【論文】

結晶転移により蓄熱する蓄熱材に及ぼす劣化の影響

Influence of Degradation on Storage of Heat of
Heat Storage Material with Crystal Transformation

國拓也* 戸谷剛** 佐藤敏文** 磯野拓也**

脇田督司** 永田晴紀**

Takuya KUNI, Tsuyoshi TOTANI, Toshifumi SATOH, Takuya ISONO,
Masashi WAKITA, and Harunori NAGATA

本研究では超小型人工衛星用蓄熱材料として、結晶転移によって蓄熱を行うトランス-1,4-ポリブタジエン (TPBD) に注目した。同一のサンプルに対して蓄熱量の測定および分子構造の測定を行った。測定結果から、TPBD の分子構造内の $-\text{CH}_2$ の自動酸化によるC-H結合の変化が、蓄熱量に影響を与えていることが確認できた。連続使用の中での蓄熱量の変化を確認するために熱サイクル試験を行った。熱サイクル試験によって得られた温度履歴から蓄熱量及び放熱量の算出を行った結果、蓄熱量は60 J/g から90 J/g の間に、放熱量は-65 J/g から-100 J/g の間になることが分った。静止軌道衛星約4年半の運用期間に相当する1700回の蓄熱および放熱では蓄熱量の熱サイクル劣化は確認できなかった。

Trans-1,4-Polybutadiene (TPBD) transforms a crystal structure at the temperature of heat storage. In this study, the molecular structure of TPBD was measured using the Raman spectroscopy. The measurement of the amount of heat storage of TPBD was performed using a differential scanning calorimetry. It is found that there is a correlation between the amount of heat storage and the change of C-H bond by auto-oxidation. A thermal cycle test was carried out to obtain the change of heat storage and release amount of TPBD. The heat storage and release amount was calculated from the obtained temperature history. The heat storage amount became between 60 J/g and 90 J/g. The heat release amount became between -70 J/g and -100 J/g. It is verified that the amount of heat storage of TPBD does not deteriorate during 1700 cycles.

[Keywords: Degradation, Heat storage material, Polymer, Auto-oxidation, Satellite]

1. 緒言

超小型人工衛星は、熱容量が小さく温度変動が激しいという特徴や、地上とのデータ送信で通信器に急激な温度上昇が発生するという特徴を持つ。このような急激な温度上昇や、激しい温度変動から機器を守るため、超小型人工衛星への蓄熱材料の導入が注目されている。

宇宙機用の蓄熱材としては、パラフィンやアルコールなどの有機化合物や、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ などの無機水和塩や水などの無機元素が使われてきた[1]。これらの蓄熱材は固体から液体への相変化により蓄熱するため、蓄熱材と

容器との間の濡れ性の考慮と専用の容器を必要とする。

超小型人工衛星用の蓄熱材料としてトランス-1,4-ポリブタジエン (TPBD) に注目している。TPBD は低温相から高温相への結晶転移によって蓄熱を行う有機高分子材料である。液体への相変化を行わないため、濡れ性の考慮や専用の容器を必要としないという宇宙空間での使用に適した特徴を有している。著者らは、TPBD を超小型衛星ほどよし4号機に搭載し、宇宙実証試験を行っている[2]。

TPBD の分子構造を図1に示す。天然ゴムなどに代表される $-\text{CH}_2$ を有している有機高分子は、熱や光などのエネルギーを受けると $-\text{CH}_2$ 内のC-H結合が高いエネルギー状態へ励起され、空気中の酸素によって化学結合の一部が変化する自動酸化と呼ばれる現象によって劣化が進行することが知られている[3]。結晶性高分子であるTPBDの結晶化度は立体規則性および分子量に依存している[4]。化学結合が変化し、分子量に変化が生じると結晶化度に変化が生じ、結晶転移温度や蓄熱量などに影響を及ぼすことが予測される。図1に示す通り、TPBD も分子構造内

* 北海道大学 大学院工学院, 〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目
Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Kita 13 Nishi 8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido, 060-8628.
E-mail: t-kuni@frontier.hokudai.ac.jp

