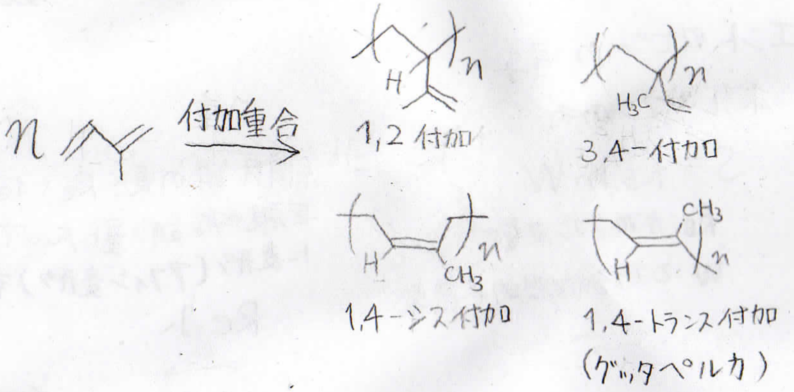
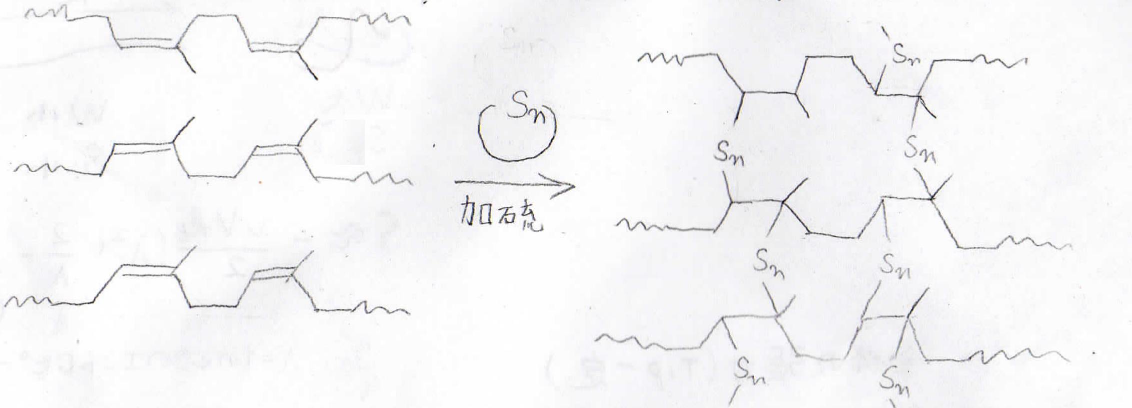
ゴム弾性と熱力学量の関係

☆ ゴムとは?

架橋反応により高分子が三次元的な網目(等方的)構造を形成したもの

例)ポリイソプレン





弾性率は網目鎖の数密度νに比例
(架橋点間分子量に反比例)

・ 立体障害により、分子が整列できないため結晶化できない。(融点がない)

・ ガラス転移温度がきわめて低く、液体と同程度に分子運動が激しい。しかし、流動できないため、固体に分類される

☆ ゴムの熱力学的な取り扱い

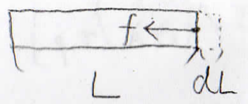
ゴムは伸ばしても、もとの長さまで縮む

$\Rightarrow$ 可逆系 $dq = TdS$

$dw_{expansion} = -pdV$

伸長による内部エネルギーへの寄与

$$dU = TdS - pdV + fdL$$



f:ゴムの復元力(張力)

L:ゴムの長さ

※ LとVは独立な変数として扱える

ポアソン比 $\mu = -\dfrac{\varepsilon_\perp}{\varepsilon_\parallel}$ ← 垂直方向へのヘンキーひずみ / ← 伸長方向へのヘンキーひずみ

