热探针法测量LDPE粉末有效热导率的研究

司证威1,王陈奇1,莫汶蓉1,魏 炭2

¹西南科技大学数理学院,四川 绵阳 ²西南科技大学学生工作处,四川 绵阳

收稿日期: 2025年4月20日; 录用日期: 2025年5月20日; 发布日期: 2025年5月28日

摘要

本文基于热探针法,通过设计新的测量仪器和算法,研究了粒径为(500 µm,800 µm)和(800 µm,1000 µm)的低密度聚乙烯(LDPE)粉末体积分数与导热系数的关系,并与各种理论预测进行了对比。实验表明, 在不同体积分数下的LDPE粉末的热导率位于Bruggeman模型与Maxwell-Eucken模型之间,并通过线性 拟合对体积分数在(0.35,0.58)的LDPE粉末的有效热导率进行了拟合。

关键词

热探针法,LDPE粉末,有效热导率,粒径,体积分数

Research on the Measurement of the Effective Thermal Conductivity of LDPE Powder by the Hot Needle Probe Method

Zhengwei Si¹, Chenqi Wang¹, Wenrong Mo¹, Lan Wei²

¹School of Mathematics and Physics, Southwest University of Science and Technology, Mianyang Sichuan ²Student Affairs Office, Southwest University of Science and Technology, Mianyang Sichuan

Received: Apr. 20th, 2025; accepted: May 20th, 2025; published: May 28th, 2025

Abstract

This study investigates the relationship between volume fraction and thermal conductivity of lowdensity polyethylene (LDPE) powders with particle size ranges of ($500 \sim 800$) µm and ($800 \sim 1000$) µm using an improved thermal probe methodology. A novel measurement apparatus and corresponding algorithm were developed to enhance measurement accuracy. Experimental results demonstrate that the effective thermal conductivity of LDPE powders at different volume fractions falls within the bounds predicted by the Bruggeman model and Maxwell-Eucken model. Specifically, for powders with volume fractions in the range of [0.35, 0.59], a linear regression model was established to characterize the effective thermal conductivity, showing good agreement with experimental data.

Keywords

Hot-Probe Method, LDPE Powder, Effective Thermal Conductivity, Particle Size, Volume Fraction

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc. This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0). http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/

1. 引言

热导率(Thermal conductivity)是衡量材料传递热量能力的重要物理参数之一,定义为单位时间内,通过材料单位面积传递的热量。对于塑料材料而言,热导率的测量和控制在许多工业领域具有重要意义[1]。

塑料是一类导热性能较差的材料,热导率通常较低,在一些需要保温、隔热的场合得到了广泛应用 [2]。尽管塑料的热导率低,但不同种类的塑料材料的导热性能仍然存在较大差异。例如,热塑性塑料和 热固性塑料在分子结构和加工工艺上的差异使得它们的热导率表现有所不同[3]。此外,现有的研究多注 重填料对塑料热导率的影响[4]-[7],而对粉末状的塑料材料的热导率研究甚少。本研究通过瞬态热探针 法,设计了新的测量系统,并探究了低密度聚乙烯(LDPE)粉末在粒径范围为(500~800 μm)和(800~1000 μm) 两种情况下以及不同体积分数(35%~58%)下的热导率演变规律。

2. 测量方法

2.1. 热探针法原理

热探针法是一种基于瞬态线热源原理的实用测量技术,通过精密设计的微型加热探针实现材料导热 系数的快速测定[8]。该方法的核心在于将通电加热的探针视为理想线热源,当施加恒定功率后,探针温 度随时间的变化规律直接反映了材料的热传导特性。在测试过程中,探针产生的热量通过纯热传导方式 向材料内部扩散,这一初始阶段的热传递过程排除了对流等干扰因素的影响,使得通过解析温度-时间 响应曲线能够准确反演出材料的导热系数,该方法已应用于多种材料热导率的测量[9]-[12]。