** 北海道大学 大学院工学研究院, 〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目。
Faculty of Engineering, Hokkaido University, Kita 13 Nishi 8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido, 060-8628.
E-mail: tota@eng.hokudai.ac.jp

に-CH₂を有していることから、自動酸化による劣化が発生することが予想される。しかし、自動酸化によって生じる分子構造の変化が蓄熱性能へ与える影響は明らかになっていない。超小型人工衛星への搭載を想定した場合、TPBD は数万回の蓄熱および放熱を繰り返す必要がある。超小型人工衛星の蓄熱材料としての実用化のためには長期間の蓄熱・放熱の繰り返しの中での蓄熱量および放熱量の劣化特性に関して検証を行う必要がある。

本研究では、ラマン分光法を用いて TPBD の分子構造の状態を明らかにし、熱分析の手法として示差走査熱量測定 (DSC) を用いて蓄熱量の測定を行うことで、TPBD の分子構造の変化と蓄熱量の関係性の調査を行うことを第 1 の目的とする。また、地上での対照実験として熱サイクル試験によって繰り返し加熱・冷却を行い、連続使用の中での蓄熱量の変化の調査を第 2 の目的とする。

Fig. 1 Chemical structure of Trans-1,4-Polybutadiene

2. 実験概要

2.1 トランス-1,4-ポリブタジエン

TPBD は、ブタジエン (CH₂=CH-CH=CH₂) の付加重合によって合成することができ[5]、表 1 に示す物性値を有している。比熱はホットディスク法熱物性測定装置 (Kyoto Electronics Manufacturing Co., Ltd., Thermal Measuring Instrument TPS2500S) を用いて測定を行った。

Table 1 Physical properties of Trans-1,4-Polybutadiene[5][6][7]

Density	706 kg/m ³
Specific heat (20 °C)	1.57 kJ/(kg·K)
Latent heat	69 – 124 kJ/kg
Transition point	50 – 80 deg C

2.2 蓄熱量の測定

蓄熱量および放熱量の測定は、示差走査熱量測定装置 (METTLER TOLEDO, DSC1) を用いた。本実験では研究室において保管していた TPBD から、RD01, RD02 および RD03 の 3 つのサンプルを取り出し測定を行った。TPBD は、ビニール袋に入れられ、室温で、太陽光が当

たる場所に保管されていた。3 つのサンプルはそれぞれ、ビニール袋内の異なる位置から採取された。測定温度範囲は、参考文献[7]より、低温側は結晶転移温度である 50 deg C 近傍から十分離れた温度である 20 deg C とし、高温側は融点である 130 deg C 近傍から十分離れた 90 deg C とした。本実験における実験条件を表 2 に示す。

Table 2 Measurement conditions of DSC

Temperature range	20 – 90 deg C
Sample Pan	Aluminum 40 µl
Atmosphere	N ₂
Flow rate of N ₂	30 ml/min.
Heating / cooling rate	2 deg C/min.

測定時の加熱および冷却条件は以下の通りである。

- 1 : 10 min 間材料を 20 deg C で保持
- 2 : +2 deg C/min で昇温
- 3 : 10 min 間材料を 90 deg C で保持
- 4 : -2 deg C/min で冷却

DSC 測定では、昇温速度が大きいと、蓄熱温度は高温側にシフトし、降温速度を大きいと、放熱温度は低温側にシフトする。DSC 装置はサンプルを入れる容器の外側の底部で温度を測定していて、熱は容器の外側から容器を通して、サンプルに熱伝導で伝わるため、容器外側の底部とサンプルの温度変化に差が生じ、上記のシフトが発生することが知られている。参考文献[5]では、昇降温速度 10 deg C/min で測定されているが、より正確に蓄・放熱温度を取得するために、2 deg C/min で測定を行った。

2.3 分子構造の測定

本研究ではラマン分光法を用いて TPBD の分子構造の測定を行った。測定には、顕微ラマンマイクロスコープシステム (Renishaw, in Via Reflex) を使用した。励起レーザーとして NIR laser (Renishaw, HPNIR785, 波長 785 nm) を用い、蓄熱量の測定を行ったサンプルに対して表 3 に示す測定条件にて測定を行った。

