

フラッシュ法により評価したポリエチレンの 熱伝導率とその温度依存性

山中 寿行*¹⁾ 飛澤 泰樹*¹⁾ 清水 研一*¹⁾

Thermal conductivity and its temperature dependence of polyethylene evaluated by flash method

Toshiyuki Yamanaka*¹⁾, Taiki Tobusawa*¹⁾, Kenichi Shimizu*¹⁾

キーワード：フラッシュ法，熱伝導率，温度依存性，ポリエチレン

Keywords：Flash method, Thermal conductivity, Temperature dependence, Polyethylene

1. はじめに

熱拡散率，密度及び比熱容量の積である熱伝導率は，プラスチック射出成形 CAE において，必須の物性データとなっている。射出成形は，プラスチックが熔融された状態から固体状態へと変化する冷却過程であるため，プラスチックの熱伝導率には固体状態のみならず，熔融状態にいたるまでの温度依存性を測定できる方法が求められている。これまで，プラスチックの熱伝導率の温度依存性測定には，熔融状態での測定の容易さからプローブ法が用いられてきた⁽¹⁾⁽²⁾。しかし，プローブ法は，測定範囲が低熱伝導率領域に限られることや高温での測定ができないことから，近年，ニーズの高い高熱伝導性樹脂やエンジニアリングプラスチックの熱伝導率測定には対応できない。

試料前面にパルス光を照射して均一に加熱し，背面の温度変化の時間依存性を測定することによって，材料の熱拡散率を得るフラッシュ法は，他の測定方法に比べて迅速かつ確からしい結果が得られることから，セラミックスや金属材料では JIS に測定法が規格化され，固体材料の標準的な熱拡散率測定法となっている⁽³⁾⁽⁴⁾。また，測定可能な熱拡散率範囲や温度範囲が広いことが特徴として挙げられる。しかしながら，フラッシュ法を熔融状態のプラスチックの熱伝導率測定に適用するためには，装置構成や解析法を最適化する必要がある。

そこで本研究では，プラスチックの熱伝導率測定対象を拡大するため，測定方法と解析方法に白金ロジウム容器で熔融試料を密閉した三層モデルを適用したフラッシュ法により，固体及び熔融状態の熱拡散率とその温度依存性を測定し，プラスチック材料の熱伝導率評価法としてのフラッシュ法の有用性を検討した。

2. 実験方法

市販の高密度ポリエチレン (PE) シート (厚み 0.95 mm) を試料に用いた。

熱拡散率 α (m²/s) の測定には，キセノンフラッシュアナライザー (LFA447 Nanoflash, NETZSCH 社製) を用いた。固体状態では単層モデル (図 1(a)) を，120°C 以上の熔融状態では白金ロジウム容器で熔融試料を密閉した三層モデル (図 1(b)) を適用し，測定及び解析を行った。熱伝導率 λ (W/(m·K)) は次式により求めた。

$$\lambda = \alpha \times \rho \times C_p \dots \dots \dots (1)$$

ここで， ρ は密度 (kg/m³)， C_p は比熱容量 (kJ/(kg·K)) とした。常温の ρ は，JIS K 7112:1999 (プラスチック-非発泡プラスチックの密度及び比重の測定方法) に準拠し，水中置換法によって求めた。また，常温以外の ρ は，PVT 測定 (島津 p-v-T 測定装置 PVT-200, 島津製作所社製) を行い，得られた比容積 S_v (m³/kg) の逆数を求めることで算出した。 C_p の温度依存性は，JIS K 7123:1987 (プラスチックの比熱容量測定方法) に準拠し，比熱容量測定 (DSC-60, 島津製作所社製) を行って求めた。

