(昭和48年9月10日受理)

ポリマーの熱ふく射と表面粗さの関係

山形大学工学部 藤 倉 嘉 昭

RELATION BETWEEN THERMAL RADIATION
AND SURFACE ROUGHNESS OF POLYMER

By Yoshiaki Fujikura

(Faculty of Engineering, Yamagata University, Yonezawa City,
Yamagata Prefecture, Japan)

Experiments were made to observe how the thermal radiation is influenced by the changes of surface roughness and emission area of polymers. These experiments show that, when other conditions are kept unchanged, the increase of surface area is closely related to that of thermal radiation; for thin polymer films, the increase of emission area increases linearly with the increase of thermal radiation energy. When polymer films become thicker, the increase of roughness results in the increase of thermal radiation energy. When polymer films are very thick, the effect of surface roughness becomes small, and the amount of thermal radiation is nearly equal to that of the flat film. The effect of surface roughness is remarkable for such films as the thermal radiation is small when the surface is flat.

(Received September 10, 1973)

1. 結 言

一般物体のふく射率は、表面が光学的に滑らかで清浄ならば、完全に不透明となるだけ十分な厚さをもったとき示す物質自体の性質としてのふく射率と、表面粗さ、表面酸化などの表面性状に影響を受けるふく射率とからなりたっていると考えることができる。

物質自体の性質としての飽和ふく射率を示す厚さは、その物体の特徴によって、熱線のそれぞれの波長に対する吸収係数の大きさによってきまる。金属材料などでは表面層数 μ で飽和ふく射率を示すのに対して、ポリマー固体では1 mm以上の厚さでもふく射率は飽和しない¹⁾。

このことからふく射率に与える物体の表面性状の影響を問題にするときにも、飽和する以前と飽和以後の厚さとに分けて考える必要がある。

固体ポリマーの表面性状のうち酸化、変質などは薬品あるいは熱処理とか電磁波を積極的に照射などしなければ変化しないものとみなして、本研究では固体ポリマーの表面粗さがふく射率に与える効果を報告する。

表面粗さの問題においても、非常に薄い層でふく射率が飽和する金属材料などでは、飽和以後の厚さでの表面粗さの議論のみがなされている。たとえばBenettらによれば、自乗平均平方根粗さが、放射線波長の $1/100$ 、 $1/40$ のとき、熱放射特性にそれぞれ約1%、10%程度の影響があらわれると報告されている²⁾。しかし熱線に

半透明なポリマー固体の熱ふく射は、このような小さい凹凸では影響を受けないということは、前報¹⁾において、表面の粗かったPEフィルムのふく射が、非常に少ないということから暗示されている。事実、ポリマー固体の熱ふく射に影響を与える表面粗さは、飽和ふく射率に達する以前の比較的薄い厚さの試料に、Fig. 1に示している程度の相当大きな凹凸を与えることによって、放射表面積の増加、試料の厚さと凹凸の深さなどの相互関係で効果があらわれる。

2. 実 験

ポリマーフィルムに3種の表面粗さを与え、これらの垂直ふく射率を、著者が以前から用いてきた実験装置と方法により測定する。

ポリマーに与える表面粗さは、Fig. 1に示している凸版のように大きい凹凸を、ふく射率が飽和する以前の厚さの試料に与えることによってふく射率に影響をおよぼす。

実験に用いた試料は、PE、PP、PVCフィルムの3種である。

2.1 凸版の製作

ポリマーフィルムに与える表面粗さは、凹凸の大きさや密度が均一に分布していれば、平らなフィルムに対する表面積増加の定量化、凹凸の大きさがふく射率におよぼす効果などを考察する上に非常に有効である。このために、印刷のとき用いる、凸版の技術を応用して、粗さ

Table 1 Details of zinc plates prepared to make the surface of polymer films rough.

	Zinc plate No.		
	No.1	No.2	No.3
Density of roughness (N/cm ²)	232	58	24
Diameter of the cone base (mm)	0.8	1.2	2.0
Diameter of the cone top (mm)	0.4	0.4	0.6
Height of the cone (mm)	0.14	0.28	0.65
Size of the zinc plate (mm×mm)	100×100	100×100	100×100
Increase of surface area (%)	82	116	61