Table 3 Conditions of Raman spectroscopy

Laser wavelength	785 nm
Laser power	100 %
Object lens magnification	× 50
Laser exposure time	1 sec
Raman shift resolution	1.5 cm ⁻¹

2.4 熱サイクル試験

超小型人工衛星での使用を想定し、熱サイクル試験を環境試験装置（THERMOTRON, S-8200）を用いて大気雰囲気下で行った。TPBD サンプルおよび Reference への加熱と冷却は以下に示すサイクルにて連続して与えた。

- 1 : 20 deg C ~ 100 deg C ~ 10 deg C/min. で加熱
- 2 : 100 deg C で 15 min 保持
- 3 : 100 deg C ~ 20 deg C ~ 10 deg C/min. で冷却
- 4 : 20 deg C で 15 min 保持

TPBD の蓄熱効果を確認するため、アルミテープを用いて TPBD へ白金抵抗温度センサ（CHINO, R060-33）を貼り付け、温度計測を行った（図 2 左）。同型の温度センサにアルミテープのみを貼り付け（図 2 右）TPBD の有無による温度の違いを比較した。TPBD サンプルのサイズは、10 mm×21 mm×1.5 mm である。図 2 では、撮影のため TPBD が見えるようにアルミテープの一部を剥がしている。

Fig. 2 Setting of the test pieces in a thermal cycle test

3. 測定結果および考察

3.1 ラマンスペクトルと蓄熱性能の関係性

示差走査熱量測定によって得られた 3 つのサンプルの DSC カーブを図 3 に示す。サンプルへの入熱量および出熱量にピークがあることからサンプルが蓄熱および放熱を行っていることが確認できる。蓄熱時および放熱時の DSC カーブのピーク高さを比較すると RD01, RD02, RD03 の順に蓄熱量および放熱量が減少していることが確認できる。DSC カーブから得られた各サンプルの蓄熱量および放熱量を、表 4 および表 5 に示す。3 つのサンプルの DSC カーブのそれぞれで、蓄熱温度と放熱温度のピークがずれている。昇・降温速度を 2~20 deg C/min で変化させても、図 3 と同じ幅のずれは観測できなかったため、過冷却現象によるずれであると推測している。

RD01, RD02 および RD03 のラマンスペクトルを図 4-6 に示す。図 4 に示す RD01 のラマンシフトにおいて 2899 cm⁻¹, 2918 cm⁻¹ および 2945 cm⁻¹ のラマンシフトにおけるピークが確認できた。これらのピークは-CH₂ 内の C-H 結合のピーク位置であることが知られている[8]。RD02 の

Fig. 3 Comparison of DSC curves

Table 4 Transition temperature and endoergic heat

Sample name	Transition temperature	Endoergic heat
RD01	7.53 deg C	73.33 J/g
RD02	3.77 deg C	61.89 J/g
RD03	1.63 deg C	48.96 J/g

Table 5 Transition temperature and exoergic heat

Sample name	Transition temperature	Exoergic heat
RD01	1.13 deg C	104.44 J/g
RD02	8.07 deg C	38.49 J/g
RD03	7.63 deg C	27.49 J/g