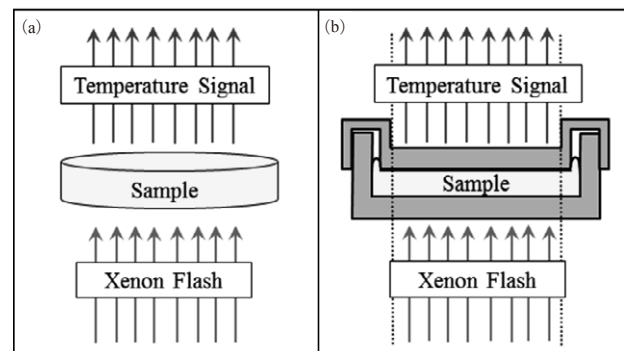


図 1. 熱伝導率の測定及び解析に使用したモデル
(a) 単層モデル，(b) 三層モデル

3. 結果と考察

フラッシュ法では、試料前面にパルス光を照射し、温度上昇曲線と呼ばれる背面の温度の時間依存性が測定される。 α は、温度上昇曲線に適切なモデルの理論式をフィッティングすることにより求められる。図2に、固体及び熔融状態を単層、三層の各モデルで測定した際の代表的な温度上昇曲線の実測値とそれぞれのモデルのフィッティング曲線を示す。図2に示すように、実測された温度上昇曲線とフィッティング曲線はほとんど重なった。このことから、熔融状態でも白金ロジウム容器で試料を密閉し、三層モデルを適用することにより熱拡散率の測定及び解析が可能であることがわかった。

図3に、PEの α の温度依存性を示す。120°C以下を固体状態、それ以上を熔融状態とし、それぞれの状態におけるモデルを適用し、各温度で繰り返し3回測定した結果をプロットした。固体状態では、温度の増加とともに α は線形的に減少した。熔融状態では、温度に関わらず α はほぼ一定の値を示した。

各測定温度における α の平均値と、図4, 5から求めた ρ と C_p の値を(1)式に代入し、 λ を算出した。図6に、算出したPEの λ (○:フラッシュ法)と、菊地らの測定結果⁽²⁾から読み取ったPEの λ (◇:プローブ法)と温度との関係を示す。 λ は α と同様の温度依存性を示した。高分子の熱伝導は格子振動により伝播するものとするれば、分子間距離が小さくなれば熱が伝播しやすくなり、 λ は高くなると考えられる。PEも、分子間距離が小さくなる固体状態ほど、特に結晶領域が多い常温に近くなるほど λ は高くなる傾向を示した。また、フラッシュ法による評価結果は、図6に示すように菊地らの報告⁽²⁾と良く一致することが確認された。