Fig.1 Photographs of zinc plates

- (A) : Zinc plate No.1
(B) : Zinc plate No.2
(C) : Zinc plate No.3

を与える型を作っている。具体的には、方眼紙に直径 2 mm の円を多数黒く塗り、密度の異なる 3 種の原図を縮尺して製作したものである。この凸版は、一定密度の円錐台をもっており、その拡大写真を Fig. 1 に、その詳細を Table 1 に示している。凹凸の小さい凸版を No. 1、次に大きい凹凸の凸版を No. 2、最も大きい凹凸の凸版を No. 3 とする。

2.2 ポリマーフィルムの表面粗さ

製作した凸版を用いて、ポリマーフィルムに表面粗さを与えるには、ポリマーフィルムと凸版を Fig. 2 のように組合せ、ホットプレス中

PE フィルムでは	80℃	80 kg/cm ²	5 min
PP	"	130℃	"
PVC	"	130℃	"

このような条件で加熱セットして、ヒータを切り、そのまま室温で放冷を行なって後、余分なアルミ箔を取去ったものを試料フィルムとしている。Fig. 2 の詳細はポリマーフィルム①を市販のアルミ箔②、③の間にセットする。④は凸版であり、⑤は凸版の型崩れを防止するために用いたポリウレタンフォームである。⑥の厚さ 5 mm の銅板は温度分布をよくするために用いたものである。②のアルミ箔は、熱ふく射測定用試料を作るときには使用しないが、表面積増加の検定試料を作るとき、これを何枚か重ねて凹凸の深さを変化させるときにのみ必要である。ホットプレスを用いてセットするときの前記条件

Fig.2 Apparatus for giving polymer film surface roughness with a zinc plate. The polymer is heat-pressed at a softening temperature.

- ① : Polymer film
②, ③ : Aluminum foil
④ : Zinc plate
⑤ : Polyurethane foam
⑥ : Copper sheets (5 mm thick)

は、試料が流れないで良好な表面粗さを得られるだけで他に意味はない。

2.3 表面積増加の定量化

固体試料に表面粗さを与えることによって熱ふく射が変化する。なかでも放射面積の増加にともなう熱ふく射率も増加する。このことはポリマー固体についても言い得るはずであるから、表面積増加の定量化が必要になる。ポリマーに与える表面粗さは Table 1 に示しているように大きいから、単分子吸着などの高度な手段によらないで、粗さをもったポリマーフィルムを溶液に浸漬して溶液付着量で定量化できる。ここで採用した方法は凹凸を与えた試料フィルムをキシレンと流動パラフィンを 5 : 1

Fig.3 Weight increase after dipping PE films in a mixture of xylene and liquid paraffin (5 : 1 by volume) plotted against apparent area of the films:
● flat, △ No.1, ○ No.2, □ No.3.
(Numbers of the films correspond to the numbers of zinc plate in Fig. 1.)

Fig. 4 Increase of the surface area of PE films and that of attached solution quantity.
 Δ , $\circ$, $\square$: Surface area and attached solution quantity increased by zinc plates No. 1 (Δ), No. 2 ($\circ$) and No. 3 ($\square$) on the surface of flat PE films (surface area: 200 mm²).
 $\triangle$, $\odot$, $\boxplus$: The same as the above (surface area: 300 mm²).
 ∇ , $\oslash$, $\boxminus$: The same as the above (surface area: 400 mm²).

の体積比に混合した溶液に、約 20 sec 間浸漬した後、余分な溶液を除去するために数回ピンセットで振り落してからパイプレータで 100 sec 間振動して秤量すると、表面積の増加量を溶液の付着量で換算することができる。

PE フィルムの平らな試料と 3 種の凸版を用いて凹凸を与えた試料フィルムの溶液付着量を Fig. 3 に示している。

これによれば、平らな試料フィルムの表面積と溶液付着量は比例しており、この関係は 3 枚の凸版を用いて凹凸を与えた試料フィルムについても成り立っている。

平らな PE フィルムの溶液付着量が最も少なく、凸版 No. 3, No. 1, No. 2 の順で凹凸を与えた試料フィルムの溶液付着量が増加している。この溶液付着量を表面積の増加率に換算すると凸版 No. 1 を使用した場合 82%, No. 2 の場合 116%, No. 3 の場合 61% 増加していることになる。これは Table 1 に示している。

平らなフィルム面積 (200 mm², 300 mm², 400 mm²) とそれぞれの溶液付着量を基準にして、これに 3 枚の凸版を用いて粗さを与えたときの表面積の増加と溶液付着量の増加を整理すると Fig. 4 に示しているようになり、どの凸版を用いて粗さを与えても全く比例しており、溶液付着量は凹凸の大きさによらず、表面積の増加によく対応していることがわかる。