Fig. 4 Raman Spectrum of RD01

Fig. 5 Raman Spectrum of RD02

Fig. 6 Raman Spectrum of RD03

ラマンスペクトル (図 5) では, 図 4 において確認できたラマンシフト 2945 cm^{-1} のピークが確認できず, 2918 cm^{-1} および 2899 cm^{-1} のピークが不明瞭なものとなった. 更に, RD03 のラマンスペクトル (図 6) では, RD01 および RD02 で確認された C-H 結合に関するピークが確認できなかった. 以上のことから 3 つのサンプル間において C-H 結合に関する分子構造に違いがあることが確認できた. 各サンプルは保管時のビニール袋の異なる位置から採取されており, 自動酸化は光に起因して起こることから, RD01 は光が当たりにくく自動酸化が少ないビニール袋の中心部から, RD03 は最も光が当たりやすく自動酸化が起りやすいビニール袋付近から採取されたと推測している. 各サンプルの蓄熱量および放熱量と, ラマンスペクトルによって得られた C-H 結合の変化との比較から, 自動酸化による C-H 結合の変化が蓄熱量の劣化に対して影響を与えていると言える. この結果から, 超小型人工衛星へトランス-1,4-ポリブタジエンを搭載する際は, 衛星の組み立て時にトランス-1,4-ポリブタジエンを搭載した後, 打ち上げまでの間に地上での劣化を防ぐために冷暗所での保管を行うなどの対応が必要であると言える.

図 3 では, 3 つのサンプルの蓄熱および放熱時のピークの位置がずれている. 劣化が原因と推測しているが, ラマンスペクトルで確認された分子構造の変化とピーク位置のずれの関係については, 十分な知見を有していない.

3.2 連続使用における蓄熱量の劣化特性

熱サイクル試験によって得られた TPBD および Reference の温度履歴を図 7 に示す. 図 7 は 1700 サイクル目の温度履歴を示している. これらの温度履歴は 1 回目の温度履歴とほぼ同じである. 昇温時は 65 deg C 付近から 73 deg C 付近で Reference と TPBD の温度の差が増大していることから TPBD が蓄熱を行っていることが, 冷却

Fig. 7 Temperature history of the thermal cycle test (1700cycle)

Fig. 8 Thermal cycle test model

時は 53 deg C 付近から 44 deg C 付近で Reference と TPBD の温度の差が増大していることから TPBD が放熱を行っていることが確認できる.

熱サイクル試験における TPBD の蓄熱および放熱量を図 8 に示すモデル化を行い, 見積もった. TPBD, 白金抵抗温度センサおよびアルミテープによって構成される蓄熱器および白金抵抗温度センサおよびアルミテープによって構成される Reference の熱のやり取りは, 図 8 に示す破線で囲まれた面で行われるとする.

蓄熱器の内部エネルギーの変化, 入熱および放熱の関係は式 (1) と表すことができる. また, Reference の内部エネルギーの変化, 入熱および放熱の関係は式 (2) と表すことができる.

$$dU_1 + L = Q_{in1} - Q_{out1} \quad (1)$$

$$dU_2 = Q_{in2} - Q_{out2} \quad (2)$$

蓄熱器への入熱および出熱は, 破線にて囲まれた面への対流熱伝達および固定に使用したアルミテープ表面およびチャンバー内壁のふく射によって行われるものとし,

式 (3) および式 (4) と表すことができる.

$$Q_{in1} - Q_{out1} = Q_{cv1} + Q_{inrd1} - Q_{outrd1} \quad (3)$$

$$Q_{in2} - Q_{out2} = Q_{cv2} + Q_{inrd2} - Q_{outrd2} \quad (4)$$

ふく射による蓄熱器および Reference への入熱は、蓄熱器および Reference の大きさに対して十分に広いチャンバー内壁からのふく射とし式 (5) とする.

$$Q_{inrd1} = Q_{inrd2} \quad (5)$$

式 (1) から式 (5) より結晶転移時の潜熱 L に関して整理すると式 (6) と表せる.

$$L = dU_2 + Q_{outrd2} - Q_{cv2} + Q_{cv1} - dU_1 - Q_{outrd1} \quad (6)$$

TPBD および Reference の内部エネルギーの変化 dU_1 および dU_2 を式 (7) および式 (8) に示す.

$$dU_1 = dT_1(m_{Al1}c_{Al} + m_{pt}c_{pt} + m_{HST}c_{HST}) \quad (7)$$

$$dU_2 = dT_2(m_{Al2}c_{Al} + m_{pt}c_{pt}) \quad (8)$$

蓄熱器および Reference を覆っているアルミテープ表面からのサンプリング周期ごとのふく射による放熱量 Q_{outrd1} および Q_{outrd2} を式 (9) および式 (10) に示す.