理想的数学模型是基于热丝是无限细和连续线源的假设。它在有限时间内以恒定的加热功率产生热脉冲,并在初始处于平衡状态的无限均匀介质中产生柱状同轴等温线。从热产生开始足够长的时间内,瞬态温度可以用式1表示[13]:

$$T(r,t) = \frac{Q}{4\pi\lambda} \left[\ln\left(\frac{4\alpha \cdot t}{r^2}\right) + \frac{r^2}{4\alpha t} - \frac{1}{4} \left(\frac{r^2}{4\alpha t}\right) - \dots - \gamma \right]$$
(1)

对于式1,当测量时间足够长,满足式2时,式1中的高阶项可忽略。

$$\frac{r^2}{4\alpha t} \ll 1 \tag{2}$$

此时式1可简化为

$$T(r,t) = \frac{Q}{4\pi\lambda} \left[\ln\left(\frac{4\alpha \cdot t}{r^2}\right) - \gamma \right]$$
(3)

变换得

$$T(r,t) = \frac{Q}{4\pi\lambda} \left[\ln t + \ln\left(\frac{4\alpha}{r^2}\right) - \gamma \right]$$
(4)

如果在式 2 所表示的有效时间范围内,在 t₁时刻与 t₂时刻之间测量温度,可得温升 $\Delta T = T_2 - T_1$,温 升 ΔT 可用式 5 表示:

$$\Delta T = T(t_2) - T(t_1) = \frac{Q}{4\pi\lambda} \ln\left(\frac{t_2}{t_1}\right)$$
(5)

将式5变换得

$$\lambda = \frac{Q}{4\pi k}, k = \frac{\left[T(t_2) - T(t_1)\right]}{\ln(t_2) - \ln(t_1)}$$
(6)

式中Q为线热源的径向热密度,若使用加热丝作为线热源,可得

$$\lambda = \frac{I^2 R}{4\pi k l} \tag{7}$$

式 7 即为根据实验数据测量热导率的计算公式,其中 λ 为热导率, I 为加热电流, R 为加热丝电阻, l 为热探针长度, k 为拟合线的斜率。

在测量时间较短时,式(1)中高阶项不可忽略;当测试时间过长时,热探针产生的热流会传递到试样 边缘而与外界发生热交换,两者均导致Δ*T*-*lnt*曲线的线性变差。因此需要选取有效测量时间内的数据进 行计算。

2.2. 测量装置

2.2.1. 热探针

热探针首先要满足线热源要求,即热探针的长度和直径之比应尽可能大。当热探针长径比大于 30 时, 轴向传热导致的热物性测量误差小于 0.12% [14];同时,热探针需要有一定的强度和足够的空间来放置 加热丝和温度传感器。综合考虑后,本文使用的热针结构如图 1 所示,热探针使用外径 1.5 mm,内径 1.3 mm 的不锈钢管,以增加热针的硬度和耐久度。不锈钢管长度为 12 厘米,长径比为 80,因此可忽略轴向 传热导致的误差。加热丝电阻不宜过大也不宜过小,电阻过大,则加热电阻丝需要较大的电压,电阻过 小,则需要较大的电流,都会增加电路设计的难度,综合考虑,选用 10~20 欧姆的电阻较为合适。实际 使用直径 0.2 mm 的漆包铜丝作为加热丝,对折塞入不锈钢管内,从一端引出。加热丝电阻经万用表测量 为 15.50 欧姆。温度传感器选择 K 型热电偶,将热电偶一并塞入不锈钢管内,热电偶的测温点位于热探 针的中心,加热丝和热电偶从热探针顶部引出。在热探针顶部与底端使用了环氧树脂密封,一是为了防 止导热硅脂泄露,二是环氧树脂导热系数较低,可以减小轴向热流。