この方法は PP フィルム、PVC フィルムにも適用で

きる。また試料フィルムの厚さ変化による側面の影響が誤差として考えられるはずであるけれども、その影響は微少なので無視している。

2.4. ふく射率測定

表面粗さを与えたポリマーフィルムより放射する熱ふく射エネルギーの検出法は、著者が前報⁹⁾においてすでに報告している方法である。それは一定温度の試料より放射する垂直熱ふく射エネルギーを、手製のサーモパイルで熱起電力に変換して、精密電位差計で検出する方法である。試料のふく射率算出には標準板の検出熱起電力と試料の検出熱起電力を同じ温度で比をとって求めている。

3. 結 果

ポリマーフィルムの熱ふく射放射面に凹凸の大きさ、凹凸の密度、表面積の増加率の異なる 3 種の表面粗さを与えて、これら試料のそれぞれのふく射率と平らなフィルムのふく射率に対する増加分を、試料温度 300°K で整理検討する。この測定に採用したポリマーは PE, PP, PVC のフィルムである。

同一凸版で与えられた表面粗さは、ポリマーが異なっても、同じポリマーで厚さが変化しても、放射面の表面粗さはほぼ一定とみなすことができる。

表面粗さを与えた後のフィルム厚さは、平らなフィルムに凹凸を与えるのであるから、それに応じて極端に厚いところと極端に薄いところをもった、同じ凹凸の繰り返しであるために平均厚さ (凹凸を与える以前の平らなフィルムに相当する厚さ) として整理している。

3.1 表面粗さの変化した PE フィルムの熱ふく射

PE フィルムの放射面が平らな試料と、このフィルムに凹凸を与え、凸版 No. 1 で 82%, No. 2 で 116%, No. 3 で 61% の表面積を増加させ、それら試料のふく射率を測定した結果を Fig. 5 に示している。厚さ 0 における $\epsilon = 0.05$ の値はベースに用いたアルミホイルのふく射率である。

●印は PE フィルムの平らな試料、 Δ 印は凸版 No. 1, $\circ$ 印は凸版 No. 2, $\square$ 印は凸版 No. 3 で、それぞれ表面粗さを与えた試料の 300°K におけるふく射率曲線である。

この結果をもとに、平らな PE フィルムを基準にして、凹凸によるふく射率増加分のみをまとめたものを Fig. 6 に示している。

このように PE フィルムに 3 種の凹凸を与えて、ふく射率におよぼす効果を吟味すると、飽和ふく射率に達するまでのフィルム厚さにおいては、放射表面積の増加が熱ふく射の増加をもたらす、特にフィルムの平均厚さが約 200 μ 以内 (ほぼ $\epsilon < 0.4$ の範囲) では、表面積の増加

Fig. 5 Emissivity of PE films with rough surface.

- : Flat PE films.
- △: PE films given surface roughness by a zinc plate (No. 1).
- : The same as the above (a zinc plate No. 2).
- : The same as the above (a zinc plate No. 3).

Fig. 6 Increment of emissivity by surface roughness for PE films. The roughness is given by zinc plates No. 1 (△), No. 2 (○), and No. 3 (□), respectively.

にふく射率の増加がよく対応していることが認められる。しかし、平均厚さがなお増加すると、表面に与えた凹凸の深さがフィルムの厚さに対応するかのような位置で $\Delta\epsilon$ のピークを示してから次第に減少している。厚さ 600 μ 付近では、凹凸の深さの大きい順で $\Delta\epsilon$ の増加に寄与していることを認めることができるけれども、平均厚さ 200 ~ 400 μ 付近では試料の厚さ、増加表面積、凹凸の深さなどが相互に関係して $\Delta\epsilon$ に寄与しているものと考えることができる。

PE フィルムの厚さが十分厚くなって飽和ふく射率に

近づくとつれて、表面粗さによる放射面積の増加と凹凸の深さのどちらの点においても、ふく射率にほとんど影響を与えなくなり、平らなフィルムのふく射率に漸近していく。

3.2 表面粗さを一定にした 3 種のポリマーの熱ふく射

PE フィルムに 3 種の表面粗さを与えて得られた結果は、他のポリマーについてもほぼ相似な現象を観測することができる。ここでは PP と PVC フィルムに凸版 No. 2 で一定粗さを与えて、116% の表面積増加を与えた試料と平らなフィルムのふく射率を測定した結果を Fig. 7 に示している。これをもとにして、平らなフィルムに凹凸を与えたことによるふく射率増加分を、前節の PE フィルムの増加分と比較して Fig. 8 に示している。

