

特集 — 熱測定と教育

論 文

熱力学教育におけるゴム弾性の実験

松尾 隆祐^a, 東 信晃^b

^a クラーク記念国際高等学校大阪キャンパスおよび大阪大学大学院理学研究科

^b 大阪大学大学院理学研究科構造熱科学研究センター

(受取日: 2015 年 11 月 29 日, 受理日: 2016 年 1 月 9 日)

Rubber Elasticity in Thermodynamics Courses

Takasuke Matsuo^a and Nobuaki Azuma^b

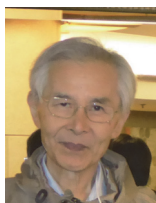
^a Clark Memorial International High School,
Tennouji Campus and Graduate School of Science, Osaka University

^b Research Center for Structural Thermodynamics,
Graduate School of Science, Osaka University

(Received Nov. 29, 2015; Accepted Jan. 9, 2016)

We have constructed an apparatus by which the temperature of a piece of rubber is measured while it is stretched or allowed to shrink. The length of the rubber piece and the tension on it are also measured. Resulting data represent the mechanocaloric effect in rubber in which the entropy behaves as a conserved quantity. Its transfer between the conformational and thermal degrees of freedom allows quantitative determination of the entropy of deformation to be made for the polymer material. The explicit change of the mode of entropy is useful in introduction of the entropy concept in thermodynamic course. Construction of the apparatus and its operation are described in detail for those who may take up the subject in a thesis for a bachelor's or higher degree. Possible uses of the mechanocaloric method in soft matter research are also discussed.

Keywords: Mechanocaloric Effect, Entropy Elasticity, Natural Rubber, PDMS Rubber, EP Rubber, Reversibility, Irreversibility



松尾 隆祐
Takasuke Matsuo
E-mail: tmatsuo@bc4.so-net.ne.jp



東 信晃
Nobuaki Azuma
E-mail: azuman11@chem.sci.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

熱力学を学ぶときエントロピーという量がたいへん難解であることは多くの人が経験する。現象論的な定式に従って、熱量を絶対温度で割った商がエントロピーの変化分であるという定義からその意味を理解しようとしても容易には納得できない。気体分子運動論から考えると、個々の分子の性質を足し合わせることによって気体の巨視的な量が得られると考えることはわかりよい。エネルギーについては、気体分子の運動エネルギーの総和（あるいは平均値）が内部エネルギーを与え、個々の分子が器壁に与える撃力の和が圧力となることは合理的である。さらに電場のもとで生じる極性分子の配向の和として系の巨視的電気分極を与えられることも納得できる。また、熱容量は内部エネルギーの単位温度あたりの増加分として個々の分子のもつ物理量に遡って理解できる。ところが、エントロピーは熱容量と同じディメンションをもつのであるが、エントロピーを1ケルビンあたりのエネルギーとして理解することはできない。この違いは、気体のエネルギーが分子エネルギーの分布関数による重みつき平均で与えられるのに対して、気体のエントロピーは「分布関数値の対数」の分布関数による重みつき平均で与えられるということにある。

日常生活の中で、燃焼熱や摩擦熱、電気ヒーターなどで経験するように、エネルギーは保存則を通して理解できる。しかし、これらの熱現象はエントロピーが増大する過程であって、保存量としてのエントロピーを日常的に経験することはできない。巨視的な距離を熱が伝わる現象を見ている限り、熱からエントロピーは把握できないと言えるだろう。気体の断熱圧縮は理想的なエントロピー保存過程であるから、断熱圧縮による温度上昇を直接測定することができればよいが実際上難しい。それは通常に条件下で気体の熱容量がピストン・シリンダー系の熱容量の1/1000程度の小さい値であるからである。

断熱圧縮による温度の効果を間接的に示すものとして空気中の音速の問題がある。ニュートンは音速を与える理論式を導き、気柱のパネ定数として等温過程に対する値を用いて、実測と合わない値を得たが、ラプラスはニュートンの式に断熱圧縮率を用いて、正しい結果を導いた。¹⁾そこには錯雑した歴史があり、間接なロジックの難しさ（その展開が学問の進歩なのであるが）を示している。^{1,2)}このような理由でエントロピーが保存される熱現象が身近に実現できればエントロピーの理解に役立つであろう。

2. ゴムの力学熱量効果

熱とエントロピーの関係を直接的に示すものとして力学熱量効果がある。力学熱量効果とは系に力を加えると熱の出入りが生じるという現象を指す。力学では外力によって変形が起こることを論じるが、熱力学では共役量（力と変形）の間の直接的応答に加えて、間接的応答（外力に応じて生じる温度変化と熱の出入り）を問題にする。ゴムを引き伸ばすと温度が上昇するのである。同様の現象は誘電体についても知られている。外力によって電気分極が発生することは圧電効果であり、温度変化によって分極が生じることは焦電性と呼ばれる。さらに、電気熱量効果は電場によって熱の発生と吸収が生じることをいう。³⁾断熱的にこの効果を見れば、熱の出入りは温度の上昇と下降として観察される。力学熱量効果は電気熱量効果と類似の現象である。力学熱量効果の最も単純な事例は、上で音速の計算に関して取り上げた気体の圧縮に伴う温度変化であるが、手軽には測定できない。なお、気体の圧縮がゴムの伸長に相当し、気体の膨張がゴムの収縮に当たることに注意がいる。

以上の議論ではすべて平衡状態をたどる変化を仮定し、可逆変化として考察したが、気体には粘性があり、ゴムには内部摩擦がある。これらの効果で力学エネルギーは散逸し、熱が発生する。エネルギー散逸は常に発熱である。エネルギー散逸が無視できない場合には、力学熱量効果による可逆的発熱に不可逆的発熱が加わり、逆過程では可逆的吸熱の一部が不可逆的発熱によって相殺される。目立って散逸が起こるゴムとほぼ完全に可逆的に変形するゴムとがあることを後に示す。なお、ゴム弾性全般と高分子物理に関する参考書として文献4-6等がある。

