

樹脂包装材料の遮光特性に関する研究

Study of Light-Shielding of Plastic Packaging Material

五井 克典*
Goi, Katsunori

倉本 雅子*
Kuramoto, Masako

A spool for a 35mm film cartridge, a cartridge for the Konica Film-In camera, is manufactured of polystyrene by injection molding. Carbon black was dispersed in these molded products within the range of 0.5-1.0wt% density to protect the film from light.

We measured the absorbance, which is equivalent to the light-shielding value, of several products in which different grades of carbon black was dispersed. On the basis of our hypothesis, we estimated the Mie extinction coefficient, K_{ext} , using the absorbance and the diameter of the carbon black aggregate. As a result, we recognized the correlation between K_{ext} and the diameter, which is consistent with the Mie theory. We found light-shielding ability depends not only on the density, but also on the diameter of the carbon black aggregate.

1 まえがき

35ミリフィルム用スプール、レンズ付きフィルム用カートリッジなどは、ポリスチレン樹脂（以降PSと表示）を射出成形して製造されているが、これらの成形品中には日光からフィルムを保護するために、遮光物質としてカーボンブラック（以降CBと表示）が含有されている。成形品の遮光性はCBの濃度に依存するだけでなく、CBの種類や、CBの樹脂中での分散状態にも依存する。我々は一次粒子径の異なるCBをPS中に均一に分散させた系に対して吸光度を測定し、CBの凝集粒子径と遮光性との関係を明らかにした。その結果を報告する。

2 遮光性評価方法

遮光性の評価は次のようにして行った。すなわち、マスターバッチ（以降MBと表示；CB20wt%含有の着色剤）とPSを押出機で希釈、混練し、CB濃度0.5wt%の着色樹脂をつくる。その着色樹脂から厚さ0.055mmのフィルムを作成して、白色光（ハロゲンランプ）で光透過濃度（吸光度）を測定する。以上の評価を8種類のMBに関して行った。

遮光性の評価値であるが、我々はCBをPS中に分散させた系に関して、CB濃度1.0wt%以下でベールの法則が成り立つことを確認した。すなわち、この系の吸光度はCB濃度と光透過距離に比例する¹⁾。

$$A = \log(I_0/I) = k \cdot c \cdot l \quad (1)$$

A (-) ; 吸光度、 k (l/g cm) ; 吸光係数

I_0 (mW) ; 入射光量、 c (g/l) ; CB濃度

I (mW) ; 透過光量、 l (cm) ; 光透過距離

この式で吸光係数は光透過距離やCB濃度に依存しない

* 感材生産本部 生産技術センター

定数であり、粒子の遮光能力を表す。そこで、CBの遮光性評価値として吸光係数を用いることにした。

3 粒子径と遮光性の関係

初めに、測定値より計算された吸光係数とCBの一次粒子径（カタログ値）の関係を調べた。その結果、一次粒子径が小さい方が吸光係数が高くなる傾向が見られたものの、大きく外れるものも存在した。CBは樹脂中で一次粒子が数個～数百個集まってできる凝集状態で存在していることが知られており、我々はこの凝集粒子の径と遮光性の関係を調べるほうが適切であると考えた。そこで電子顕微鏡（TEM）写真の画像処理により凝集粒子径を測定し、凝集粒子径と吸光係数の関係を調べた。Fig.1に凝集粒子径の平均値と吸光係数の関係を示す。

Fig.1は、平均凝集粒子径が小さいほど吸光係数が高くなる傾向を表わしている。この結果は凝集粒子径と遮光性の間に相関があることを示していることから、この相関が粒子による光散乱・吸収に関する一般的な式²⁾、

$$k = \beta / K_{ext}(a) N(a) (\pi a^2 / 4) da \quad (2)$$

k (l/g cm) ; 吸光係数

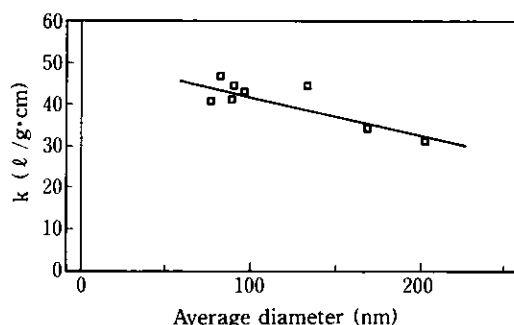


Fig.1 Absorption coefficient vs. Average diameter of the carbon black aggregates

- a ; 粒子径
- N (a) ; 粒径別粒子数(粒度分布)
- Kext ; Mie理論の減衰係数
- β ; 比例定数

により、定量的に表すことができるかどうかを確認する。ここで、粒度分布はTEM写真の画像処理により得られているので、(2)式がCBの凝集粒子に対して適用可能かどうか確認するためには、Mie理論の減衰係数Kext (a) を求める必要がある。