$$Q_{outrd1} = \varepsilon_{Al}\sigma T_1^4 A \cdot t \quad (9)$$

$$Q_{outrd2} = \varepsilon_{Al}\sigma T_2^4 A \cdot t \quad (10)$$

TPBD および Reference の対流熱伝達は、衝突流における強制対流熱伝達と仮定し、熱伝達率を式 (11) および式 (12) とする[9].

$$\alpha_1 = 1.14 \sqrt{\frac{v_f d}{v_1}} Pr_1^{0.4} \cdot \frac{\kappa_1}{d} \quad (11)$$

$$\alpha_2 = 1.14 \sqrt{\frac{v_f d}{v_2}} Pr_2^{0.4} \cdot \frac{\kappa_2}{d} \quad (12)$$

式 (7) から式 (12) を式 (6) に代入し、白金抵抗温度センサのサンプリング周期である 10 秒ごとの結晶構造の変化による潜熱の式を式 (13) に示す.

Fig. 9 Endoergic and exoergic heat from 1 to 1700 cycles

$$L = dT_2(m_{Al2}c_{Al} + m_{pt}c_{pt}) + \varepsilon_{Al}\sigma T_2^4 A \cdot t + 1.14 \sqrt{\frac{v_f d}{v_1}} Pr_1^{0.4} \cdot \frac{\kappa_1}{d} (T_f - T_1) \cdot t - dT_1(m_{Al1}c_{Al} + m_{pt}c_{pt} + m_{HST}c_{HST}) - \varepsilon_{Al}\sigma T_1^4 A \cdot t - 1.14 \sqrt{\frac{v_f d}{v_2}} Pr_2^{0.4} \cdot \frac{\kappa_2}{d} (T_f - T_2) \cdot t \quad (13)$$

式 (13) を用いて、熱サイクル試験における蓄熱量および放熱量の算出を行った. 算出に使用した温度履歴は、図 8 の一点鎖線にて示した加熱時および冷却時の温度履歴である. 一点鎖線にて示した温度範囲は TPBD と Reference の温度差が増大し始めてから最大となるまでの間の温度履歴である. 1 サイクル目から 1700 サイクル目まで 100 サイクルごとに蓄熱量および放熱量の算出を行った結果を図 9 に示す. 各サイクルにおける蓄熱量および放熱量の比較を行った結果、蓄熱量は 60 J/g から 90 J/g の間に、放熱量は -65 J/g から -100 J/g の間の値になることが分った. これらの値の変動は蓄熱量と放熱量を見積もるために使われている熱伝達の式(11)(12)中の d に起因していると考えている. 蓄熱器と Reference は、図 2 に示されているように、棚からつるされており、熱サイクル試験装置内の気流によって回転する. 式中では一定値が与えているため、実験と異なり、蓄熱量および放熱量が変動すると考えている. いずれにしても、蓄熱および放熱を繰り返すことによる蓄熱量および放熱量の減少の傾向は確認できないことから、1700 サイクルまでの蓄・放熱では、蓄・放熱量の劣化は発生しないと言える. 1700 サイクルは、静止軌道衛星の運用期間約 4 年半に相当する.

4. 結 論

本研究では、超小型人工衛星用蓄熱材料としてトランス-1,4-ポリブタジエン (TPBD) に注目し、蓄熱量と放熱量を DSC によって測定した。さらに、同一サンプルに対してラマン分光測定を用いて分子構造の測定を行った。また、熱サイクル試験を行い、繰り返し使用における TPBD の蓄熱と放熱時の温度履歴を取得した。以上より、下記の結論が得られた。

1. TPBD の分子構造の変化と蓄熱量の関係

ラマン分光法と DSC の測定結果を比較した結果、TPBD に含まれる-CH₂内の C-H 結合の自動酸化に起因した変化が蓄熱量の劣化に影響を与えることが明らかとなった。