3. 歴史的な事柄

ゴムの力学熱量効果は1859年に有名なジュールによって述べられた。⁷⁾彼は非常に安定で高感度の検流計を作り、種々の金属、合金、半金属などの熱起電力を測定した。その結果にもとづいて、トムソンのアイディアに従って熱電対を作り、銅線と鉄線の組合せによって、微細な場所の微小な温度変化を測定する方法を確立した。⁸⁾そのころ温度目盛りが実用的な段階になっていたので、検流計の振れを温度変化に換算し、1/8800℃の温度変化を検出することができた。彼は金属や、材木、ゴムなどの物質に張力を与えて、熱電対でそれに伴う温度変化を測定した。金属とほとんどの材木で負の値（張力によって温度が下がる）であったが、加硫したゴムで正の大きい温度変化を得た。ジュールの試料は断面が9.53 mm×9.53 mm角の棒状ゴムであった。2倍の長さ引き伸ばすのに22 kgの荷重を必要としたが、かなり太い試料であったので、時間をかけて正確な温度測定ができたと思われる。ジュールはデータを数表で与えているので、今回の測定と比較することができる。ここで記述が前後するが、Fig.1に示すようにジュールのデータ（青色ダイア）は良く再現された。ジュールは非常にわずかの温度変化を検出できたことがわかる。

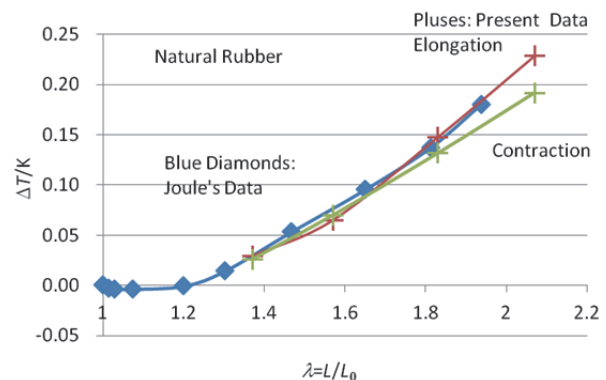


Fig.1 Temperature change of a natural rubber sample upon deformation. Red pluses: elongation, green pluses: contraction. Blue diamonds: Joule's 1859 data [ref.7].

新しいデータ（プラスマーク）では伸長時の温度上昇と収縮時の温度下降を示す。この差については後述する。ジュールは伸長と収縮でほぼ同じ温度変化を得たと述べている。それは比較的ゆっくりと荷重をかけた結果であるかもしれない。2つのデータのよい一致は1850年頃にジュールがマンチェスターで利用できたゴムと2013年に大阪の文具店で購入したゴムバンドがほぼ同じ力学熱量効果を示したことを意味するが、架橋剤や架橋密度、その他の可変要因がありうるので、そこには偶然的要素も働いているだろう。

測定自体については、ジュールは比較的太い素線の銅／鉄熱電対を使い、回路の抵抗値を下げて高い検出感度を得ている。また検流計の振れと温度の関係を実験のたびに注意深く較正することによって、系統的誤差をできるだけ小さく抑えた。現在の測定器（デジタル電圧計）は熱電対の起電力を電圧として測定するが、ジュールは電流として測定することによって高感度を得たのである。細心の注意を払って現在の電流測定技術を使えば、ジュールをはるかに超える温度分解能が得られるはずであるが、それでも彼の実験技術には驚くべきものがある。なお、Fig.1 はジュールの全測定値を示すが、我々の実験では最小伸長域に相当する。

4. 力学熱量効果の測定装置

ゴムの力学熱量効果はその後も研究者の興味を惹き、また実用材料としてのゴムの役割からも研究が行われた。⁹⁻¹¹⁾ これらの研究でも、測定の原理は同じである。即ち、試料ゴムの温度を測定しつつ、張力を与えて伸長させる。温度変化と伸長度の測定から力学熱量効果が導かれる。伸長速度と温度上昇の間の関係を調べる研究も行われた。¹²⁾ 逆に時間分解能を犠牲にして発熱量を正確に測定することも行われている。¹³⁾

ここで紹介する実験も同様の測定方法によるが、できるだけ身近にある材料を使って装置を作ること工夫した。即ち、試料のゴムテープを引き伸ばし、張力をバネ秤で測定する。ゴムの伸びはテープにつけた2つのマークの間の距離として測定する。そのとき生じる温度変化はゴムテープの間に挟んだ熱電対で測定する。こうして得られる張力、長さ、熱電対起電力の3つが一揃いのデータである。初期の実験装置はアナログ測定器の時代に作ったが、¹⁴⁾ その後、直流マイクロボルト増幅器とチャート式記録計をデジタル電圧計とパソコンに置き換えた。^{15,16)} 本稿ではこれらにさらに変更を加えた装置とそれによる測定結果を述べる。装置全体のブロック図を Fig.2 に示す。なお、ただ一つ難しそうな材料は極細の熱電対素線であるが、これもインターネット上で取り扱われている。

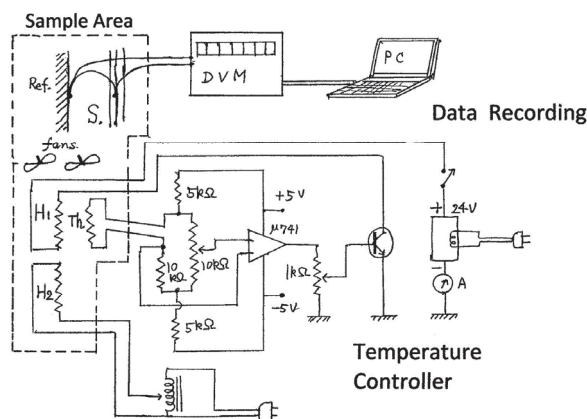


Fig.2 Block diagram of the apparatus.

測定装置本体 テープ状のゴム試料を固定する台木は長さ160 cm、幅4.5 cm、厚さ1.5 cmの木製で、実験卓に鉛直に固定した。上端から6 cmの位置にネジを取り付け、それに試料支持用の金属棒（2 mm 径の針金で作った一辺およそ2 cmの三角形）を掛けた。試料ゴムは二つ折りにしてこの三角形の底辺に巻き、下端は金属クリップでくわえた。その際、心棒として2 mm 径の針金（長さ20 mm）を中心にして折り返し、全体をクリップで挟み込むようにした。さら

に、張力を掛けたときクリップが開かないように工夫することが肝要である。熱電対は二つ折りにしたゴムテープ試料の間に挟むのであるが、脱落しないように2枚のテープをゼムピン状の針金で挟む。二つ折りにしたテープの長さは三角形金属棒から金属クリップまでおよそ6 cmとした。長さ計測用の二つのマークは4~5 cmの間隔で入れた。これらについて、Fig.3 に図示し、さらに「温度測定」の項で追加の説明を加えた。

試料の長さを測るために台木上に試料テープに平行して物差しを固定した。これは鋼のメートル尺から切り取った長さ50 cmのものである。試料と物差しは台木から1 cmばかり隔たった位置に固定した。また、試料と物差しの間は5 mm ほど隔たっている。長さの計測にはこの隔たりが大きいと、大きい誤差となるが、ゴム試料の伸縮の邪魔にならないだけの間隔は必要である。

