

高分子複合材料の熱伝導に関する研究 (第2報)

—Schröder 法による PVC - 黒鉛系の測定—

Thermal Conductivity of Polymer Composite

—Measurement of PVC-Graphite System by Schröder's Method—

荻野 圭三*・橋本 信男*・高橋 浩*

Keizo OGINO, Nobuo HASHIMOTO, and Hiroshi TAKAHASHI

1. 概 要

熱伝導率の測定法にはいくつかの方法があるが、液体の沸点の差を利用する、いわゆる Schröder 法¹⁾による測定の報告はきわめて少ない。そこで本研究では Schröder 法でポリ塩化ビニル-可塑剤系の熱伝導率を測定し、前報²⁾の平行板法による結果と比較検討した。さらに鱗状黒鉛を混入した試料について測定し、充てん量と熱伝導率との関係について検討した。その結果、平行板法との比較はかなり良い一致を示した。また、鱗状黒鉛を混入した試料では黒鉛量の増加につれ熱伝導率は急激に増加し、低濃度では Eucken の式³⁾に比較的良く合うが、高濃度では実験値がやや高い方へシフトする傾向が認められた。

2. 緒 言

ポリマーの種々の性質のうち、熱伝導率は重要な特性の一つであり、工業的にもその測定は不可欠である。しかしながらポリマーは良く知られているように熱絶縁物質であり、測定の際に、熱流を所定の方向にのみ流し、それ以外には流れないように制御することはなかなか困難で、測定装置上にも幾多の問題がある。そのために個々の測定者はかなりの再現性で測定しているが、それらを相互に比較してみると一致した値を得ることは少ない。

プラスチックが種々の材料として実用に供せられるとき、いろいろな目的のために粉体を充てんすることが多い。この場合、機械的強度といった物性については多くの研究が行なわれているが、熱伝導率に関しては上に述べた理由から非常に少ないのが現状である。したがって今後、測定装置および多くの測定値からの検討が必要であろう。

3. 原 理

図1に Schröder 法の原理を示す。試料表面の温度差は高沸点液体 A と低沸点液体 B との沸点の差で与えられる。さらに試料を通過した熱量 Q は低沸点液体 B の留出

量から求められる。

液体 B が 1 ml 留出するに要する蒸発熱を Q、その時の時間を t、液体 A, B の沸点をそれぞれ T_A, T_B 、試料の厚さを l、断面積を C とすれば熱伝導率は次式で与えられる。

$$\lambda = [Q/t(T_A - T_B)]l/C \quad (1)$$

この方法の利点は直接温度勾配および熱流を測定する必要はなく、ストップウォッチで留出時間を測定するだけでよい点である。

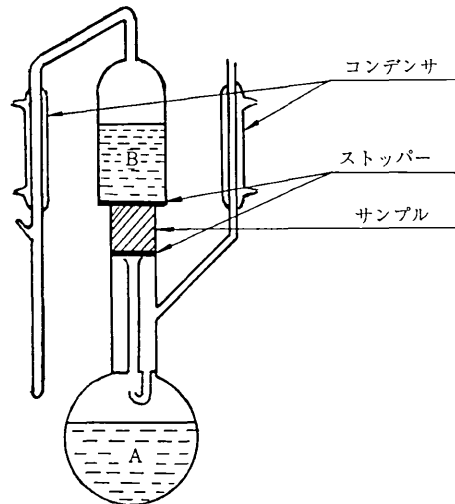


図1 原理図

4. 実 験

(1) 装 置

図2に示すような Schröder 型測定装置を用いて行なった。容器はパイレックスガラス製で、内壁は熱放射を防ぐために銀メッキし、内部は高真空に排気してある。さらに上部容器の回りを B の蒸気がとりかこむようにし上部容器からと試料の半径方向からの熱損失を防ぐようにしてある。また、装置と試料との熱接触が大きな誤差の原因となるので、その接触部分には流動パラフィン塗布し、さらに表面を金メッキした銅製のストッパーにベークライトの円板を取りつけ金具で固定した。