4 Kext(a)の推定

Mie理論の減衰係数Kextは、1個の粒子によって減衰される光の全量を意味する減衰断面積を、その粒子の幾何学的断面積 πr^2 で割った値である。Mieの理論によれば、Kextは媒質に対する粒子の複素屈折率(PS中のCB; 1.05-0.68i⁽³⁾⁽⁴⁾)と粒子径パラメーター($\pi a/\lambda$; aは粒子径、 λ は光の波長)の関数として表せる⁵⁾。我々はこの性質を利用して、フィルムの吸光度の測定値からのKextの推定を次のようなモデルを考えることにより行った。

1 (mm) × 1 (mm) × 厚さd (mm) の樹脂中に、同じ直径を持つ球形のCB凝集粒子が多数分散されている状態を考える。この時、凝集粒子径aのCBの樹脂中の個数Nは、

$$N = \frac{\text{凝集体全ての体積}}{\text{凝集体1個の体積}} = \frac{\text{PVC} \times d}{\frac{4\pi}{3} \left[\frac{a \times 10^{-6}}{2} \right]^3} \quad (3)$$

PVC ; 顔料容積濃度

ここでPVCは、球形粒子の粒子径aと粒子間距離Dとの関係式⁵⁾、

$$D = a \left(\sqrt[3]{\frac{C \cdot \text{PVC}}{\text{PVC}}} - 1 \right) \quad (4)$$

C · PVC (=0.74) ; 臨界顔料容積濃度

を使って求めることができる。画像処理により得られた平均凝集粒子径と平均凝集粒子間距離との関係をFig.2に示す。Fig.2より重量濃度0.5wt%のCBのPVCは 0.57×10^{-3} であった。

この時、樹脂中のCB粒子の投影断面積(遮光面積)の

和S (mm²) は、

$$S = (\text{凝集粒子1個の遮光面積}) \times N \\ = (0.34d/a) \times 10^4 \quad (5)$$

CBの凝集粒子を隙間なく、また重ならず2次元的に並べることが可能であると仮定し、樹脂中でCBがこの2次元構造の層を作っていると考えると、(5)式を樹脂の面積1 (mm²) で割った値sは厚さd (mm) のコンパウンド中のカーボン層の枚数になる。(Fig.3参照)

$$s = S (\text{mm}^2) / 1 (\text{mm}^2) \\ = \text{カーボン層の枚数} \quad (6)$$

(6)式を使ってd=0.055 (mm) の時の各サンプルの平均凝集粒子径に対するカーボン層の枚数を計算し、実測された吸光度を層の枚数で割ってカーボン層1枚当たりの吸光度を求める時、減衰係数Kextの定義から1枚当たりの吸光度はKextに比例すると考えられる。すなわち、

$$1 \text{枚当たりの吸光度} = (\text{吸光度の実測値}) / s \\ = \gamma Kext (a) \quad (7)$$

γ ; 定数

このようにして、各サンプルの平均凝集粒子径aに対する $\gamma Kext$ を求めることができる。しかし、(2)式を計算するためには任意のaに対する $\gamma Kext$ が必要であることから、分光光度計を用いて3つの λ (400nm, 633nm, 800nm) で吸光度を測定して、 $\gamma Kext$ vs. α を調べた。その結果をFig.4に示す。

$\gamma Kext$ は粒子径パラメーター α でよく整理され、粒子径、波長によらず一本の曲線上に集まっている。この結果は

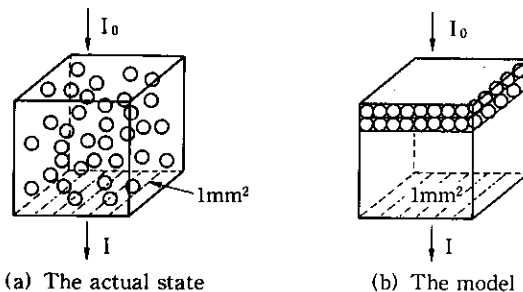


Fig.3 Dispersed carbon black particles in polymer

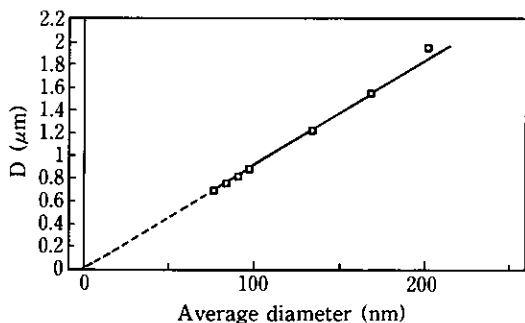


Fig.2 Average distance between each aggregate, D vs. Average diameter of the carbon black aggregates

