

# ゴムのエントロピー弾性

VRC 物理学集会 Lightning Talk

---

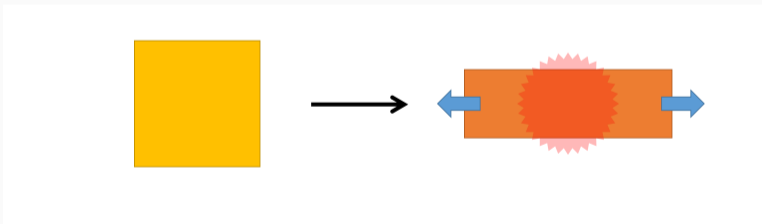
ソレイユ\_Helianthus

2026年3月21日



# ゴムの発見と不思議な性質

- 1490 年代、コロンブスにより**天然ゴム**がヨーロッパに伝えられる
- 18 世紀以降、消しゴムや防水・弾性材料として生ゴムが利用される
- 1839 年、C.Goodyear による**加硫ゴム**の発見
- **Gough–Joule 効果**: ゴムを急速に伸長すると温度が上昇



# Meyer–Ferri の実験

- Meyer–Ferri (1935): 伸長一定で温度を上げると張力が増大

概ね  $f \propto T$

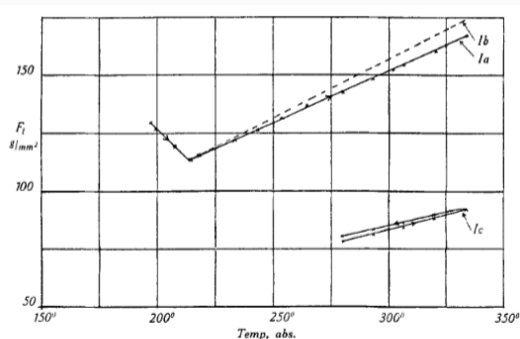


Fig. 6.

Ia allongement 350%; Ib allongement 350% corrigé; Ic allongement 170%.

# ゴムの熱力学

- ギブズ自由エネルギー

$$G(T, P, l) = E - TS + PV$$

- 伸長による体積変化微小のため、 $PV$  項はほぼ一定として

$$G \simeq E - TS$$

# エントロピー弾性

- 張力は

$$\begin{aligned} f &= \left( \frac{\partial G}{\partial l} \right)_{T,P} = \underbrace{\left( \frac{\partial E}{\partial l} \right)_{T,P}}_{f_E} - T \left( \frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,P} \\ &= \left( \frac{\partial E}{\partial l} \right)_{T,P} + T \underbrace{\left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_{l,P}}_{\text{実験で測定が容易}} = f_E + f_S \end{aligned}$$

- 実験的に  $f \propto T$  より、主要項は  $f_S$  (エントロピー起源) と解釈できる

$$f = aT \Rightarrow \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_{l,P} = a \Rightarrow f_S = aT = f, f_E = 0$$

# エントロピー弾性の性質

- 一定荷重で昇温した際の伸長

$$\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_f = -\frac{(\partial f/\partial T)_l}{(\partial f/\partial l)_T} < 0$$

- したがって、**温めると縮む**

## エントロピー弾性の性質 (Gough–Joule 効果)

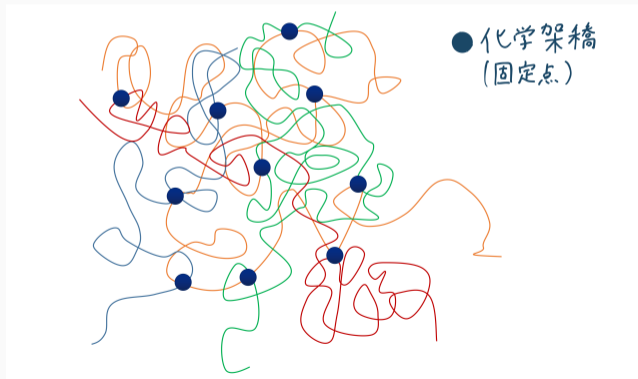
- 断熱伸長での温度変化

$$\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S = -\frac{(\partial S/\partial l)_T}{(\partial S/\partial T)_l} = \frac{(\partial f/\partial T)_l}{(\partial S/\partial E)_l(\partial E/\partial T)_l} = \frac{T(\partial f/\partial T)_l}{C_l} > 0$$

- したがって、**引っ張ると温まる** (Gough–Joule 効果)