2.2.2. 测量电路

搭建了用于加热热探针和测量热电偶温度的电路,结构框图如图 2 所示,微处理器模块负责控制继电器的通断来控制加热,加热模块提供 0~0.500 A 范围可调的加热电流,加热电流通过数显电流表显示。 加热同时通过温度采集模块采集热电偶反馈的温度,最终时间-温度信息传输到上位机参与运算。



Figure 1. Schematic diagram of the probe structure: (1) K-type thermocouple; (2) stainless steel casing; (3) heating wire; (4) thermal conductive silicone grease; (5) epoxy resin 图 1. 探针结构示意图: (1) K 型热电偶; (2) 不锈钢外壳; (3) 加热丝; (4) 导热硅脂; (5) 环氧树脂



Figure 2. Block diagram of the measuring circuit 图 2. 测量电路结构框图

2.3. 测量数据线性区的判断

根据 2.1 节的描述,由于接触热阻以及热针的非理想性,在测量初期 T-Int 呈现曲线特性,在测量后期,由于待测材料并非无限大,也会使得 T-Int 数据偏离直线范围。因此,为了保证测量结果的精度,测量初期以及后期的数据并不能参与运算,而如何选择参与计算的数据则至关重要。

图 3 为一组测量 LDPE 粉末时的数据,在对数坐标下,可以看出测量曲线斜率逐渐增大趋于定值,即进入线性区阶段,传统数据处理方法是选取线性区的一段数据进行最小二乘法拟合,得到斜率 K,进而计算出导热系数。然而这种方法并不能明确指出具体的线性区间,从而容易使用线性区外的数据参与运算,进而引起误差。

针对温度 - 时间序列数据[T,t]的微分参数计算需求,提出一种基于滑动窗口的线性拟合算法,用于获取温度关于对数时间坐标的导数 k 。该方法通过局部线性回归实现噪声抑制与计算效率的平衡,具体实现过程如下:

1. 原始数据采集阶段,微处理器以固定采样间隔($\Delta t = 0.2 \text{ s}$)获取离散温度序列[T_{i},t_{i}],并通过坐标变 换生成对数时间序列 $\ln t_{i} = \ln(t_{i})$ 。窗口参数定义包含窗口宽度 W 与最小有效点数 N_{min} (默认 $N_{min} = 10$),其

中 W 的选取需满足奈奎斯特准则,即窗口内至少包含两个完整周期的高频噪声分量。 2. 在有效窗口内,采用最小二乘法对(*T_i*,ln*t_i*)进行一阶多项式拟合,其斜率计算式为:

$$k_{i} = \frac{\sum_{j=1}^{m} \left(\ln t_{j} - \overline{x} \right) \left(T_{j} - \overline{y} \right)}{\sum_{i=1}^{m} \left(\ln t_{j} - \overline{x} \right)^{2}}$$
(8)

其中 $\bar{x} = \frac{1}{m} \sum \ln t_j, \bar{y} = \frac{1}{m} \sum T_j, m$ 为窗口内有效点数。图 4 为以 0.5 为区间宽度进行扫描的结果:



Figure 3. Measurement result of thermal conductivity of LDPE powder: (a) with t as the horizontal coordinate; (b) with lnt as the horizontal coordinate

图 3. LDPE 粉末测量结果图: (a) 以 t 为横坐标; (b) 以 lnt 为横坐标



Figure 4. Measurement result scanned with an interval width of 0.5 图 4. 以 0.5 为区间宽度进行扫描的结果图

从图中可看到斜率逐渐增大,在横轴为3至3.7左右斜率稳定,再之后斜率开始下降,因此应该选择 *lnt* = [3,3.7]之间的数据参与计算。通过此算法可以轻松判断线性区的具体区间,从而提高测量精度。

