

力学熱量効果の測定をソフトマター一般へ拡張する試み ハイドロゲルの場合

ゴムを引き伸ばすと温度が数°C も上昇し、元に戻すと温度も下がる。これは力学熱量効果として知られるゴムの性質ですが、数°C の温度変化は肌でも感じられる大きさなので、大学のオープンキャンパスの出し物として、あるいは熱力学の授業のデモンストレーションで知っている方もおられるでしょう(松尾隆祐, 東 信晃, *Netsu Sokutei* **43(W43)**, 12 (2016))。可逆変化であるところが面白く、伸長時の温度上昇は、引っ張るときに外からくわえた力学エネルギーが熱に変わったのだと理解できますが、収縮時の温度低下は少し意外に感じられ、多くの人の興味を引きます。

この現象の背後にはゴムのエントロピーが変形の程度に応じて変わるという性質があります。変形させるとゴムを形作る高分子鎖の形態の無秩序さが少しばかり減って、それだけ秩序化します。秩序化するとそれに応じてエントロピーはどこかに引き取られなくてはなりません。ゴムの熱振動がそれを引き受けて温度が上昇し、それが肌で感じられることになります。断熱条件で実験すればそうなりますが、等温条件下では、熱はゴムから周囲(熱力学ではこれを熱浴と呼びます)に引き取られ、ゴムのエントロピーは正味それだけ減少します。

この説明から、どんな物質でも断熱条件下に変形させると、程度の差こそあれ、常に温度変化が起こるだろうと想像されます。というのは、一般に物質のエントロピーは体積(固体、気体、液体のいずれについても)や外形(固体の場合)によって変化するからです。

昨年度の化学熱学レポートでこの方向の試みを紹介しましたが、今回は明瞭な測定結果を報告します。試料はペンタエリスリトールの4本の腕に長いポリエチレングリコール鎖を付けた2種のマクロモノマーから作ったハイドロゲルです。このものを1 mm厚のシート状に作り、幅10 mm、長さ60 mmのテープ状に切り出して、その2枚を重ねて、間に熱電対を挿入し、両端をクリップで掴んで張力を掛けました。フォースゲージで張力を測り、温度応答は熱電対起電力を高安定度ナノボルト増幅器で測ることによって記録しました。伸びの大きさは試料ゲルにフェルトペンで描いた2つのマークの間の距離と物差しで測ることにより決定しました。

Fig. 1 に伸び率 $\lambda = 1.65$ のときの張力と温度変化を時間の関数として示します。張力の経過をA1, …A6で、温度変化をB1, …B6で表しました。時刻A2で伸長させると張力はA2–A3と増大し、温度もB2–B3と増大しました。と言っても2.93 mKの僅かな変化です。

ここで大事なことは温度測定のトリガー周期0.5秒で見ても瞬時に応答していることです。収縮に際して張力はA4–A5、温度はB4–B5とやはり瞬時に変化します。伸長時の温度上昇に対して、収縮時にはほぼ同じだけ温度が下降します。ハイドロゲルのように熱伝導の悪い物質で温度がかくも速やかに変化するのはハイドロゲル自体が温度変化したからだと考えるのが妥当です。これと可逆変化であることから、この実験で見えたのは力学熱量効果であると結論して良さそうです。温度変化に熱容量(試料の成分は94%まで水であるので、水の値で近似して)を乗じて測定温度298 Kで割ることにより、その伸長率における伸長のエントロピーが計算できます。Fig. 2に幾つかの伸長率に対するエントロピー変化と理論表現

$$\Delta S(\lambda) = -(1/2)n_c k_B (\lambda^2 + 2/\lambda - 3)$$

を比較して単位体積中の部分鎖の数 $n_c = 6.5 \times 10^{18}$ 本/cm³を得ました。この式にある負号は伸長

によってエントロピーが $\lambda = 0$ の場合に比べて減少することを表わします. また k_B はボルツマン定数です. 試料合成条件から計算される部分鎖数密度は 7.47×10^{18} 本/cm³ で, 力学熱量効果からこれに近い値が得られました.

(鈴木 晴, 松尾隆祐)

発表

松尾隆祐, 鈴木 晴, 片島拓弥, 井上正志, 第 54 回熱測定討論会(横浜), P52(2018).

