

球晶構造を有する半結晶性高分子固体の光透過性

(山形大・工) 谷口貴志、(三井化学) 小林直樹、(名古屋大) 土井正男

[諸言] ポリエチレンを始め、球晶構造を材料内部に有する高分子材料は、その球晶サイズや充填構造等によって透明であったり、濁ったりする。この現象は透明性を要求される包装材料などの用途に高分子材料を適用する場合に大きな障害となるが、現在のところ材料内部の球晶充填構造と透明性を関連づけた正確な予測はなされていない。本研究では Avrami の式を再現する三次元球晶成長シミュレーションを行ない、得られた球晶構造から材料バルクの濁り度を計算する。さらに、得られた濁り度からヘイズを見積り、実測値と比較を行なった[1]。

[計算手法] 材料内部に入射光の波長程度の空間的に不均一な構造をもつ物質(半結晶性高分子固体(例えば、ポリエチレン))を考える。内部構造の不均一のために生ずる誘電率場の空間的不均一性は系の光学的性質に著しい影響を及ぼす。例えば高分子固体の場合、構造の不均一は固体相形成時における核形成様式に由来し、その様式に応じて球晶の空間分布とサイズ分布の統計的性質が決まる。また球晶内部は結晶部と非晶部からなる。このような物質に材料外部から電磁波が進行して行く時、(A) 表面による反射、固体側から空气中へ出るときの表面による反射、(B) 固体内部での電磁波の (a) 散乱損失 (b) 吸収損失の現象が起こる。材料内部を距離 L だけ進んだときの電磁波の強度は、

$$I(L) = I(0) \exp(-\tau L) \quad (1)$$

の Lambert の式により現象論的に表現される。この式(1)の τ のことを濁り度 (Turbidity) とよぶ。この濁り度と内部の構造との関係が分かれば、材料の透明性が予測できることになる。ポリエチレン材料では可視光に対する吸収損失は非常に小さく考えなくてよい。材料の濁りは材料表面の粗さに大きく起因する事が知られているが、その表面粗さの要因の多くは加工プロセスにおけ

る表面生成の問題であり、材料固有の物性として捉えることは難しい。そこで、ここでは材料表面における反射、散乱には触れず、内部の構造に基づく散乱損失に由来する透明性についてのみ論ずる。

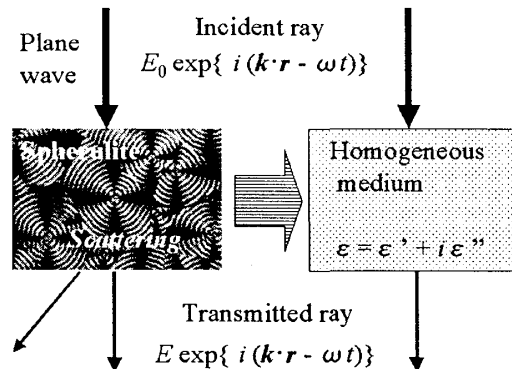


図1: 左: 内部が多数の球晶で充たされている物体に平面波が進行し散乱される様子。右: 左図と等価な減衰を示す有効誘電率 $\bar{\epsilon}$ の物質

図1(左)のように球晶で占められた材料に波数 $\mathbf{k}$ の平面波が材料中を散乱されながら進行していく過程を考えよう。この系を進行して行く光の強度の減衰を計算するために、この散乱問題を図1(左)の系での散乱と等価な散乱を与える一様媒質の系 図1(右)の有効複素誘電率 $\bar{\epsilon}_{\alpha\beta} = \bar{\epsilon}'_{\alpha\beta} + i\bar{\epsilon}''_{\alpha\beta}$ を求める問題として捉え直すことを考える。計算の詳細は省くが摂動計算からマクロな有効誘電率 $\bar{\epsilon}_{\alpha\beta} = \bar{\epsilon}_{i\alpha\beta} + \bar{\epsilon}_{f\alpha\beta}$ に対する表式[2]

$$\bar{\epsilon}_{i\alpha\beta} = \frac{1}{V} \int \langle \epsilon(\mathbf{r}) \rangle \quad (2)$$

$$\bar{\epsilon}_{f\alpha\beta} = \int \frac{d^d \mathbf{q}}{(2\pi)^d} G_{\mu\nu}(\mathbf{q}, \omega = \frac{ck}{\sqrt{\epsilon_0}}) T_{\alpha\mu, \nu\beta}(\mathbf{k} - \mathbf{q}) \quad (3)$$

と書ける。ここで $G_{\mu\nu}(\mathbf{q}, \omega)$ 、誘電率テンソルの相関関数のフーリエ変換 $T_{\alpha\mu, \nu\beta}(\mathbf{q})$ は

$$G_{\mu\nu}(\mathbf{q}, \omega = \frac{ck}{\sqrt{\epsilon_0}}) = -\frac{q_\mu q_\nu - k^2 \delta_{\mu\nu}}{q^2 - (k + i0)^2} \quad (4)$$

$$T_{\alpha\mu, \nu\beta}(\mathbf{q}) = \frac{1}{V} \cdot \frac{1}{\epsilon_0} \langle \delta \epsilon_{\alpha\mu}(\mathbf{q}) \delta \epsilon_{\nu\beta}(-\mathbf{q}) \rangle \quad (5)$$