2.4. 测量装置的标定

为了确保测量结果的可靠性, 仪器校准是不可或缺的步骤。校准不仅可以提高测量精度, 还能为后 续实验提供可靠的参考依据。

一种简单而有效的校准方法是通过比较已知热导率材料与未知材料在相同条件下的测量结果来实现 [15]。具体来说,该方法首先选择一种具有稳定热导率特性的参考材料,在相同的实验条件下进行测量。 然后,使用同一套设备对未知材料进行测试,并记录其热导率值。根据理论推导,已知材料与未知材料 测得的热导率比值应当等于它们各自真实热导率的比值。这一比例关系可以通过引入一个参数——仪器 常数 a,即测量值与实际值之间的比例因子来表示。

在本研究中,甘油被选作参考材料,因其在较宽温度范围内表现出相对稳定的热导率特性,研究表明,在 283 K~318 K 温度范围内,甘油的热导率为 0.283 W/(m·K) [16]。此外,甘油还具有良好的化学稳定性,不易受环境因素影响,这进一步保证了其作为参考材料的可靠性。

$$\frac{k_{\text{True}}^{\text{glycerin}}}{k_{\text{Apparent}}^{\text{glycerin}}} = \frac{k_{\text{True}}^{\text{LDPE}}}{k_{\text{Apparent}}^{\text{LDPE}}} = a \tag{9}$$

为了验证仪器的准确性并计算出仪器常数 a,在 296 K 温度下分别使用了两种不同的加热电流强度 (0.100 A 和 0.200 A)对甘油进行了测量。根据 2.3 节的算法确定了线性区间,测量结果如图 5 所示。



Figure 5. Measurement results of the thermal conductivity of glycerol at different currents 图 5. 不同电流下甘油热导率的测量结果图

根据式 7,并将值代入后,可计算得在 0.100 A 加热电流下,甘油的测量热导率为 0.2904 W/(m·K), 而在 0.200 A 加热电流下,测量值为 0.2861 W/(m·K)。将两个电流条件下的测量结果取平均值,得到 0.28825 W/(m·K)作为甘油热导率的测量值。可根据式(9)计算出仪器常数 a 为 0.982。这意味着,当使用这套设备 测量其他材料时,初步测量的热导率数值需要乘以 0.982。

3. 样品制作

实验采用密度法,通过测定试样的堆积密度 ρ_n 和表观密度 ρ_g 计算得出体积分数n,其计算公式为

$$n = \frac{\rho_n}{\rho_g} \tag{10}$$

实验使用的容器为内径 13.5 cm,高 18 cm 的物料桶,LDPE 粉末材料来源于东莞锦恒塑料有限公司,材料的表观密度由厂家给出,密度为 0.920 g/cm³,堆积密度通过实验得到。

为了测量堆积密度,首先将粉末放入质量为*m*1的物料桶中,直至与顶部刻线平齐,记录下此时的总质量*m*2,则可计算堆积密度为

$$\rho_n = \frac{m_2 - m_1}{V_h} \tag{11}$$

式中: *m*₁为空物料桶质量, *kg*; m₂为试样与物料 桶总质量, *kg*; *V_h*为物料桶容积, m³。不同孔隙率的 多孔材料可通过施加不同的压力来改变堆积密度制备。为保证试样分布均匀,采用匀速正向与反向加载 的方式制备不同体积分数的试样。

在每次测量前,将制备好的不同体积分数的样品放入烘干箱烘干,以排除样品湿度对实验的影响。

4. 测量结果

对粒径为(500 μm, 800 μm]和(800 μm, 1000 μm]的低密度聚乙烯粉末在不同体积分数下进行了测量, 测量结果如图 6 所示:



Figure 6. Measurement results of the thermal conductivity of LDPE powder with different particle sizes and volume fractions **图 6.** 不同粒径和体积分数的 LDPE 粉末热导率的测量结果图

从图中可以看出,随着低密度聚乙烯体积分数的增加,整体的导热系数逐渐增加,这是因为体积分数的增加导致空气所占比重降低,而空气的导热系数远小于低密度聚乙烯,使得整体导热系数增加。另一方面,体积分数的增加使得低密度聚乙烯颗粒与颗粒之间的接触增加,固体与固体间传热这种传热方式增加,使得整体导热系数增大。