Fig. 7 において、●印は平らな PP フィルムであり、これに凸版 No. 2 で粗を与えた試料の熱ふく射は○印で示している。おなじく●印は平らな PVC フィルムの熱ふく射を示し、●印は凸版 No. 2 で粗さを与えたときの熱ふく射を示している。Fig. 8 において、●印は PVC フィルムの凸版 No. 2 の粗さによるふく射率増加分を示し、○印はおなじく PP フィルムのふく射率増加分を示し、○印は前節で扱った PE フィルムのふく射率増加分であり、一緒に図示している。

平らな試料のふく射率は、 $\epsilon_{PE} < \epsilon_{PP} < \epsilon_{PVC}$ の関係に

Fig. 7 Emissivity of PP films and PVC films with surface roughness given by a zinc plate (No. 2).

- : Flat PP film
- : PP film given surface roughness by a zinc plate (No. 2).
- : Flat PVC film
- : PVC film given surface roughness by a zinc plate (No. 2).

Fig. 8 Increment of emissivity of polymer films with surface roughness given by a zinc plate (No. 2).

○: PE film
◐: PP film
●: PVC film

あり、これにほぼ一定の表面粗さを与えると、そのふく射率増加は、おおよそ $\Delta\epsilon_{PE} > \Delta\epsilon_{PP} > \Delta\epsilon_{PVC}$ となる。すなわち、平らなポリマーのふく射率が大きい試料(PVC)ほどふく射率の増加が小さく、しかも $\Delta\epsilon_{PVC}$ 曲線のピークの位置もフィルムの薄いところにプロットされている。これに対して、平らなフィルムのふく射率が小さいPEでは $\Delta\epsilon_{PE}$ の値は大きく、フィルムの厚いところにピークの点がプロットされている。

他の残りの凸版でPP, PVCフィルムに粗さを与えてもFig. 6のPEフィルムで観測されたのと同様現象を相似に測定できる。さらに、これら以外のポリマーについても同じような現象を観測できるものと思う。

4. 考 察

表面粗さを問題にする場合、絶対的な滑面は存在しないし、また長波長に対して滑面とみなされる面でも、それより短波長では粗面として取り扱わねばならないときがある。絶対温度 300°K の黒体熱ふく射能は 9.7μ に最大値をもって、 $3\sim 50\mu$ の波長範囲に大部分が分布している⁴⁾。この研究においても、ポリマーの表面粗さは 300°K で整理しているので、その放射線波長は $3\sim 50\mu$ 位としてよい。緒言で触れているように、この範囲で Benett らの言う、放射線波長の $1/100$, $1/40$ を適用すれば、 $0.03\sim 1.25\mu$ の波長範囲と、ここで与えた表面粗さの自乗平均平方根とを比較することになるけれども、粗さの凹凸はFig. 1やTable 1に示しているように大きいので彼等の言う関係はみられない。これは飽和したふく射率をもつ不透明な物体での議論が、飽和する過程での半透明な物体にあてはまらないものと考えることができる。

ポリマー固体の熱ふく射に影響を与える表面粗さは、Fig. 1に示しているような大きい凹凸を与えて初めて効果がある。たとえばPEフィルムの厚さが約 200μ のとき、凸版No. 2で粗さを与えるとふく射率が30%も増加する。

熱線に対して不透明であると一般に認められている物体とポリマーのような半透明な物体とのふく射におよぼす表面粗さの本質的な相違点は、前者では不透明な厚さ(ごく薄い表面層数 μ)の飽和したふく射率での小さな凹凸による表面粗さの効果⁵⁾であるのに対して、固体ポリマーでは飽和する過程での大きな凹凸による点である。さらに固体ポリマーでは、ふく射率が飽和するほど厚くなれば、表面粗さの影響は無視できるようになる。

このことは液体についても、もし実験が可能ならば、おなじような現象を示すものと考えることができる。

任意の物体がある一定温度でふく射率 ϵ をもっているものとし、この物体が表面粗さ、酸化、薬品処理とか電磁波照射による変質などが起これば、ふく射率の増減が起こる。この現象を説明するためにFig. 9のような2個の3角座標で示し、よこ軸は任意物体がその時もっているふく射率 ϵ を示すものとし、たて軸はふく射率(ϵ)の増減をあらわし、それぞれ $\Delta\epsilon$, $-\Delta\epsilon$ とする。

よこ軸のふく射率はPE, PVC, 銀, 鉄などの物質の違い、あるいは表面性状も加味した物質の違い、また固体、液体、ガス体などの状態の違い、さらに厚さの異

Fig. 9 Change in emissivity.