2. 連続使用の中での TPBD の蓄熱性能の変化

静止軌道衛星の約4年半の運用期間に相当する1700サイクルの熱サイクル試験を行った。熱サイクル試験で測定された温度履歴から、熱サイクル試験中の TPBD の蓄熱量と放熱量を算出した。100 サイクルごとに蓄熱量と放熱量を算出した結果、蓄熱量は60 J/g から90 J/g の間に、放熱量は-65 J/g から-100 J/g の間になることが分った。サイクルごとに蓄熱量と放熱量を比較した結果、両者に減少の傾向は確認できなかった。

[謝辞]

本研究は、総合科学技術会議により制度設計された最先端研究開発支援プログラムにより、日本学術振興会を通じて助成されたものです。北海道大学オープンファシリティの顕微ラマンマイクロスコープシステムを使用しました。記して、謝意を示します。

NOMENCLATURE

A	: Heat-transfer area, m ²
C_{Al}	: Specific heat of aluminum, J/gK
C_{HST}	: Specific heat of Trans-1,4-Polybutadiene, J/gK
C_{pt}	: Specific heat of Platinum resistance thermometer, J/gK
d	: Width of heat storage device and reference, m
dT	: The amount of change in temperature, K
dU	: Internal energy, J
L	: Latent heat of Cristal transition, J
m_{Al}	: Mass of aluminum tape, g
m_{HST}	: Mass of test pieces, g
m_{pt}	: Mass of Platinum resistance thermometer, g

Pr	: Prandtl number of air
Q_{cv}	: Amount of heat transferred by convection, J
Q_{in}	: Heat input, J
Q_{inrd}	: Heat input by radiation, J
Q_{out}	: Heat dissipation, J
Q_{outrd}	: Heat dissipation by radiation, J
t	: Sampling period, sec
T	: Temperature, K
Tf	: Chamber temperature, K
V_f	: Flow rate in the chamber, m/sec
α	: Heat transfer coefficient, W/m ² K
ϵ_{Al}	: Hemispherical emissivity of aluminum
κ	: Thermal conductivity of air, W/mK
ν	: Kinetic viscosity of air, m ² /sec
σ	: Stefan-Boltzmann constant, W m ⁻² K ⁻⁴
Subscripts	
1	: Heat Storage Device
2	: Reference

参考文献

- [1] L. Bledjian, D. V. Hale, M. J. Hoover, M. J. O'Neill; "Spacecraft Thermal Control Handbook", ed. D. G. Gilmore, Vol. 1 (2002) 373-403, The Aerospace Press, El Segundo.
- [2] T. Totani, T. Kuni, T. Satoh, M. Wakita, H. Nagata; "On-orbit Test of Heat Storage Materials with Crystal Transformation", 45th International Conference on Environmental Systems, (2015) ICES-2015-085, Bellevue, Washington.
- [3] 日本ゴム協会誌編集委員会; 「ゴムの劣化を理解して防止する (その1)」, 日本ゴム協会誌, **77** (2004) 109-115.
- [4] 北野博巳, 功刀滋, 宮本真敏, 前田寧, 伊藤研策, 福田光完; 「高分子の化学」 (2008), 三共出版株式会社, 東京.
- [5] 宇部興産株式会社; 「トランス-1,4-ポリブタジエン組成物および蓄熱材料」 (2000), 特開 2000-230103.
- [6] 宇部興産株式会社; 「トランス-1,4-ポリブタジエンの分子量調節法」 (2004), 特開 2004-346307.
- [7] T. Totani, T. Kuni, T. Satoh, M. Wakita, H. Nagata; "Heat Storage Material with Crystal Transformation for Micro- and Nano-satellites", 44th International Conference on Environmental Systems, (2014) 282-289, Tuscon, Arizona.
- [8] 西岡利勝, 錦田晃一, 寺前紀夫; 「顕微赤外・顕微ラマン分光法の基礎と応用」, (2008) 12-15, 技術情報協会, 東京.
- [9] 萩三二, 村上俊太郎; 「新版 熱伝達の基礎と演習」, (1975) 73, 東海大学出版会, 秦野.

[Received Mar. 26, 2015, Accepted Oct. 2, 2015]