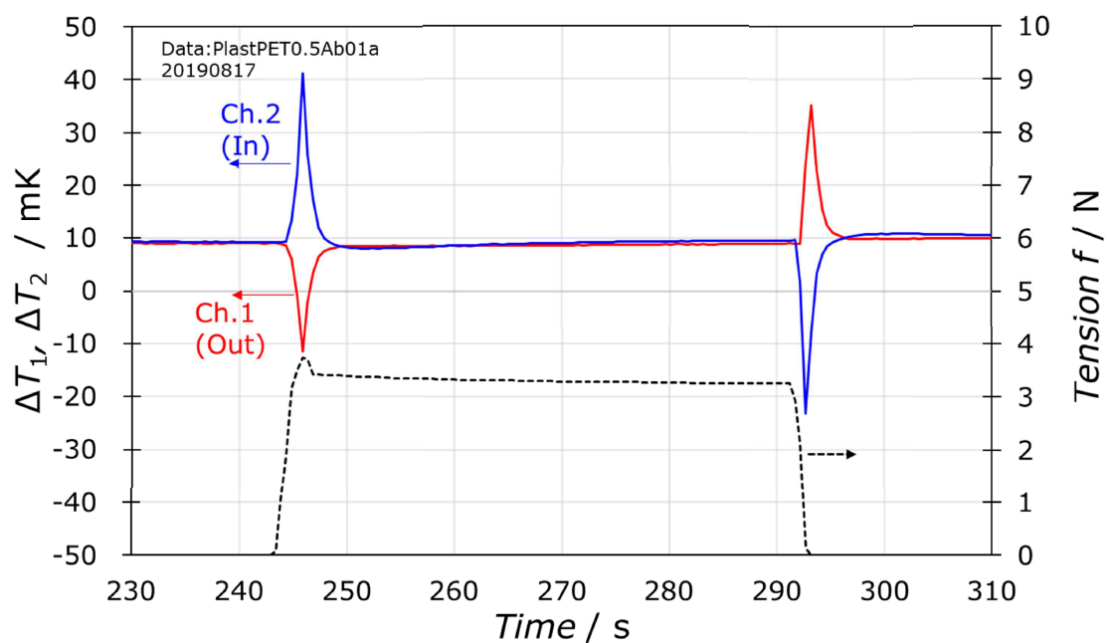


Fig. 1. Output signals from the inner (ch. 2) and outer (ch. 1) thermocouples and the force gauge (dotted line) vs. time. Small deformation.

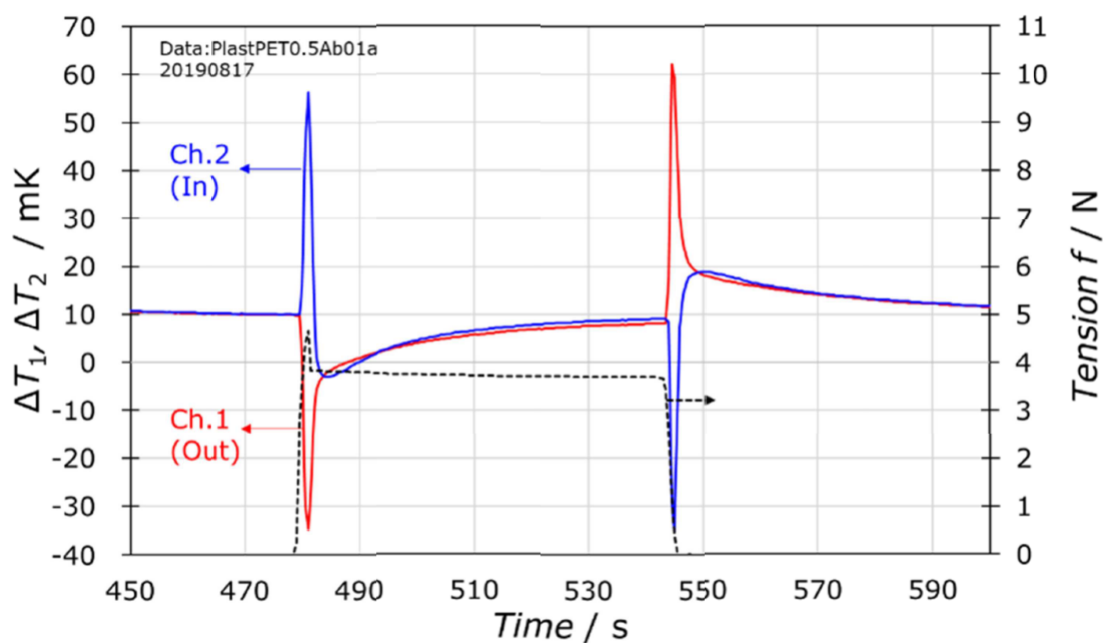


Fig. 2. The same as in Fig. 1. Intermediate deformation.

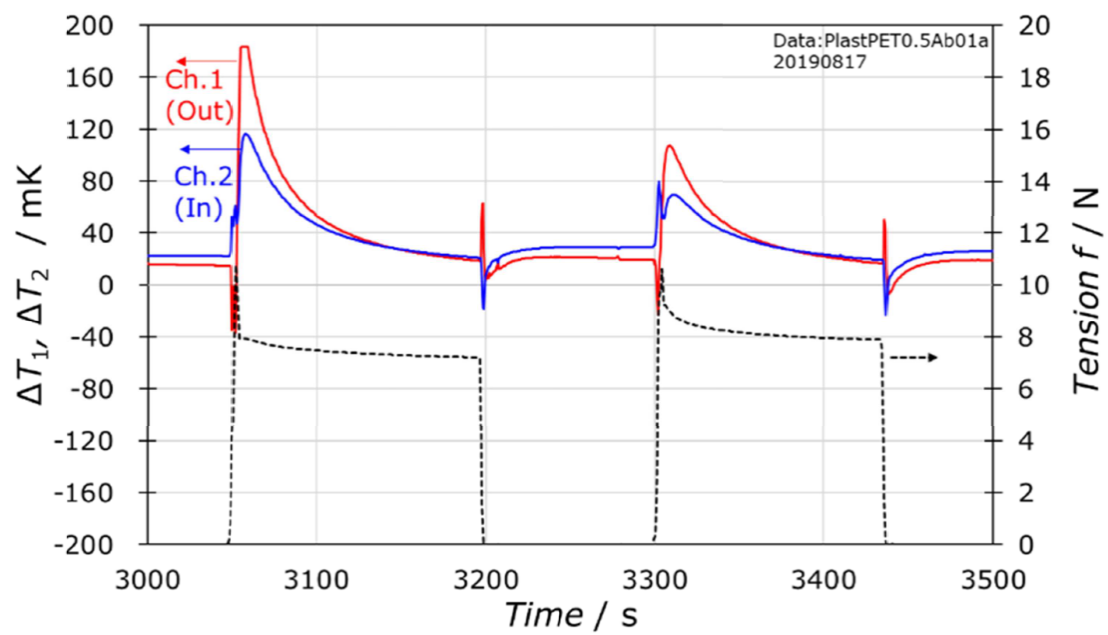


Fig. 3. The same as in Fig. 1. Large deformation.