試料の下端をくわえるクリップに長さ40 cmの1 mm 径ステンレス鋼線を結び、その下端にバネ秤をつり下げた。バネ秤の他端（フック側）を引き下げると試料が伸び、同時に張力が秤に示される。秤とクリップの重さは張力に補正として加える。

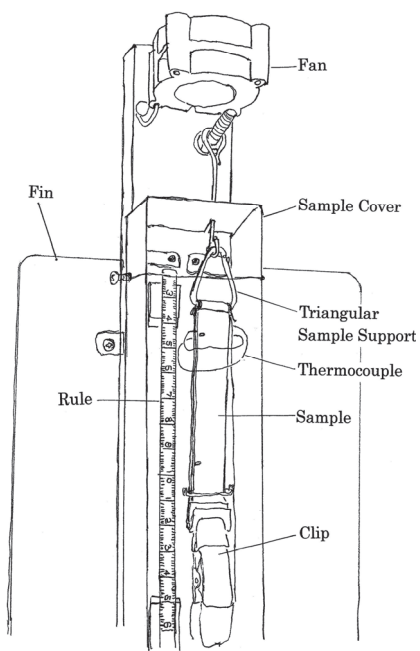


Fig.3 The upper part of the apparatus showing the sample, its triangular support, coiled thermocouple wire, clip, and centimeter scale, covered with a transparent box. One of the two fans and two fins separating the front and rear halves of the sample area are also shown.

台木の上端から60 cmの位置から下方向に1 cmの間隔で60本ほどの木ネジを植え、バネ秤のフックを掛けるストッパーとした。ストッパーを選ぶことによって試料に与える張力を変えることができる。Fig.4 に断熱覆いを外したところの写真を示す。

試料の温度環境コントロール 台木の試料部分を幅4.5 cm、高さ3.5 cm、長さ35 cmのカバーで覆った。カバーはアルミ板で作り、前面を透明プラスチックで作った。透明性は試料の長さを測定するためである。カバーの上面には試料の上端をつり下げる金具を通すための切り込みがあり、下面は開放とした。このカバーの働きは試料の周囲にほぼ静止した空気層を作ることである。試料ゴムはその中で伸縮し、それにとまって発熱と吸熱を経験することになる。カバーの前面外側にアルコール温度計を吊るした。

試料を含む台木の上部 55 cm を直径 18 cm の円筒で覆った。円筒は透明プラスチック (OHP シート) で作り、断熱材を巻いた。断熱材には、試料の長さで温度計を読むために、上下にわたって幅 1 cm のスリットを設けた。もし室温だけで測定するのであれば、以上で得られる安定な温度環境で十分に測定可能である。

室温以上約 70 °C までの温度で測定を行うために、上記断熱円筒の内部を温度制御した。そのために、台木の裏側上端より 40 cm の位置に小型のファンを上向きの置き、その上方に 30 Ω のヒーター 1 を置いた。これは十字に組みあわせたベーク基板上に 0.25 mm 径のニクロム線を巻いて製作した。さらにその上方に同等のヒーター 2 をもうひとつ設置した。どちらもファンからの気流によって速やかに放熱するように考え、アルミ板で作った筒で気流を整えた。この気流の上方 (即ち下流) 15 cm の位置に薄型サーミスター (25 °C で 10 kΩ) を置いた。



Fig.4 The entire apparatus with the thermal insulation jacket removed.

サーミスター温度計は外部に設置した温度制御器の直流ホイートストンブリッジの一边を成す。ブリッジの非平衡電位を 100 倍に増幅し、さらに電力増幅して上記ヒーターの一つ (ヒーター 1) に戻した。温度制御された気流は台木の裏側を上向きに流れ、断熱外筒の上面で台木の前面に流れる。その位置にもう一つのファンが下向きに置かれ、気流は箱型試料カバーの周囲を下向きに流れる。台木の左右横方向に高さ方向 20 cm にわたって台木の表と裏を仕切るプラスチック板を設置した。これによって 2 台のファンの作る気流が相殺されず、効率よく均温化ができる。この方法で室温付近の温度制御を安定に行うことができた。以上の温度制御電力で不足であるとき (40~70 °C で実験するとき)、2 つ目のヒーター 2 に補助電力を与えた。この電力は制御する必要がないので、スライダックから適切な電圧で交流電力を加えた。なおファンは消費電力 1.2 W と 2.0 W のものを用いた。制御ヒーター 1 の電源は 24 V の安定化電源で、その飽和電流は 0.84 A であった。なお、制御の安定性と安全の面では、ファンの気流がヒーターニクロム線から効率的に熱を奪うようにこれら相互の配置を決め、さ

らに実際に通電してヒーターが過熱しない電力範囲を調べておくべきである。またファンが回転していなければ、間違えてスイッチをオンにしてもヒーター電流がオンにならないように回路を組んでおくなどの工夫が必要である。

温度測定 力学熱量効果による温度変化の測定と試料の絶対温度の測定がある。温度変化は上記の試料カバー内の一点で台木上に固定した参照接点に対して、試料のゴムテープに挟んだ熱電対接点で測定した。普通の温度測定と異なる点は、ゴムの伸縮に応じて熱電対接点の位置が動くことである。それで熱電対接点が試料ゴムテープからずれないように接点の位置を決めることがその要点となる。ゴムは試料全体にわたって同じように温度変化するから、どの位置で測っても同じである。その上端に近いところに熱電対を挟むのがよい。中程や下端は伸縮に伴って 20 cm ばかり上下に動くので、熱電対接点がずれやすく、その位置としては不適切である。しかしあまり上端に近いところではゴムテープを固定する金具の影響 (ゴムから発生する熱が金属棒の温度を上げるのに使われる) がある。通常は上端の金具から 8 mm 程度の位置に熱電対を挿入する。この位置でも、もし試料を 4 倍に伸長すれば 32 mm だけ変位することになる。なお熱電対接点の状況は外部から常に見ることができるので、必要とあれば修正できる。熱電対として、温度差測定にも絶対温度の測定にもナイロン繊維巻き 0.12 mm 径クロメル/コンスタンタンを用いた。接点そのものはハンダで接合した。その際、ハンダをできるだけ少量で済ませた。ハンダの量が適切であるか否かは、再現性の良い試料 (シリコンゴム) を、異なる仕上りの熱電対で測定することによって調べることができる。0.05 mm 径のクロメル/コンスタンタンも市販されていて、熱容量が小さいことと変位のしやすさから力学熱量効果の測定には最適である。しかし強度と扱いやすさの点で 0.12 mm 径の熱電対が手ごろかもしれない。