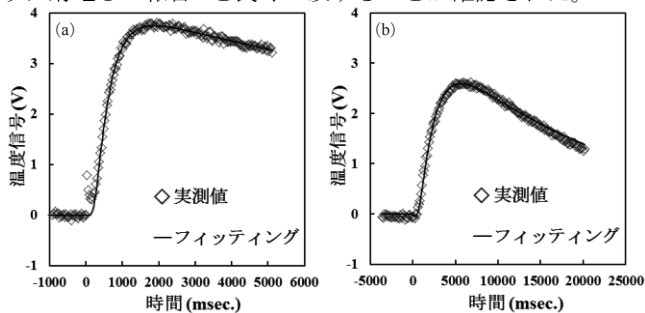


図2. 代表的な温度上昇曲線と各モデルのフィッティング曲線
(a) 単層モデル, (b) 三層モデル

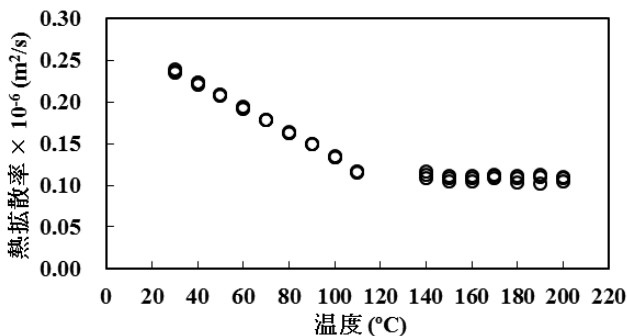


図3. ポリエチレンの熱拡散率の温度依存性

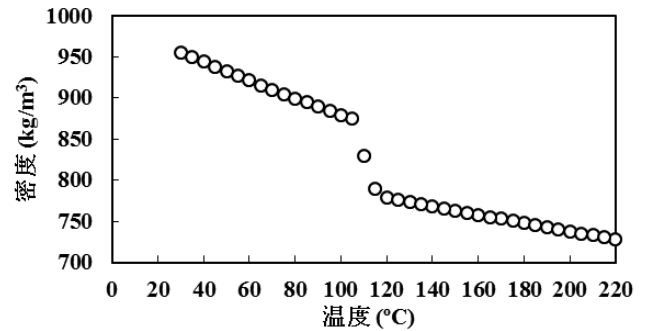


図4. ポリエチレンの密度の温度依存性

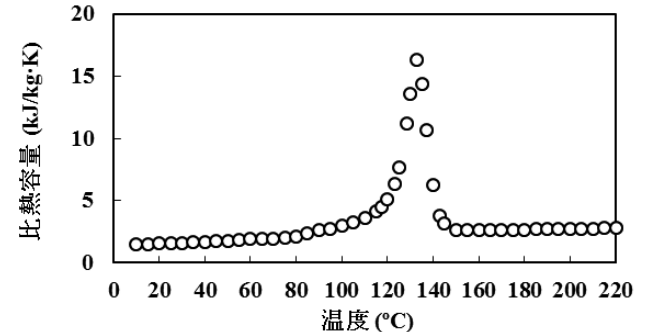


図5. ポリエチレンの比熱容量の温度依存性

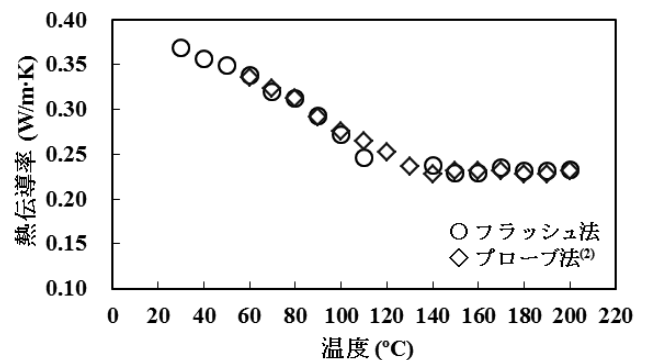


図6. ポリエチレンの熱伝導率の温度依存性

4. まとめ

固体状態に単層モデル、熔融状態に三層モデルを適用したフラッシュ法によりポリエチレンの熱拡散率を測定した。それぞれのモデルのフィッティング曲線は実測された温度上昇曲線と良く一致した。また、熱伝導率の温度依存性も文献値と高い一致を示すことから、プラスチックの熱伝導率評価法としてフラッシュ法の有用性が示唆された。

(平成24年5月18日受付, 平成24年7月23日再受付)

文 献

- (1) 佐藤貞雄, 林勇喜, 広瀬稔: 「双子プローブによる熔融ポリマーの熱伝導率と装置の開発」, 成形加工, Vol. 10, No. 3, pp. 213-219 (1998)
- (2) 菊地時雄, 高橋辰宏, 小山清人: 「高密度ポリエチレン, 低密度ポリエチレンの熱伝導率の温度・圧力依存性」, 高分子論文集, Vol. 60, No. 7, pp. 347-353 (2003)
- (3) JIS R 1611:2010: 「ファインセラミックスのフラッシュ法による熱拡散率・比熱容量・熱伝導率の測定方法」
- (4) JIS H 7801:2005: 「金属のレーザーフラッシュ法による熱拡散率の測定方法」