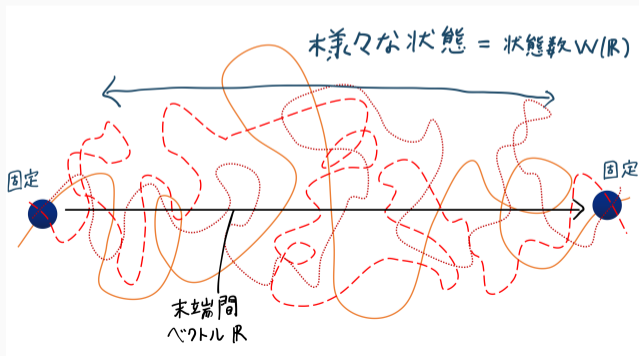
# ミクロから見たゴム

- ゴムの定義 (JIS 企画, 2006) 「不溶性のエラストマー」
- elastmer = elastic + polymer = 弾力性 + **高分子**
- 不溶性 = 化学架橋され、全体が一つのネットワークになっている



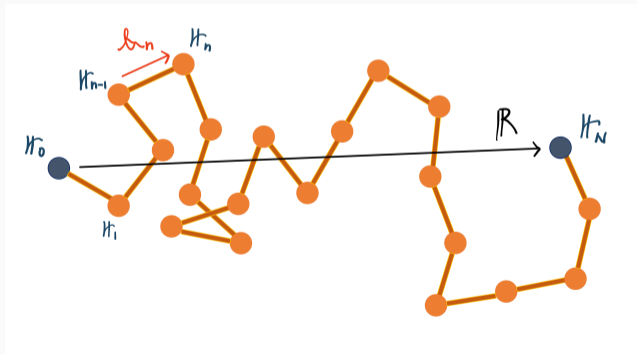
# 架橋点間の高分子

- 架橋点間には高分子が渡っている
- 架橋点間を渡る高分子の状態は多様
- 架橋点間の距離  $R$  が伸びると、実現可能な状態数  $W(R)$  が減少
- $S = k_B \ln W(R)$  から、高分子の距離が伸びるとエントロピー減少



## ミクロ模型：自由連結鎖 (FJ モデル)

- 高分子鎖を長さ  $b$  のボン드로連結した  $N + 1$  個のビーズとして表す
- 末端間ベクトルを  $\mathbf{R}$  とし、拘束以外のポテンシャルを無視
- (曲げや重なり合いの影響を無視し、配置エネルギー = 0 とする)



# FJ モデルのエントロピー

- 自然な変数  $(\mathbf{R}, E)$  を持った、完全な熱力学関数として  
 $S(\mathbf{R}, E) = k_B T \ln \mathcal{W}(\mathbf{R}, E)$

$$\mathcal{W}(\mathbf{R}, E) = \int \left\{ \prod_{n=1}^N d^3 \mathbf{p}_n d^3 \mathbf{b}_n \delta(|\mathbf{b}_n| - b) \right\} \delta^{(3)} \left( \mathbf{R} - \sum_{n=1}^N \mathbf{b}_n \right) \\ \times \delta \left( E - \sum_{n=1}^N \frac{\mathbf{p}_n^2}{2m} \right) \delta^{(3)}(\mathbf{p}_N)$$

- 解くのは難しい ( $\delta$  関数を外したい...  $E$  や  $\mathbf{R}$  でも積分したら...?)

# FJ モデルのヘルムホルツ自由エネルギー

- ルジャンドル変換

$$F(\mathbf{R}, T) = E - TS = -k_B T \ln \mathcal{Z}(\mathbf{R}, T)$$

- 全分配関数 (アンサンブル変換)

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(\mathbf{R}, T) &= \int dE e^{-\beta E} \mathcal{W}(\mathbf{R}, E) \quad (\beta := 1/k_B T) \\ &= \int \left\{ \prod_{n=1}^N d^3 \mathbf{p}_n d^3 \mathbf{b}_n \delta(|\mathbf{b}_n| - b) \right\} \exp \left( -\beta \sum_{n=1}^N \frac{\mathbf{p}_n^2}{2m} \right) \\ &\quad \times \delta^{(3)} \left( \mathbf{R} - \sum_{n=1}^N \mathbf{b}_n \right) \delta^{(3)}(\mathbf{p}_N) \end{aligned}$$

# FJ モデルのヘルムホルツ自由エネルギー

$$\begin{aligned}\mathcal{Z}(\mathbf{R}, T) &= \left\{ \prod_{n=1}^{N-1} \int d^3 \mathbf{p}_n \exp \left( -\beta \sum_{n=1}^N \frac{\mathbf{p}_n^2}{2m} \right) \right\} \\ &\quad \times \int \left\{ \prod_1^N d^3 \mathbf{b}_n \delta(|\mathbf{b}_n| - b) \right\} \delta^{(3)} \left( \mathbf{R} - \sum_{n=1}^N \mathbf{b}_n \right) \\ &= \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3(N-1)}{2}} \int \left\{ \prod_{n=1}^N d^3 \mathbf{b}_n \delta(|\mathbf{b}_n| - b) \right\} \delta^{(3)} \left( \mathbf{R} - \sum_{n=1}^N \mathbf{b}_n \right)\end{aligned}$$