絶対温度は、上記温度変化測定用熱電対の参照接点の近くに固定したもう一つの熱電対によって氷接点に対して測定した。この熱電対とアルコール温度計との比較によって装置内温度の均一性をチェックした。二つの熱電対起電力の測定は一台のデジタル電圧計の入力切り替えによって行った。最近の小型スナップスイッチは性能が良好で、熱電対回路に使うことができる。上記の温度制御器による温度制御状態においてクロメル・コンスタンタン熱電対の起電力にして 1 μV の安定性 (約 0.016 K) が得られ、温度変化測定でも同等の安定性が得られた。デジタル電圧計として、アドバンテスト社の AD745 型を用い、同社のデータ取り込みソフトウェアをダウンロードしてコンピュータによるデータ記録を行った。

5. 測定操作

測定操作については、すでに装置本体のところで概略を述べたが、ここでは追加事項を述べる。試料としてテープ状のゴムを用いる。幅 15 mm 程度 (一様な幅であれば厳密に 15 mm でなくてよい) のゴムテープを三角形金属枠に巻き、金具を介して台木の上端に固定したネジに止める。試料テープの下端はクリップで挟み、上で述べたようにパネ秤に繋ぐ。試料をセットするとき、試料が動いても熱電対接点が外れないように工夫することがもっとも重要である。接点が試料の伸縮に従って抵抗なく動くようにするには、熱電対を試料の回りにコイル状にするのがよい。熱電対をセットし、試料部分を覆うカバーを取りつけた後、全体を断熱円筒で覆う。**Fig.4** に断熱筒をかぶせる前の状態を示す。その後温度制御を行い、温度が安定したならば力学熱量効果の測定を開始する。

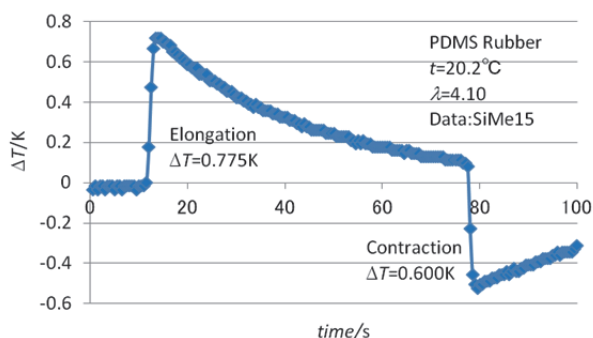


Fig.5 Temperature rise and fall of PDMS rubber undergoing elongation and contraction.

いろいろなタイプの測定ができるが、標準的には試料の伸長による温度上昇と収縮による温度下降を測定することである。**Fig.5** にシリコンゴムの実験結果を示す。このように非常に明瞭な温度変化が測定され、また張力を増大させて実験すれば温度変化が増大することもわかるので、熱力学の演示実験では、それだけで十分のことである。伸長率を系統的に変化させて温度変化を測定するとその関数関係が決定できる。同時に張力も伸長率の関数として得られる。

Fig.5 の例でははじめに 12 秒間温度を測定し、安定していることを確かめたのち、4.10 倍の長さに伸長させ、バネ秤のフックをストッパーの一つに掛けた。この操作によって 0.775 K だけ温度が上昇した。その後試料の長さバネ秤を読み取る時間を経て、時刻 77 秒にフックをはずし、収縮させた。それにもなると温度は 0.600 K だけ低下した。その後約 20 秒間に終りの温度を記録した。伸長期間に温度が徐々に下がるのは放熱の効果である。このような操作によって一式（張力、長さ、温度変化）のデータが得られる。

実験条件として次の変数がコントロールできる。

1. 試料温度
2. 伸長率
3. 伸長持続時間
4. 伸長速度

それらには以下の意味がある。

1. 試料温度は温度コントローラーで設定する。ゴムのバネ定数は温度とともに増大するというエントロピー弾性特有の性質がある。また温度は結晶化や高分子鎖間の相互作用の効果を決めるパラメーターである。
2. 伸長率はバネ秤のフックを掛けるストッパーで選択する。これは伸縮エントロピーを決める重要な変数である。伸長ゼロから数百パーセントまでのデータで種々の解析ができる。場合によってはゴムが破断するまでデータを取る。
3. 伸長持続時間はストッパーにフックを掛けておく時間によって決めることができる。この変数は伸長によってゴムが永久変形する場合に意味をもつことになる。また後に示すように結晶化が生じるときに長く伸長状態を続けることによってその効果を見ることができる。
4. 伸長速度はコントロールしにくい変数であるが、エネルギー散逸が変形速度に依存すると考えられる場合に重要な変数である。ゴムの系では大変形を問題にするので、デバイ型などで表わされる線形応答の範囲を越えたエネルギー散逸を扱うことになる。現在は手動で伸縮させるので定性的な効果を見るにとどまっている。¹⁵⁾

6. 実験結果と考察

熱力学第 2 法則との関連 この実験には他の熱測定実験とかなり違う点がある。第一に、**Fig.5** に見られるように、た

いへん早い温度変化が記録されることである。ゴムはその感触や非晶質有機物であるということから分かる通り、熱伝導の良くない物質であるが、この実験ではほんの 1 秒の時間に 0.7 K もの温度変化が測定される。測定器がデジタル化される前にこの実験を行ったとき、アナログ増幅器とチャートレコーダーで温度変化を記録したが、その時代には実感としてもっと早い温度応答が得られた。¹⁴⁾ 現代のデジタル測定器はきわめて便利ではあるが、それには少しばかり時間遅れという代価を伴っているのであろう。

力学熱量過程のこのように速い応答は温度変化のメカニズムに由来する。即ち、ゴムを伸長させると、試料全体のあらゆるところで均等に温度上昇が生じる。従って、熱電対は発熱体そのものに接触しているのである。熱はゴムから熱電対接点に伝わるだけでなく、第一義的にはゴムの熱伝導度はこの点に関与しない。ただし、熱電対接点の熱容量は、小さくはあるがゼロではないので、すこしの時間遅れの原因となっているであろう。また温度変化を少しばかり小さく見せているであろう。その効果は試料ゴムの厚さが大きいほど小さく、熱電対素線が細いほど小さいであろう。