同时,粒径更小的粉末可以达到更大的体积分数,两种粉末在体积分数为0.41 至0.45 时存在交集, 且在交集区间内热导率没有明显分层。

将实验测量结果与串并联理论模型[17] [18]、Maxwell-Eucken [19]模型以及 Bruggeman [20]模型进行

了比较,如图7所示:



Figure 7. Comparison of measured data with theoretical model 图 7. 测量数据与理论模型对比图

从图中可以看出,实验测量值位于 Bruggeman 模型与 Maxwell-Eucken 模型之间,这表明材料的微观 结构既非完全分散,即 Maxwell-Eucken 假设的孤立颗粒,也非完全渗透,即 Bruggeman 假设的两相连 续,而是处于一种过渡状态:部分区域形成渗透网络,部分区域仍以分散相存在。同时,实验值高于串 联模型(完全分层热阻)但低于并联模型(理想协同导热),说明材料内部存在混合传热路径——既有串联式 的受限热流,也有并联式的协同导热,但因界面热阻或非均匀分布,实际导热性能未能达到单一模型的 理想极限。这种中间位置反映了实际复合材料中多尺度结构复杂性对传热机制的共同作用。

为了简化复杂的传导机制,使用了线性方程对测量数据进行拟合,得到的结果如图8所示:



Figure 8. Linear fitting chart of experimental data 图 8. 实验数据的线性拟合图

拟合方程为式 12

$$\lambda_{\rm eff} = 0.192n - 0.013 \tag{12}$$

5. 结论

本文使用基于热探针法的仪器对不同粒径以及不同体积分数下的低密度聚乙烯粉末(LDPE)的有效热导率进行了测量,仪器通过测量甘油并引入仪器常数进行了校准,并通过算法对测量数据进行了分析,以选出线性阶段的数据参与运算。对 LDPE 粉末的实验测量表明,LDPE 粉末有效热导率随着体积分数的增加而增加,且粒径更小的粉末可以达到更大的体积分数,从而具有更大的有效热导率,粒径为(500 μ m,800 μ m]和(800 μ m,1000 μ m]的两种粉末在体积分数为 0.41 至 0.45 时存在交集,但有效热导率并无明显分层。两种粉末在体积分数为 0.32 至 0.59 时的有效热导率可以通过拟合方程 $\lambda_{eff} = 0.192n - 0.013$ 表示, λ_{eff} 为有效热导率,n为体积分数。