まだ解けない

# FJ モデルの張力一定自由エネルギー

- $F_f(\mathbf{f}, T) = F - \mathbf{f} \cdot \mathbf{R} = -k_B T \ln \mathcal{Z}_f(\mathbf{f}, T)$

$$\begin{aligned}\mathcal{Z}_f(\mathbf{f}, T) &= \int d^3 \mathbf{R} e^{\beta \mathbf{f} \cdot \mathbf{R}} \mathcal{Z}(\mathbf{R}, T) \\ &= \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3N}{2}} \int d^3 \mathbf{R} e^{\beta \mathbf{f} \cdot \mathbf{R}} \int \left\{ \prod_{n=1}^N d^3 \mathbf{b}_n \delta(|\mathbf{b}_n| - b) \right\} \delta^{(3)} \left( \mathbf{R} - \sum_{n=1}^N \mathbf{b}_n \right) \\ &= \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3N}{2}} \int \left\{ \prod_{n=1}^N d^3 \mathbf{b}_n \delta(|\mathbf{b}_n| - b) \right\} \int d^3 \mathbf{R} e^{\beta \mathbf{f} \cdot \mathbf{R}} \delta^{(3)} \left( \mathbf{R} - \sum_{n=1}^N \mathbf{b}_n \right)\end{aligned}$$

# 張力一定の分配関数の計算

$$\begin{aligned} Z_f(\mathbf{f}, T) &= \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3N}{2}} \int \left\{ \prod_{n=1}^N d^3 \mathbf{b}_n \delta(|\mathbf{b}_n| - b) \right\} \exp\left(\beta \mathbf{f} \cdot \sum_{n=1}^N \mathbf{b}_n\right) \\ &= \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3N}{2}} \prod_{n=1}^N \left( \int d^3 \mathbf{b}_n \delta(|\mathbf{b}_n| - b) e^{\beta \mathbf{f} \cdot \mathbf{b}_n} \right) \\ &\equiv \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3N}{2}} Z_1(\mathbf{f}, T)^N \end{aligned}$$

# 1セグメントあたりの配位分配関数の計算

$$Z_1(\mathbf{f}, T) = \int d^3\mathbf{b} \delta(|\mathbf{b}| - b) e^{\beta\mathbf{f}\cdot\mathbf{b}} = 2\pi b^2 \int_0^\pi \sin\theta e^{\beta fb \cos\theta} d\theta$$

$$\begin{aligned} \int_0^\pi \sin\theta e^{x \cos\theta} d\theta &= \int_{-1}^1 e^{xu} du \quad (x = \beta fb, u = \cos\theta) \\ &= \frac{e^x - e^{-x}}{x} = \frac{2 \sinh x}{x} \end{aligned}$$

$$Z_1(\mathbf{f}, T) = \frac{4\pi b^2 \sinh(\beta fb)}{\beta fb}$$

# 高分子一本の張力

- 以上より、張力一定の自由エネルギーは

$$F_f(\mathbf{f}, T) = Nk_B T \left\{ \frac{3}{2} \ln T - \ln \frac{\sinh(\beta f b)}{\beta f b} \right\}$$





$$R = - \left( \frac{\partial F_f}{\partial f} \right)_T = Nb \left[ \coth(\beta f b) - \frac{1}{\beta f b} \right] = Nb \mathcal{L}(\beta f b)$$

$$f = \frac{k_B T}{b} \mathcal{L}^{-1}(R/Nb) \propto T$$

- $\beta f b \ll 1$  とすると、

$$R \doteq \frac{Nb}{3} \beta f b = \frac{Nb^2}{3k_B T} f \Rightarrow f = \frac{3k_B R}{Nb^2} T$$

- ゴムの張力は、本質的に **エントロピー**起源。
- 断熱伸長で温度上昇・加熱で収縮という現象は、エントロピー弾性で自然に説明できる。
- 自由連結鎖モデルにより、高分子鎖一本というミクロの視点で詳細な計算が実行でき、ゴムのマクロな物性の起源がそこにある事が分かる。

-  でんじろう先生のはぴエネ！「ゴムの不思議な性質」,  
[https://youtu.be/zA5Na3yM\\_2k?si=MkSvqwdtEQ8gxbw0](https://youtu.be/zA5Na3yM_2k?si=MkSvqwdtEQ8gxbw0)
-  久保亮五, ゴム弾性 [初版復刻版], 裳華房, 1996.
-  K. H. Meyer and C. Ferri, *Helv. Chim. Acta*, 18(3), 570–589, 1935.
-  長野悦子, 「豆知識 33 ゴムの定義あれこれ」, 日本ゴム協会雑誌,  
79(8), 2006.