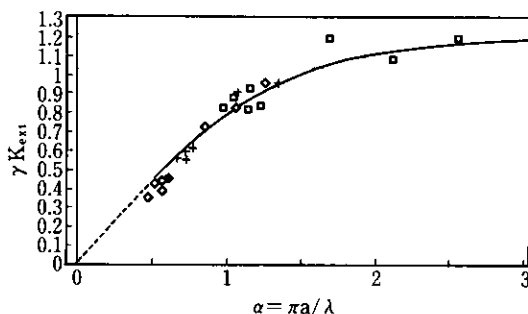


Fig.4 Mie extinction coefficient vs. size parameter (Wavelength λ ; \square : 400nm, $+$: 633nm, \diamond : 800nm)

複素屈折率 $1.29-0.65i$ の場合のMieの理論による解析解⁵⁾と傾向的に一致していることから、CBの凝集粒子に対してMieの理論が適用可能であることが予想される。Fig.4を使って例えば $\lambda=800\text{nm}$ に対する γK_{ext} を求め、(2)式を計算し、測定値と比較した結果をFig.5に示した。

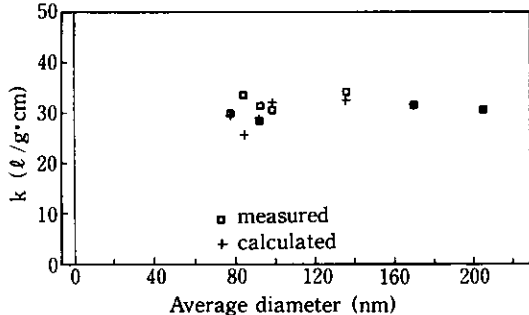


Fig.5 The comparison of measured and calculated absorption coefficient. (Wavelength $\lambda=800\text{nm}$)

Fig.5において、粒度分布からの計算値は、定数 γ 、 β が未知であることから、平均凝集粒子径 203nm のサンプルの計算値が測定値と一致するように γ 、 β を決めて、このサンプルを基準とした相対値として求めた。測定値と計算値の傾向はほぼ一致していることから、CB凝集粒子の粒子径分布と吸光係数の間に(2)式が成り立つと考えられる。以上の結果から、凝集粒子の粒子径分布により遮光性が決定することが判った。

5 吸光係数の波長依存性

Fig.4は吸光係数が波長に依存することを示唆している。測定光の波長を 400nm 、 633nm 、 800nm と変化させた時の吸光係数を調べた結果をFig.6に示す。

Fig.6は、凝集粒子径が小さい程、長波長の吸収に比べて短波長の吸収が大きくなることを示している。白色光で他のMBに比べて高い吸光係数を示すものでも、 $633, 800$

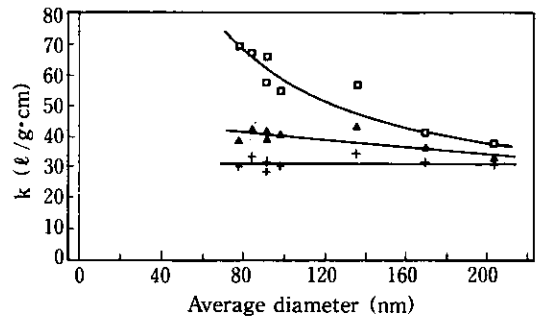


Fig.6 Absorption coefficient vs. Average diameter of the carbon black aggregates. (Wavelength λ ; \square : 400nm , \triangle : 633nm , $+$: 800nm)

nm の光で測定すれば優位な差は見られない可能性もある。日中光の分光分布とフィルムの分光感度分布を考慮した結果、CBの遮光性を評価するためには、フィルムの赤感光層のピークとなる波長に近い波長の光で測定することが望ましいと考えられる。

6 むすび

カーボンブラックの物性に関し、どのような物性であれば良い遮光性が得られるのかを評価・考察した。その結果、樹脂中でのカーボンブラックの凝集粒子径が遮光性に大きく影響することがわかり、またその相関を定量的に把握することができた。

また、この系の遮光性評価には、フィルムの赤感光層のピークとなる波長に近い波長の光を用いて吸光係数を測定することが最も好ましいことが判った。

●参考文献

- 1) 日本色彩学会編：色彩科学ハンドブック, 1226(1980)
- 2) 粉体工学会編：粉体工学便覧, 294(1988)
- 3) J.JANZEN: Appl. Opt., 19, 2977(1980)
- 4) 色材協会誌編：色材工学ハンドブック, 16(1967)
- 5) 川端, 旭：色材協会誌, 47, 224(1974)