もう一つの相違点はこの実験全体に関わることである。日ごろ経験する熱現象（湯沸かし、太陽光の暖かさ、家屋の断熱など）や熱測定実験装置（DTA, DSC, 燃焼熱熱量計、混合熱測定熱量計、断熱型熱量計等）の中で起こる熱現象は熱が巨視的な距離を伝わることの帰結を見るのであるが、これらはエントロピーが増大する過程そのものである。これに対して力学熱量効果は熱の移動なしに起こる熱現象であって、エントロピー不変のもとに生じる可逆的熱現象である。その結果、断熱可逆過程における**保存量としてのエントロピー**を数値として導くことができる。それが第二法則の理解に役立つであろう。エネルギー保存の実例が第一法則の理解を助けるのと同様である。

可逆的伸縮と不可逆的伸縮 可逆性/不可逆性は熱力学過程の基本的な性質であるが、その相違はシリコンゴム（PDMS ゴム）とエチレンプロピレンゴム（EP ゴム）の性質において明瞭に見られる。エネルギー散逸の効果を明瞭に表わす方法として、伸長と収縮を短時間に繰り返す測定を行った。エネルギー散逸があると繰り返しの度に少しずつ温度が上がる。これに対して、散逸のないゴムでは伸縮を繰り返しても温度は常にもとの値に戻り、温度上昇が累積することはない。**Fig.6** と **Fig.7** にシリコンゴムとエチレンプロピレン（EP）ゴムの繰り返し伸縮測定で得られた温度変化を示す。シリコンゴムでは繰り返し伸縮に伴って温度が上昇するが、EP ゴムでは温度変化が生じない。**Fig.6** では **Fig.5** に示した測定を短時間に繰り返すことによって、エネルギー散逸の効果が累積して観測されることを明瞭に示す。また **Fig.7** からはエチレンプロピレンゴムがエネルギー散逸を起こさない物質であることがわかる。エチレンプロピレンゴムの伸縮はほぼ完全に可逆で、逆行可能である。このような断熱可逆変化を可能にしているメカニズムは何であろうか？ たいへん興味深いテーマである。PDMS ゴムのエネルギー散逸を 60 °C までの温度で調べたが、殆ど変化がなかった。天然ゴムは伸長率が小さい領域において少しばかりエネルギー散逸を示す。伸長率が大きい領域では、あとで述べるように結晶化が生じるので、収縮時の温度下降が大きくなる。なお、気体の圧縮も EP ゴムの伸長と同様に無散逸であろうが、はじめに述べたように、気体ではピストンとシリンダーの熱容量が気体の熱容量よりおよそ 1000 倍も大きいので、気体の温度上昇はたちまち失われ、そのために不可逆変化が起こり、エントロピーが増大する。

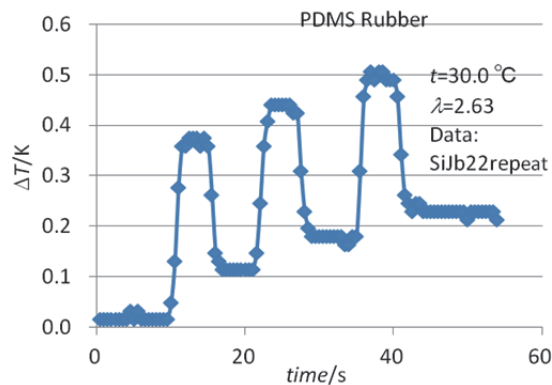


Fig.6 Temperature of PDMS rubber increases irreversibly as it is deformed repeatedly.

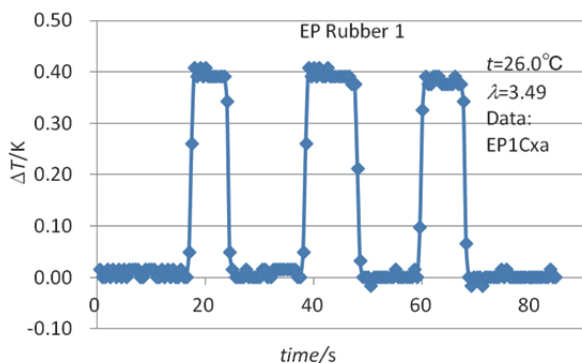


Fig.7 Temperature of EP rubber returns reversibly to the original value as it is repeatedly deformed.

ゴムの伸縮エントロピー ゴムの力学熱量効果による温度変化は長さに対する温度の依存性として表現される。即ち、エントロピーの微小変化

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_L dT + \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_T dL \quad (1)$$

と断熱可逆過程の条件 $dS = 0$ および熱容量の定義式より次式が得られる。

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

(1)式の左辺は断熱条件下に長さを変えるときに生じる温度の変化率を表す。エントロピー一定という条件は ① 平衡状態をたどる変化であることと、② 熱の出入りを許さないほどの短時間に生じる変化であることによって満たされる。(2)式右辺の分子はゴム試料のエントロピーの長さ依存性を表わし、分母は長さ一定のもとにおけるゴムの熱容量を絶対温度で割った商である。分母は常に正である。**Fig.5, Fig.6, Fig.7** に示した実験は、ゴムを引き伸ばすと温度が上がることを示している。よって(2)式の左辺は正值であり、負号を考慮すると右辺の分子（エントロピーの長さによる偏導関数）は負であることがわかる。なお、断熱可逆の条件①と②は「ゆっくり」と「速く」の相反する要求のように見えるが、両者は十分満たされている。

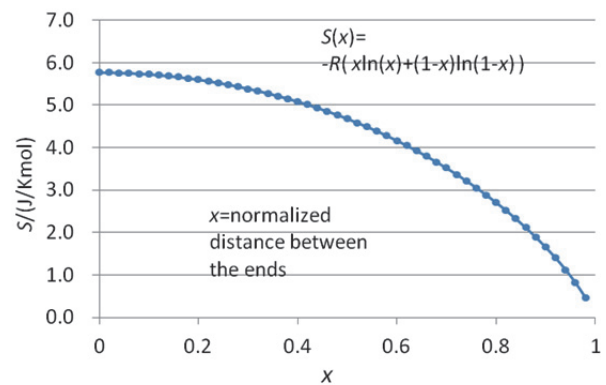


Fig.8 Entropy of a linear chain of one mole of (+/-) arrows vs. its end-to-end distance.