(2) 試 料

* 東京大学生産技術研究所 第4部

研究速報

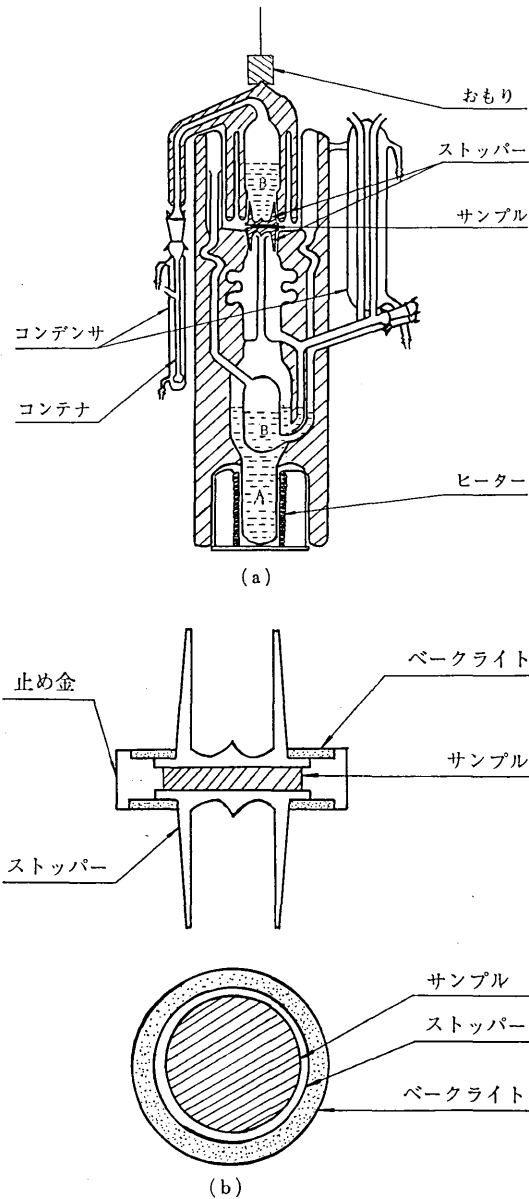


図 2 装置図

イ) ポリ塩化ビニル-可塑剤系試料

前報²⁾と同一の試料を用いた。

ロ) ポリ塩化ビニル-鱗状黒鉛系試料

ポリ塩化ビニル (Geon 103 EP) に安定剤、可塑剤などを加え、鱗状黒鉛をそれぞれ 0, 10, 20, 30, 40 部配合したものを実験室用小型ロールを用いてロール混練、プレスし、厚さ約 2 mm のシートを作製し、これら 5 種について熱伝導率の測定を行なった。なお試料作製条件はつぎのとおりである。

混合

W. G. T.

| | |
|-------------------------|-----|
| Geon 103 EP | 100 |
| Tribase (三塩基性ステアリン酸鉛) | 4 |
| DOP (Dioctyl phthalate) | 20 |
| TiO ₂ | 1 |

成形

ロール混練 7 分, 170°C

プレス 200 kg/cm², 10 分, 170°C

5. 結果および考察

Schröder 法による測定値に誤差を与える要因として試料との接触部分のほかに低沸点液体 B の量およびヒーターに供給する電力が考えられるが、本実験ではそのとちらも影響を与えなかったので液体 B の量を 10 ml, 供給電力を 50 watt にして測定した。液体 A, B として二硫化炭素およびエチルエーテルをそれぞれ用いた。

以上の方法でポリ塩化ビニル-可塑剤系試料の熱伝導率を測定した結果を図 3 に示す。ここで (○) は Schröder 法, (△) は先に報告した平行板法による値²⁾である。

熱伝導率の値は可塑剤量の異なった試料について、平行板法では $\lambda = 4.00 \times 10^{-4} \text{ cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ から $\lambda = 3.50 \times 10^{-4} \text{ cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ の範囲の値であるのに対し、Schröder 法では $\lambda = 4.00 \times 10^{-4} \text{ cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ から $\lambda = 3.60 \times 10^{-4} \text{ cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ の範囲の値が得られた。また、可塑剤量変化と熱伝導率との関係は、平行板法、Schröder 法とも可塑剤量 10 部付近で極大値を示しており、かなり一