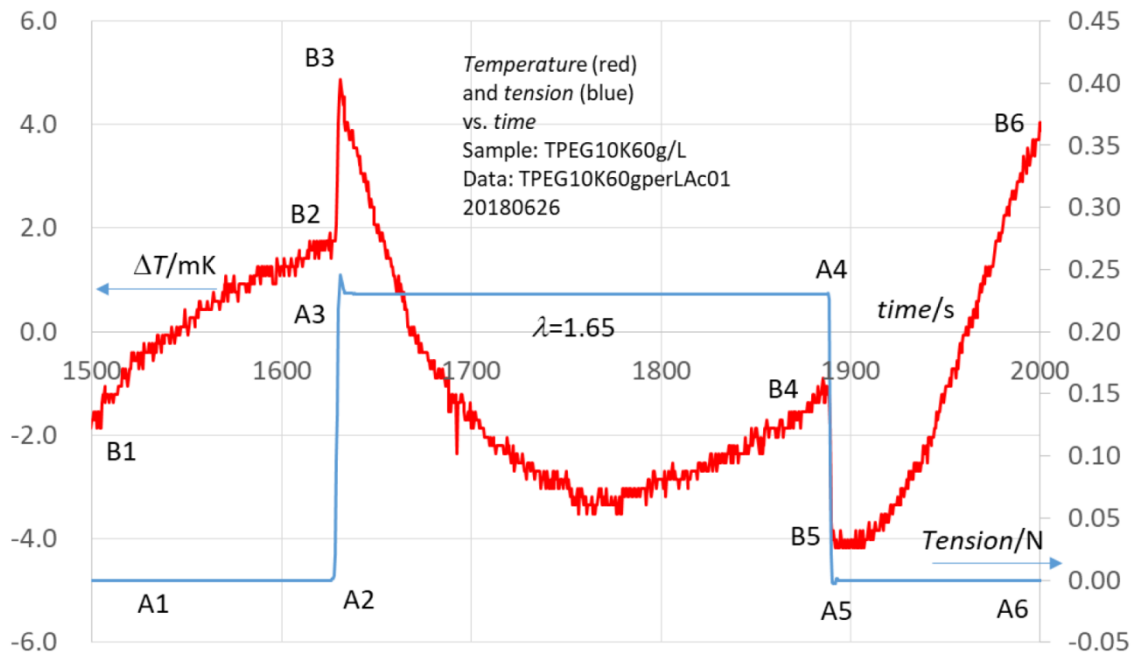


Fig. 1. (Color online) The tension and the temperature response of the hydrogel sample to elongation to 165 % of its natural length.

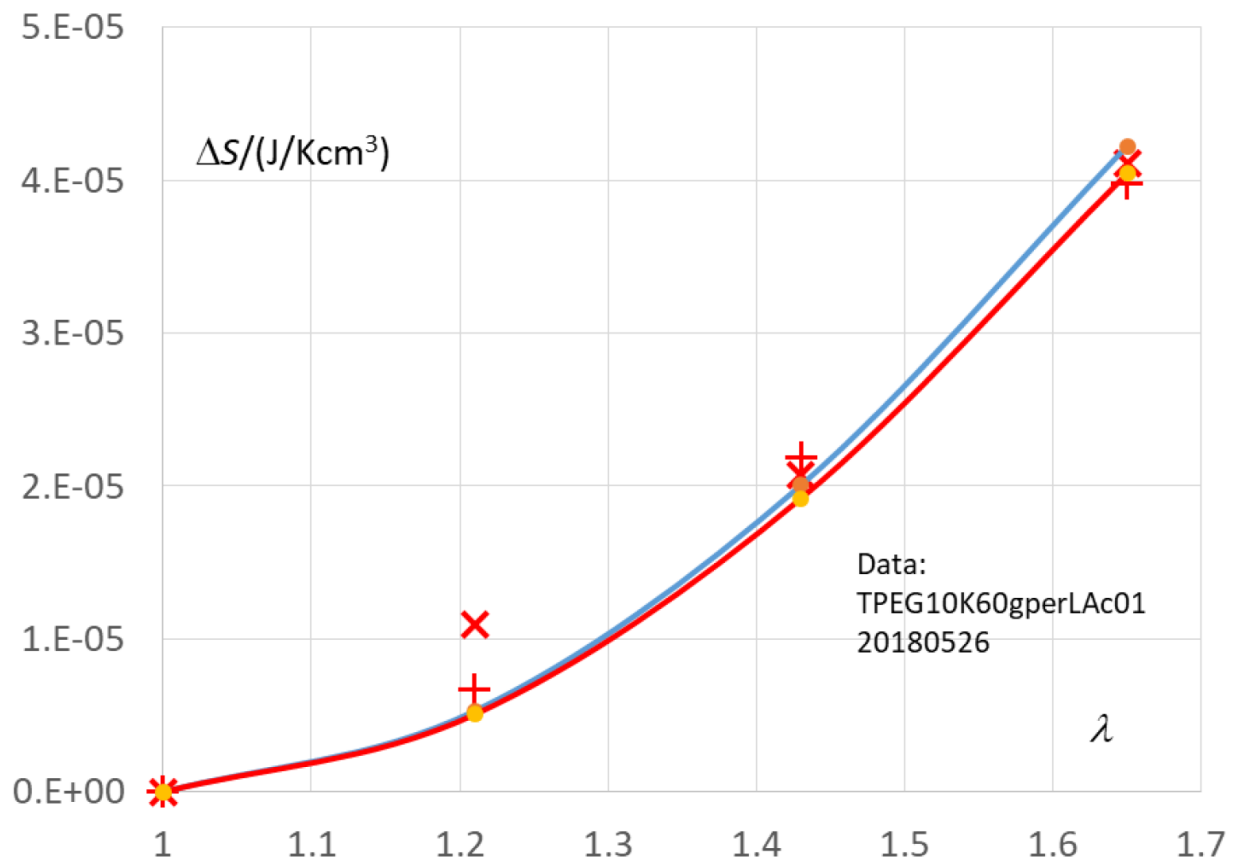


Fig. 2. (Color online) The entropy of stretching and shrinkage of TEPEG hydrogel compared with the theoretical curve. The best-fit number density of the partial chains n_c is equal to $6.55(6.27) \times 10^{18}/cm^3$.

Measurement of the Mechanocaloric Effect in General Soft Matters.

The Case of a Hydrogel

We have successfully measured the temperature response of a hydrogel formed by four- armed ethylene glycol macromonomers with water. Its temperature increased instantaneously by 2.93 mK in response to stretching to 165 % of its natural length, and decreased by the equal magnitude as it was allowed to shrink to the original state. The entropy of elongation was evaluated from the temperature change and compared with a theoretical expression to determine the number of the partial chain 6.5×10^{18} per cm^3 .

(by H. Suzuki & T. Matsuo)