ゴムは鎖状高分子の集合体で、分子間をところどころで架橋したものである。架橋点を高分子鎖の両端と見なせば、張力の掛からない状態では両端がもっとも近くにあると考えてよいであろう。（孤立高分子鎖を考えることに相当する）。

最も単純化した高分子鎖の1次元モデルでは、鎖を n 本の矢印で表わす。各矢印は右か左を向くものとし、矢印を次々と継ぎ足して高分子鎖を作る。右向きの矢の数を n_1 とすれば、左向きは $n - n_1$ 本である。 n 本の矢をそれぞれ右または左に向ける並べ方は 2^n 通りあるが、もしすべてを右向きに並べるとすれば、その方法は一通りである。 n_1 本と $(n - n_1)$ 本に分ける方法の数 W は次式で与えられる。

$$W = \frac{n!}{n_1!(n - n_1)!} \quad (3)$$

変数 x を

$$x = \frac{n_1}{n} \quad (4)$$

と置いてスターリング近似式を使うとエントロピーが次式のように得られる。

$$S = -k(x \ln(x) + (1 - x) \ln(1 - x)) \quad (5)$$

x は末端間距離を伸びきり鎖長で規格化したものである。

Fig.8 に示すように、このモデルでは鎖が伸びるに従ってエントロピーが減少することが表わされている。即ち(1)式右

辺の分子にある偏導関数 $\left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_T$ の値は負である。これは

実験の示すところである。なぜなら、ゴムは伸長によって温度が上がるが、等温変化をさせると、熱は外部に失われ、ゴムのエントロピーはそれだけ低下するのである

1次元モデルの簡単さに比して、3次元ポリマーのコンフォーメーションエントロピーを閉じた形で計算することは難しく、末端間距離がゼロである場合の周りにその確率がガウス分布するとして、伸びとエントロピーの関係が近似的に計算される。^{4,6)}

他方、伸縮の温度変化からエントロピーの実験値を計算するには次式を用いる。

$$S(L, T) - S(L_0, T) = \int_{L_0}^L \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_T dL \quad (6)$$

$$= - \int_{L_0}^L \frac{C_L}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial L} \right)_S dL \quad (7)$$

$$\approx - \frac{C_L}{T} \int_{L_0}^L \left(\frac{\partial T}{\partial L} \right)_S dL = - \frac{C_L}{T} \Delta T \quad (8)$$

(6)式の積分は L_0 から L まで伸長させるときに減少するエントロピーを示す。(7)式は(6)式に(2)式を代入して得られる。(8)式は長さ一定のものと熱容量が長さに依存しないとする近似と、絶対温度に比して伸縮による温度変化は小さいとする近似に依っている。

このようにして、エントロピーという量を保存量としてとらえることができる。ゴムを伸長させる前の状態において、エントロピーは高分子鎖のコンフォメーションの多様性という形で存在する。伸長させると、高分子鎖がとりうるコンフォメーションの数が減少する。この変化が断熱可逆的に進行するならば、系全体のエントロピーは不変であるから、コンフォメーションエントロピーの減少分は形をかえて系内に留まらなければならない。エントロピーは熱運動の自由度に移り、その結果として温度が上昇する。ここで断熱可逆という条件が重要であることがわかる。高分子鎖のコンフォメーションエントロピーは立体化学（単結合回りの内部回転）と結びついて、ボルツマンの関係式

$$S = k \ln W \quad (9)$$

の比較的わかりよい実例を与えている。上でその最も簡単なモデル（矢印モデル）として(3)式からエントロピー(5)式を導いた。

コンフォメーションエントロピーがこのように伸びの関数として実験的に与えられると、(5)式よりもっと現実的なモデルによってその値を理解することができる。シリコンゴムの伸長に際して、力学熱量効果による温度上昇と、エネルギー散逸による温度上昇が同時に起こる。しかし収縮に際しては力学熱量効果による温度下降がエネルギー散逸による温度上昇によって一部打ち消される。よって実測される温度上昇と温度下降の絶対値の平均が可逆の力学熱量効果の大きさを与えるとしてよいであろう。この熱を絶対温度で割れば伸縮エントロピーが得られる。このエントロピーを伸長率 $\lambda (= L/L_0)$ の関数として Fig.9 に理論値¹⁷⁾ とともに示す。ここでエントロピーはモノマー（ジメチルシ

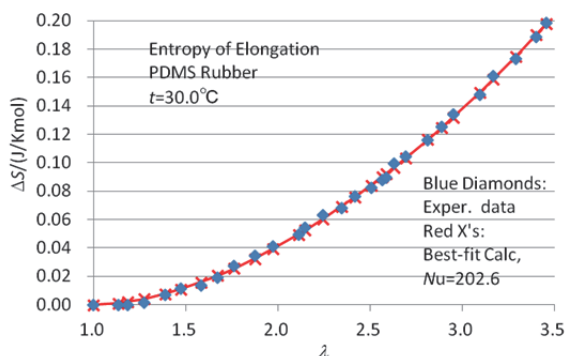


Fig.9 Entropy of elongation of PDMS rubber and the best-fit calculation, ref.17. $Nu = 202.6$ is the number of monomers between adjacent crosslinking points.

ロキサン) 1 モルあたりに規格化した値である、理論値はただ一つの可変パラメーターを含む。実験値との比較により、そのパラメーター（架橋点間に含まれるモノマー単位の数）が 202.6 と得られた。Fig.8 との関連で、実測されるエントロピー変化の大きさはモノマー 1 モルあたりにして、気体定数 R よりかなり小さいことは記憶に値するであろう。**張力エネルギーと発熱量** この実験では張力と伸びと温度変化を同時に測定するので、張力によって外部から与えたエネルギーと発熱量を比較することができる。ゴムは体積変化を伴わずに伸縮するとの近似のもとで、内部エネルギーの変化を計算することに当たる。伸長率に対して張力をプロットし、その曲線を積分すれば、外部から与えられた力学的エネルギーが長さの関数として得られる。また伸長による温度変化の可逆部分(この点については前節参照) から得られる熱量は等温伸長で放出される熱の良い近似値を与える。シリコンゴムに関するこれらの比較を Fig.10 に示す。

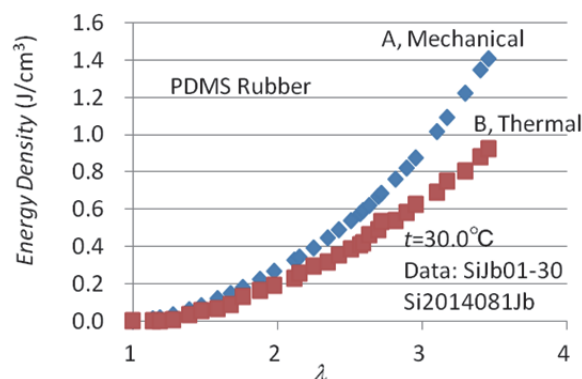


Fig.10 Energy Density of PDMS Rubber vs. Elongation.
A: Mechanical Energy Density
B: Thermal Energy Density
Both are relative to the free state.