で定義される。 $\bar{\epsilon}_{i\alpha\beta}$ は実数であり固有複屈折に対応する。一方、 $\bar{\epsilon}_{f\alpha\beta}$ は複素数であり、そ

の実部は形状複屈折に、虚部は形状二色性に対応する。これから濁り度 (Turbidity) τ は、

$$\tau \simeq \frac{k}{2\epsilon^o} (\delta_{\alpha\beta} - \hat{k}_\alpha \hat{k}_\beta) \text{Im}[\bar{\epsilon}_{\alpha\beta}] \quad (6)$$

で与えられる。ここで、 $\hat{k} \equiv \mathbf{k}/|\mathbf{k}|$ 、 ϵ^o は系の平均の誘電率である。式(6)に用いる球晶構造は、核生成シミュレーションによって求め、各球晶内の任意の位置での誘電率テンソルは、球晶に対して知られている実験事実からその位置での結晶軸を推算し求めた。

[計算結果] 計算に用いた球晶構造は不均一核生成 (時刻 $t = 0$ で全て発生) により得たものである。システムサイズは 128^3 とし、1 辺の長さを $4\mu\text{m}$ とした。発生させた核の数はそれぞれ 300, 500, 1000, 3000, 5000, 10000, 30000 個とし、この数によって平均球晶直径を制御した。得られた平均球晶直径 d はそれぞれ 0.741, 0.625, 0.496, 0.344, 0.290, 0.230, $0.160\mu\text{m}$ であった。球晶内のラメラの振れ周期はこの球晶サイズでは実験的に観測されないが、一般的な単独球晶の値である $4\mu\text{m}$ とした。濁度を計算する入射光波長の範囲は $0.2\text{--}0.9\mu\text{m}$ とし、可視光領域の波長の範囲を $0.4\text{--}0.7\mu\text{m}$ とした。入射光強度は全ての波長で等しいと仮定した。

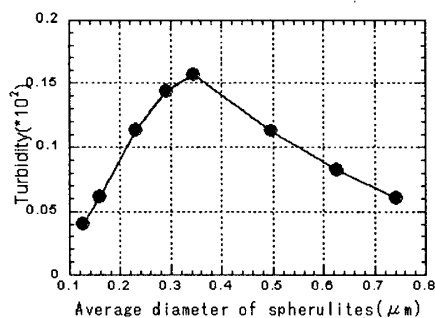


図 2: 8つの違った平均球晶直径を有する系に対する可視光領域の光の濁度積分値

単位結晶の屈折率はそれぞれ $(n_a, n_b, n_c) = (1.514, 1.519, 1.575)$ とし、非晶部の屈折率を 1.510 とした。球晶の各平均直径について、濁度スペクトルを可視光領域で積分した結果を図 2 に示す。図 2 より濁度は入射光波長 $0.3\text{--}0.4\mu\text{m}$ 付近にピークを持つ事がわかる。この値は可視光領域の下限にあたる。図 3 に濁度計算に用いた異なる平均直径 d をもつ系の球晶サイズ度数分布を示す。

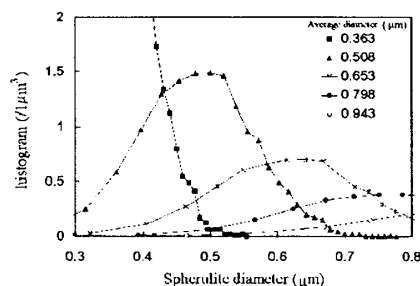


図 3: 5つの違った平均直径を持つ系での球晶サイズの度数分布

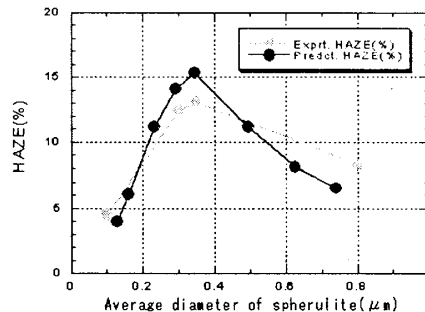


図 4: ヘイズ予測値の実測値との比較

この図より平均球晶直径が小さいほど系全体の球晶数が増え、その結果、可視光領域の光の散乱に関わることができる球晶の数が多くなっていることがわかる。この結果より、球晶サイズが小さくなると可視光に対する光散乱に関わる球晶の数が増えるため、平均球晶直径に対する濁度積分値のピーク位置が可視光領域の下限までシフトしたものと思われる。ポリエチレンの光透過性を予測するために、L-LDPE と HDPE のブレンドを用いインフレーション成形によって作成されたフィルムのヘイズの実測値を用いた[3]。実測値と比較するために、 $25\mu\text{m}$ 厚の値に換算し、表面の寄与は他の条件によらず全体のヘイズの 75%[3]であるとした。濁度計算結果から換算したヘイズと実測のヘイズの比較を図 4 に示す。計算結果と実験結果は良い一致を示した。

Reference

- [1] 小林直樹、谷口貴志、土井正男、第 50 回 高分子学会予稿 Vol.50, No.3 576 (2001), *ibid*, Vol.50, No.9 2050 (2001).
- [2] A. Onuki and M. Doi, *J. Chem. Phys.*, **85**, 1190 (1986).
- [3] Lei Wang, M. R. Kamal and A. D. Rey, *Polym. Eng. Sci.*, **41**, 358 (2001).