Abcissa : emissivity (ϵ) depending upon substance, thickness, surface condition and the like.

Ordinate : change of emissivity ($\pm\Delta\epsilon$) (excepting $\epsilon = 0$ & 1).

The relation $\epsilon \pm \Delta\epsilon \leq 1$ (shown in a broken line) can be satisfied only in a triangle.

なる同一ポリマーなどによってきまるものであり、そのものの ϵ は、よこ軸のある一点にプロットできるはずである。この ϵ の値をもつ物体の表面粗さの変化、あるいはこれを酸化、変質、研磨などをすれば ϵ に変化が起こる。

たとえば ϵ が増加するときをA点で考えてみると、 ϵ_A の物体が酸化などによって $\epsilon_A + \Delta\epsilon_C = 1$ まで ϵ_C の増加が見込めるはずであるが、実際には $\epsilon_A + \Delta\epsilon_C < 1$ にとどまる。

$\epsilon = 0$, $\epsilon = 1$ の物体は現実には存在し得ないから、このような物体に対して $\Delta\epsilon$ を考えることは意味がない。それらの点では、それらの点に近づく極限を考えて、 $\Delta\epsilon = 0$ としてよい。 ϵ が0に近いか1に近い値の物質に $\Delta\epsilon$ の大きい値を期待することはいくらも無理な話である。 ϵ の全域に渡って $\Delta\epsilon$ の期待できる範囲は、少なくとも $\Delta 101$ の中にあり、その一例はBを通る破線のようになるものと考えることができる。

これに対して、 ϵ の値をもつ物質を研磨、洗浄などをすれば、一般にふく射率の減少が起こる。このときにも増加の場合と全く対称に $-\Delta\epsilon$ をたて軸に示している三角形で考えることができる。

これをもとにしてFig. 6とFig. 8のフィルムの平均厚さの増加を ϵ の増加とみなせば、よく理解することができる。

Fig. 6において、フィルムの厚さが非常に薄くなり、 ϵ が0に近づくにつれて、またフィルムが厚くなって飽和ふく射率に近づくにつれて、 $\Delta\epsilon$ の大きい変化を期待

することは困難である。Fig. 8において、もしフィルムの厚さが等しければ、 $\epsilon_{PE} < \epsilon_{PP} < \epsilon_{PVC}$ であることを考慮して、 ϵ が0に近いところでは、 ϵ の小さいポリマーになるにつれて $\Delta\epsilon$ が小さくなり、その結果 $\Delta\epsilon_{PE} < \Delta\epsilon_{PP} < \Delta\epsilon_{PVC}$ となる。また飽和ふく射率に近い ϵ の大きいところでは、 ϵ の大きいポリマーになるにつれて $\Delta\epsilon$ が小さくなるから $\Delta\epsilon_{PE} > \Delta\epsilon_{PP} > \Delta\epsilon_{PVC}$ となる。

フィルムの厚さが、ごく薄いところでは、放射表面積の増加が $\Delta\epsilon$ の増加によりよく寄与しており、フィルムの厚さが比較的厚くなれば、凹凸の深さが $\Delta\epsilon$ の増加に優位に寄与していることが認められる。 ϵ の中間値を示しているフィルムの厚さ付近では、試料のもっている ϵ 、放射表面積、凹凸の深さなどが相互に関連して $\Delta\epsilon$ に寄与するものと考えることができる。

文 献

- 1) 藤倉嘉昭, 石川欣造; 織学誌, **24**, 453 (1968)
- 2) H. E. Bennett, J. O. Porleus; *J. Opt. Soc. Am.*, **51**, 123 (1961)
- 3) 宮阪芳喜, 藤倉嘉昭; 織学誌, **22**, 67 (1966)
- 4) 藤倉嘉昭, 宮阪芳喜; 織学誌, **22**, 71 (1966)
- 5) R. Siegle, J. R. Howell; *Thermal Radiation Heat Transfer*, McGraw-Hill Co., p. 127 (1972)
- 6) 藤倉嘉昭, 石川欣造; 織学誌, **24**, 499 (1968)
- 7) 藤倉嘉昭, 石川欣造; 織学誌, **24**, 505 (1968)
- 8) 藤倉嘉昭; 織学誌, **27**, 211 (1971)
- 9) 宮阪芳喜, 藤倉嘉昭; 織学誌, **22**, 7 (1966)