引き伸ばすときには、外力によってゴムに力学的エネルギー（曲線 A で示される）が与えられ、そのうち曲線 B に相当する部分が可逆的温度変化として熱に変換される。等温的にこの変化を起こさせれば、A と B の差が内部エネルギーとしてゴムに蓄えられる。収縮時には、ゴムは外力に対して曲線 A だけの仕事をする。そのエネルギーの大部分 (B に相当する部分) はエントロピーから供給され、その結果としてゴムの温度が下がる。エネルギーの残部は蓄えられていた力学エネルギーから来る。曲線 A と B が殆ど一致するゴムもある。そのようなゴムは理想ゴムと呼ぶのが適切であろう。理想気体の内部エネルギーが体積に依存しないのと同じように、理想ゴムの内部エネルギーは長さに依存しないという意味である。

以上の議論は、上述の近似

1. 変形に際してゴムの体積は変化しない。
 2. ゴムの定長熱容量の長さ依存性は無視できる。
 3. 伸縮時の温度変化は絶対温度に比べて小さい。
- に基づくものである。2 番目の近似の性格だけが見通しにくい。熱容量は伸長率に殆ど依存しないと考えられるのであるが、かなり依存するという報告 (ref.10) もある。

結晶化の効果 天然ゴムは 0°C 付近に結晶化温度をもつが、¹⁸⁾ 伸長させると結晶状態はゴム状態に比して相対的に安定化する。天然ゴムを伸縮させるときどのような温度変化が生じるであろうか。Fig.11 に実測された温度変化を示す。このデータの特異な点は伸長時の温度上昇 2.73 K に比べて収縮時の温度低下が 3.77 K と有意に大きいことである。即ち、Fig.5, Fig.6 に示すシリコンゴムの場合（エネルギー

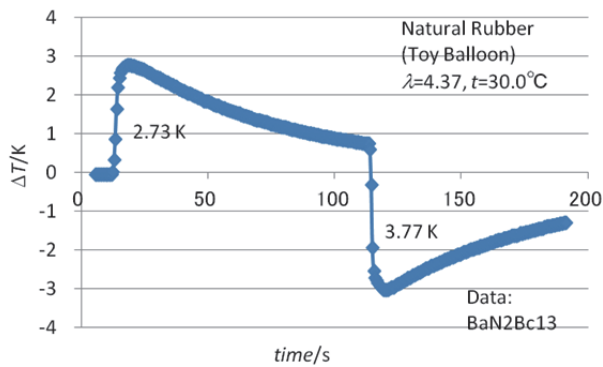


Fig.11 Temperature vs. time curve for natural rubber undergoing elongation and contraction to 4.37 times the free length. $T = 30.0^\circ\text{C}$.

散逸が生じる)とは逆のことが起こったかのごとくである。しかし、熱力学第二法則の反例を発見したと喜ぶのは早計で、他の説明を探さなければならない。

この実験結果は、約 100 秒間伸長させたために天然ゴムが結晶化したと考えれば理解できる。¹⁸⁻²¹⁾ 結晶化は核生成と結晶成長の過程によって進行するであろうから、ある程度の時間を要する。他方融解は速やかな過程であろう。よって、伸長時の温度上昇は無秩序鎖の力学熱量効果(即ち速い過程)によるものであり、その後の伸長持続時間中に結晶化が進行する。結晶化熱による温度上昇は放熱による温度下降と区別することができない。収縮時には即時に融解が生じ、その結果、融解熱と通常の力学熱量効果による吸熱の和が測定されたと理解できる。ただし結晶化には早く応答する部分もあるであろうから、はじめの発熱には速い結晶化の結晶化熱が含まれるかもしれない。

この解釈が正しければ、伸長保持時間を変えて発熱吸熱を測定することによって、結晶化度の異なる試料の吸熱量が系統的に変化することが見られるであろう。**Fig.12** に伸長保持時間の関数として天然ゴムの発熱/吸熱を測定した結果を示す。曲線 A は伸長時の温度上昇度、曲線 B は収縮時の温度下降度である。伸長保持時間が短いとき(～5 秒)は発熱と吸熱がほぼ同じ大きさで生じるが、保持時間の増大に伴って吸熱による温度低下が増大し、保持時間約 300 秒において飽和値に達する。B と A の差 ($\lambda = 4.28$ に対して約 1.2 K) が結晶化熱に相当する。エネルギー散逸の効果もあるはずであるが、**Fig.12** において待ち時間が小さい領域でもその効果が見えないので、ここでは考慮しなかった。天然ゴムのエネルギー散逸はこれまで詳しく調べなかったが、研究する価値があるだろう。**Fig.12** と同様の実験を 60°C 、 $\lambda = 4.08$ の条件で行ったところ、吸熱と発熱の差は 450 秒の伸長保持時間に対して 0.05 K 以下であった。**Fig.12** に示した 30°C での値 1.2 K に較べて非常に小さい値であり、 60°C では殆ど結晶化しないと結論できる。

7. 一般的な考察とまとめ

熱力学の授業の一助として、ゴムの力学熱量効果は定性的な手軽な実験として知られている。²²⁾ 以上に述べた実験は、大阪大学共通教育の中で行われた基礎セミナーの一つとして理学部で開講した「熱・物質・エントロピー」の一つのテーマとして始めた。また、大学紹介の行事でオープンキャンパスの催しにも使われた。良質なゴム風船のゴムで実験すると 5°C もの温度変化が実現できる。とくに、収縮によって温度が 5°C も下がるところに意外性があり、「肌で感じるエントロピー」としても知られている。²³⁾

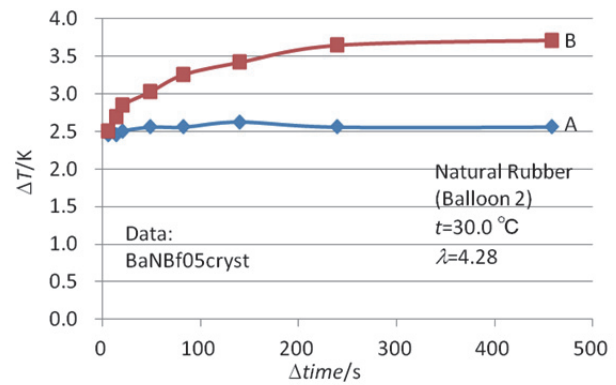


Fig.12 Temperature rise (A) and fall (B) accompanying elongation and contraction, respectively, to 4.28 times the free length for a natural rubber sample at 30.0°C plotted against the waiting time.