基金项目

2022 年度西南科技大学智慧教育研究中心项目(22ZHJYYB05)。

参考文献

- [1] 芮绍辉,余波.新型建筑保温隔热材料的研究及应用进展[J]. 合成材料老化与应用, 2025, 54(1): 86-89.
- [2] Breitkopf, C. (2024) Theoretical Characterization of Thermal Conductivities for Polymers—A Review. *Thermo*, **4**, 31-47. <u>https://doi.org/10.3390/thermo4010004</u>
- [3] Wang, J., Hu, L., Li, W., Ouyang, Y. and Bai, L. (2022) Development and Perspectives of Thermal Conductive Polymer Composites. *Nanomaterials*, 12, Article 3574. <u>https://doi.org/10.3390/nano12203574</u>
- [4] Ouyang, Y., Bai, L., Tian, H., Li, X. and Yuan, F. (2022) Recent Progress of Thermal Conductive Ploymer Composites: Al₂O₃ Fillers, Properties and Applications. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 152, Article 106685. <u>https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2021.106685</u>
- [5] 闫心雨. 八氨丙基 POSS 改性纳米填料/环氧树脂复合材料的制备及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京化 工大学, 2024.
- [6] 李云强. 高导热超高分子量聚乙烯免拔管材料的制备及其性能研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国矿业大学, 2024.
- [7] 侯红伟. 基于 Al2O3 改性的导热环氧树脂复合材料的制备与性能研究[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江理工大 学, 2023.
- [8] 牛凯,晋华,张永波,等. 热探针测定装置参数实验研究[J]. 中国测试, 2016, 42(6): 29-32.
- [9] Zhang, H., Zhao, G., Ye, H., Ge, X. and Cheng, S. (2005) An Improved Hot Probe for Measuring Thermal Conductivity of Liquids. *Measurement Science and Technology*, **16**, 1430-1435. <u>https://doi.org/10.1088/0957-0233/16/7/004</u>
- [10] Chudzik, S., Grys, S. and Minkina, W. (2009). The Application of the Artificial Neural Network and Hot Probe Method in Thermal Parameters Determination of Heat Insulation Materials Part 1—Thermal Model Consideration. 2009 IEEE International Conference on Industrial Technology, Churchill, 10-13 February 2009, 1-6. https://doi.org/10.1109/icit.2009.4939511
- [11] Pilkington, B., Goodhew, S. and de Wilde, P. (2010) In Situ Thermal Conductivity Measurements of Building Materials with a Thermal Probe. Journal of Testing and Evaluation, 38, 339-346. <u>https://doi.org/10.1520/jte102636</u>
- [12] Szymczak-Graczyk, A., Gajewska, G., Laks, I. and Kostrzewski, W. (2022) Influence of Variable Moisture Conditions on the Value of the Thermal Conductivity of Selected Insulation Materials Used in Passive Buildings. *Energies*, 15, Article 2626. <u>https://doi.org/10.3390/en15072626</u>
- [13] Klemens, P. (2013) Thermal Conductivity 14. Springer.
- Blackwell, J.H. (1956) The Axial-Flow Error in the Thermal-Conductivity Probe. Canadian Journal of Physics, 34, 412-417. <u>https://doi.org/10.1139/p56-048</u>
- [15] Witharamage, C.S., Maddumage, M.M.B.S. and Weragoda, V.S.C. (2018) Determination of Thermal Conductivity of LDPE Using Dual Hot Wire Probe Method. 2018 *Moratuwa Engineering Research Conference (MERCon)*, Moratuwa, 30 May-1 June 2018, 259-263. <u>https://doi.org/10.1109/mercon.2018.8421899</u>
- [16] Bioucas, F.E.B., Koller, T.M. and Fröba, A.P. (2024) Thermal Conductivity of Glycerol at Atmospheric Pressure

between 268 K and 363 K by Using a Steady-State Parallel-Plate Instrument. *International Journal of Thermophysics*, **45**, Article No. 52. <u>https://doi.org/10.1007/s10765-024-03347-x</u>

- [17] Woodside, W. and Messmer, J.H. (1961) Thermal Conductivity of Porous Media. I. Unconsolidated Sands. *Journal of Applied Physics*, 32, 1688-1699. <u>https://doi.org/10.1063/1.1728419</u>
- [18] Godbee, H.W. and Ziegler, W.T. (1966) Thermal Conductivities of MgO, Al₂O₃, and ZrO₂ Powders to 850°C. II. Theoretical. *Journal of Applied Physics*, 37, 56-65. <u>https://doi.org/10.1063/1.1707891</u>
- [19] Qiu, L., Du, Y., Bai, Y., Feng, Y., Zhang, X., Wu, J., et al. (2021) Experimental Characterization and Model Verification of Thermal Conductivity from Mesoporous to Macroporous SiOC Ceramics. *Journal of Thermal Science*, 30, 465-476. <u>https://doi.org/10.1007/s11630-021-1422-7</u>
- [20] Ordonez-Miranda, J., Ezzahri, Y., Joulain, K., Drevillon, J. and Alvarado-Gil, J.J. (2018) Modeling of the Electrical Conductivity, Thermal Conductivity, and Specific Heat Capacity of VO₂. *Physical Review B*, 98, Article 075144. <u>https://doi.org/10.1103/physrevb.98.075144</u>