ゴムの場合 $\mu \approx 0.5$(体積一定)

$$dH = TdS + Vdp + fdL$$

$$dA = -SdT - pdV + fdL$$

$$dG = -SdT + Vdp + fdL$$

$$f = \left(\frac{\partial A}{\partial L}\right)_{T,V} = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_{T,V}}_{\text{内部エネルギー成分 } f_U} - \underbrace{T\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{T,V}}_{\text{エントロピー成分 } f_S} - \underbrace{S\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_{T,V}}_{0}$$

$$f = \left(\frac{\partial G}{\partial L}\right)_{T,p} = \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial L}\right)_{T,p}}_{\text{エンタルピー成分 } f_H} - \underbrace{T\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{T,p}}_{\text{エントロピー成分 } f_S} - \underbrace{S\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_{T,p}}_{0}$$

マクスウェルの関係式より

$$f_s' = T\left(\frac{\partial}{\partial L}\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,L}\right)_{T,V}$$

$$= T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{V,L}$$

熱膨張があるため、実際の測定は難しい

等方的な試料で成立する近似

$$f_s' \approx T\left[\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{T,p} + \alpha_T \lambda \left(\frac{\partial f}{\partial \lambda}\right)_{T,p}\right]$$

$$= f_s + T\alpha_T\lambda\left(\frac{\partial f}{\partial \lambda}\right)_{T,p}$$

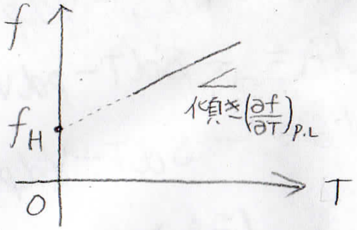
λ：伸長比 L/L_0

α_T：線膨張率 $\frac{1}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{f,p} \approx 2.2\times10^{-4}\,K^{-1}$

$$f_s = T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{P,L}$$

実験的に簡単

$$f_H = f - f_s.$$



※fは試料の大きさに依存する

fを断面積で割ることで、ゴムの内部状態だけを調べることが多い。

応力 $\sigma = f/a$ 断面積

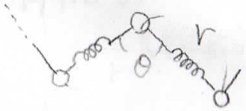
単位 Pa

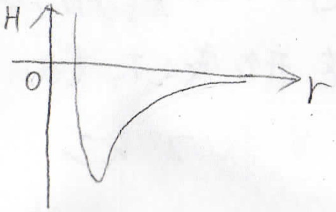
(J/m^3)

☆ ゴム弾性の分子論的解釈

$$f = f_H + f_s$$

・エンタルピーの寄与





結合長、結合角にひずみが生じることで、不安定化。復元力が生じる

伸びきり

・エントロピーの寄与

ボルツマンの式

$$S = k_B \ln W$$

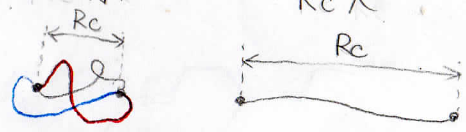
k_B：ボルツマン定数

W：とりうる微視的状態数

網目鎖の長さR_cとする

巨視的な変形量に応じて、網目鎖も線形的に変形（アフィン変形）すると仮定

R_c小　　R_c大



W大　S大

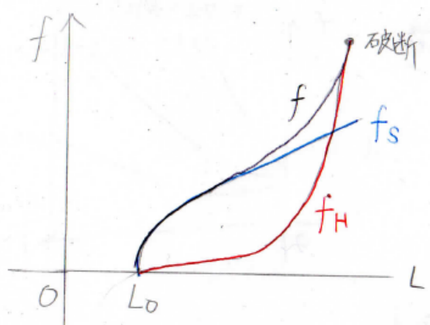
W小　S小

$$S \approx -\frac{\nu V k_B}{2}\left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3\right) + S_0$$

（V一定）

S_0：λ=1のときのエントロピー

・全体の張力（T,p一定）



・fは逆S字のカーブとなる。

・破断に至るまでに与えられたエネルギーは、斜線部の面積に等しい

・一般的なゴム $0.1 < f_H/f < 0.2$

金属、セラミックス $f_H/f \approx 1$