この実験を定量化しようとする、これまでに述べてきたような、少し手の込んだ手作りの装置が必要である。それにはある程度の熟練と手先の器用さが要求される。しかし保存量としてのエントロピーが数値として導きだせるのはこの実験のユニークな特長であるので、ある程度時間を掛けて実験ができる立場にある人たちが、例えば理工系学部卒の卒業研究生に適したテーマであるかもしれない。本稿の実験の部で書いた細部にわたる説明はこの測定を実行しようとする人の参考になることを目指したものである。また、パソコン、DVM、極細熱電対以外の材料はコーナン等の店と大阪市内にある電子部品店で購入したが、インターネット上ではさらに便利なものが得られるかもしれない。

最近では、非常に様々な種類のゴムが出ているので天然ゴムの他に様々な試料が手配できるだろう。ただし、市販のゴムシートをそのまま利用せざるを得ないという難点はある。多くの場合、試料のキャラクタリゼーションが十分にできないのである。

ゴムの物性研究の方法として力学熱量効果の測定が役立つかもしれない。この場合も市販のゴムシートを試料とするならば、架橋剤、色素、充填剤などについての情報が得られないことが多い。力学測定、熱容量測定、DSC、X 線、中性子線回折、赤外やラマンの分光測定、誘電測定、中性子非弾性、準弾性散乱、膨潤等の化学的方法などと組み合わせることによって、その弱点はある程度克服できるであろう。何を研究するかということについて、例えば、上に **Fig.8** でシリコンゴムの例によって示したように単分子鎖の理論の拡張で理解できる場合もあるが、結晶化や、結晶化に至らないまでも、鎖間相互作用が重要であると考えられる結果があり、¹⁶⁾ そのような系について、伸縮エントロピーからの知見は他の方法で得られない有用なものである。力学エネルギーの散逸がゴムごとに異なることも興味深いテーマとなるだろう。理論面からは、分子動力学シミュレーションがエラストマー系にも適用されるようになってきた。²⁴⁾ 力学熱量効果のデータは伸長度の関数としてエネルギーとエントロピーを直接与える点でシミュレーションの結果と比較する上で役立つと考えられる。

最近の展開として、シート化しにくい粘弾性高分子材料について力学熱量効果の測定を行う方法ができつつあるので、ソフトマター研究の分野で応用の範囲が広がるかもしれない。²⁵⁾

謝 辞

この研究の初期の段階で実験に参加したクラーク記念国際高等学校天王寺キャンパスの生徒の皆さんに感謝します。

文 献

- 1) M. W. Zemansky, *Heat and Thermodynamics*, 5th ed. p.134, McGraw-Hill (1968).
- 2) C. Truesdell, *The Tragicomical History of Thermodynamics 1822-1854*, p. 31, Studies in the History of Mathematics and Physical Science 4, Springer-Verlag (1980).
- 3) J. W. Benepe and W. Reese, Electrocaloric Studies of KH_2PO_4 , *Phys. Rev.* **B2** (1971) 3032-3039.
- 4) 久保亮五, ゴム弾性, 裳華房, 1946, 初版復刻版 (1996).
- 5) R. G. Treloar, *The Physics of Rubber Elasticity*, 3rd ed., Oxford: Clarendon Press (1975).
- 6) 土井正男, ソフトマター物理学入門, 岩波書店 (2010).
- 7) J. P. Joule, On Some Thermo-dynamic Properties of Solids, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **149** (1859) 91-131.
- 8) D. S. L. Cardwell, *James Joule, A Biography*, Manchester University Press, 1989, p. 171-174.
- 9) I. Williams, Transformation of Energy by Rubber, *Industrial and Engineering Chemistry* **22** (1929) 872-876.
- 10) L. S. Ornstein, J. Wouda, and J. G. Eymers, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam* **33** (1930) 273-279.
- 11) S. L. Dart, R. L. Anthony, and Eugene Guth, Rise of Temperature on Fast Stretching of Synthetics and Natural Rubbers, *Industrial and Engineering Chemistry* **34** (1942) 1340-1342.
- 12) Z. R. Glazer and F. R. Eirich, Thermal Behavior of Elastomers at High Rates of Tensile Straining, *J. Polymer Sci. : Part C* **31** (1970) 275-290.
- 13) Yu. K. Godovsky, Calorimetric Study of Rubber Elasticity, *Polymer*, **22** (1981) 75-86.
- 14) T. Matsuo, A. Inaba, O. Yamamuro, M. Hashimoto, and N. Sotani, Rubber Elasticity in the Introductory Thermodynamics Courses, *J. Therm. Anal.* **69** (2003) 1015-1020.
- 15) A. Sakata, N. Suzuki, Y. Higashiura, T. Matsuo, and T. Sato, Measurement of the Mechanocaloric Effect in Rubber, *J. Therm. Anal. Calorim.* **113** (2013) 1555-1563.
- 16) T. Matsuo, N. Azuma, Y. Toriyama, and T. Yoshioka, Mechanocaloric Properties of Poly(dimethylsiloxane) and Ethylene-Propylene Rubbers, *J. Therm. Anal. Calorim.* , DOI 10.1007/s10973-015-4675-0.
- 17) M. C. Wang and E. Guth, Statistical Theory of Networks of Non-Gaussian Flexible Chains, *J. Chem. Phys.* **20** (1952) 1144-1157.
- 18) B. C. Edwards, The Nature of Multiple Melting Transitions in Cis-polyisoprene, *J. Polymer Science, Polymer Science Edition* **13** (1975) 1387-1405.
- 19) S. Tosi, T. Fujimaki, and M. Okuyama, *Polymer* **41** (2000) 5423-5229.
- 20) S. Toki, I. Sics, S. Ran, L. Liu, and B. S. Hsiao, *Polymer* **44** (2003) 6003-6011.
- 21) Y. Miyamoto, H. Yamao, and K. Sekimoto, *Macromolecules* **36** (2003) 6462-6471.
- 22) 松尾隆祐, 熱力学の授業: 定年後の省察と一つの教卓実験, 熱測定 **32** (2005) 20-25.
- 23) 稲葉 章, 22) に引用.
- 24) D. E. Hanson, J. L. Barber, and G. Subramanian, The Entropy of the rotational conformations of (poly)isoprene molecules and its relationship to rubber elasticity and temperature increase for moderate tensile or compressive strains, *J. Chem. Phys.* **139** (2013) 224906.
- 25) N. Azuma, M. Corea and T. Matsuo, to be published.