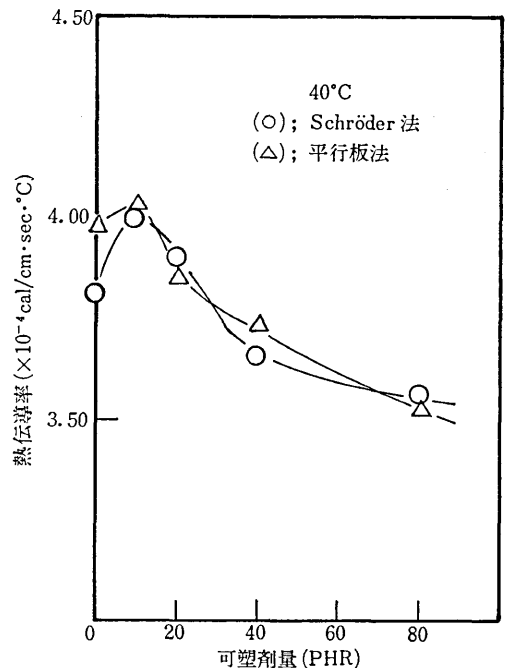


図 3 平行板法との比較

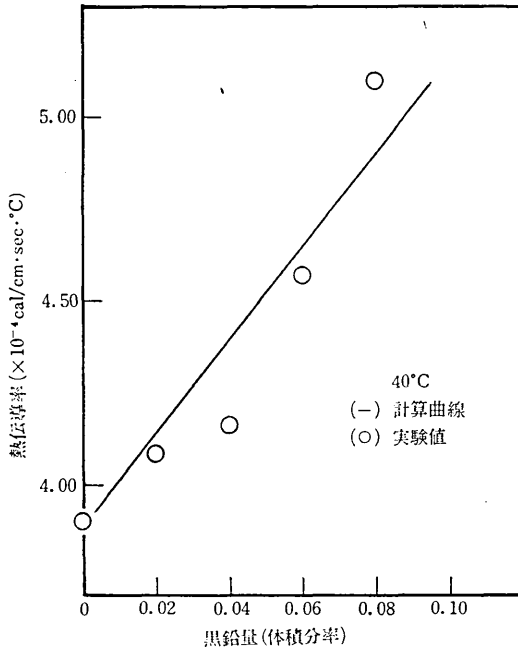


図 4 黒鉛量と熱伝導率との関係

致した傾向が得られた。

このように Schröder 法による熱伝導率の測定は平行板法と比較して、再現性も良く、熱損失も比較的少なく、手順も簡単であり、熱伝導率の測定法として有効であると思われる。

この Schröder 型装置を用いて、ポリ塩化ビニル-鱗状黒鉛系試料を測定した結果を図 4 に示す。鱗状黒鉛量増加につれて熱伝導率は著しく増大している。

Eucken は連続相中に球状粒子が分散しているような二成分混合固体の熱伝導率を求める次の式を提出した。

$$\lambda = \frac{2\lambda_1 + \lambda_2 + 2v_2(\lambda_2 - \lambda_1)}{2\lambda_1 + \lambda_2 - v_2(\lambda_2 - \lambda_1)} \cdot \lambda_1 \quad (2)$$

ここで λ_1, λ_2 は第一および第二成分の熱伝導率, v_1, v_2 は第一および第二成分の体積分率を示す。第二成分である鱗状黒鉛は第一成分であるポリ塩化ビニルと比較して $\lambda_2 \gg \lambda_1$ であるので, (2)式は次のように簡略化することができる。

$$\lambda = \lambda_1 \cdot [(1+2v_2)/(1-v_2)] \quad (3)$$

図 4 の実線は (3)式を用い, λ_1 (ポリ塩化ビニル)=3.90 cal/cm·sec·°C, λ_2 (黒鉛)= 4.80×10^{-1} cal/cm·sec·°C から得られた計算曲線である。低濃度ではかなり良く一致しているが、高濃度では実験値がやや大きい方へシフトする傾向が認められる。

服部⁴⁾らはポリエステル樹脂に Al_2O_3 を混入した系の熱伝導率を Eucken の式にもとづいて検討しているが、やはり高濃度では実測値の方がやや大きい方へシフトすることを示している。

このように、成分固有の値と含有率だけから加法的に熱伝導率を求めることはかなりの無理があるように思われる。おそらく、高濃度では粒子表面とポリマー分子との間の相互作用が顕著に現われてくるためであろう。また、粒子の幾何学的因子および分散状態などが複雑に関係しているものと思われるがこの点については今後の検討にまつ。

(1974年6月4日受理)

参 考 文 献

- 1) J. Schröder, Rev. Sci. Inst. 34(6), 615 (1963).
- 2) 荻野・鈴木・高橋, "生産研究", 22(8), 352 (1970).
- 3) A. Eucken, "Forschg. Gebiete Ingenieurw.", B 3, 16 (1932).
- 4) 服部, "応用物理", 34, 356 (1965).

