

高機能コーティングフィルムの開発研究

藤田和朋、赤塚久修

Development of high-performance coating film

Kazutomo FUJITA and Hisanobu AKATSUKA

オレフィン系汎用フィルムを低コストで高機能化する技術として、印刷等で樹脂を表面コートしたフィルムを延伸することで、表面樹脂にクラック等の微構造を効果的に発生させる技術を検討した。その結果、インクコートしたポリエチレンフィルムのインク部分の微構造を制御することが可能となった。さらにこの構造特性を活かし、有効な機能性を付与していくことが本研究の狙いであるが、本年度は開発フィルムの親水・親油性等の表面特性評価を行った。その結果、フッ素樹脂を超える撥水性が得られ、かつ水滴が傾斜によって転がりにくいという、特異な物性を確認した。

1. はじめに

プラスチック製造業は、岐阜県の基幹産業であり、大きな製品出荷額を占めている。しかしこの中で主要な売上を占めるフィルム製造業は、付加価値が極めて少ない産業である¹⁾。これは包装材を中心とした低価格用途の汎用材が多いためである。関連業界ではコストダウン競争が厳しく、原材料の高騰や輸入品拡大等の要因もあり、厳しい価格競争にさらされている。このためこのような構造的な要因から脱するため、汎用フィルムの高機能化の要望が強い。そこで汎用フィルムの高付加価値化を目標に、低コストで既存設備や技術だけで製造可能な高機能フィルムの開発を目指すことにした。

本研究では完全延伸前のポリエチレン(PE)やポリプロピレン(PP)フィルムに印刷等で樹脂(インク・塗料等)を表面コートし、その後下地フィルムごと延伸することによって、表面樹脂に μ 単位以下のクラック等の微構造を効果的に発生させる技術を開発する。そしてこの技術を応用し、表面樹脂の微構造(クラックや形状)を制御することによって、親水性や撥水性等、特異な表面特性を有するフィルムを開発する。これによって価格の安い汎用フィルムを高付加価値化し、新用途開発を行う。

2. インク樹脂の選定

2.1 研究方針

インク樹脂と延伸によるクラック等の微構造との関係が全く不明であったため、市販されている代表的なインクをグラビアコートしたフィルムについて、延伸加工を行い微構造制御の可能性を検討した。

2.2 実験

2.2.1) 試験片

実験に使用した代表的なインク樹脂は下記のとおりである。各インクを基材フィルムのLLDPE(直鎖状低密度ポリエチレン 膜厚 200 μ m)にバーコートし、20mm \times 70mmに切断し試験片とした。なお、長手方向が基材フィルムの製造段階での延伸方向であり、この方向にインクをコートした。コー

ト厚は約 1 μ m程度(乾燥後)である。またインクは全て、青色顔料を使用している。

- ・インク① ポリアミド系 硝化綿入
- ・インク② ポリアミド系 硝化綿無
- ・インク③ ウレタン系

2.2.2) 試験方法

延伸加工は、万能試験機(島津製作所製オートグラフ)で試験片を上下に挟み、延伸方向に所定距離まで引張り、リリースした。試験条件と評価方法は下記のとおりである。

○試験条件

- ・チャック間距離: 30mm
- ・引張(延伸)速度: 500mm/min
- ・試験温度: 23 $^{\circ}$ C
- ・引張距離: 200% (チャック間距離に対する割合。この場合、2倍の60mm引張ったことを意味する)

○評価方法

- ・マイクロ스코プによる外観評価
- ・密着性評価
 - 指払拭及びテープ剥離試験(JIS Z1711)
 - インクが殆ど剥がれなかった場合 ○
 - 80%程残った場合 ○
 - 50%程残った場合 △
 - それ以下の場合 ×

2.3 結果

結果を図1に示す。図中左右方向が延伸方向である。インク①において、均質で綺麗なクラックが加工できることが分かった。またインク②、③では殆どクラックは確認できなかった。原因については不明であるが、インクの硬さ的には①②③の順であり、硬い方がインクが割れやすい可能性があると思われる。また当初は、正常インク皮膜を破壊する加工であることから、インク密着力の大幅な低下を懸念していたが、ある程度密着力が維持されることも確認できた。これにより微構造加工の足ががかりを得ることができた。

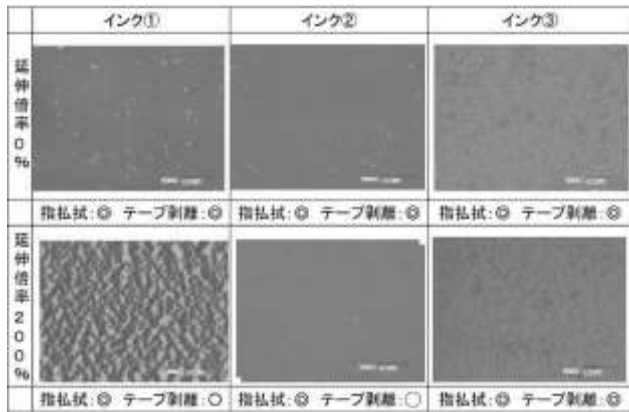


図1 インク樹脂と微構造との関係

3. フィルムの微構造制御

3.1 研究方針

インク①で微構造制御の可能性が得られた。そこでこのインクをターゲットとし、微構造制御に大きく関係すると思われる、延伸条件をはじめ、フィルムやインクの様々な加工方法を考慮し、微構造制御の可能性を検証することにした。

3.2 延伸倍率と微構造との関係

まず、延伸倍率と微構造との関係を究明した。

3.2.1) 実験

試験片はインク①でグラビア印刷したものを使用した。その他試験片形状や延伸方法及び評価方法は先項(2.2)と同様であるが、外観評価はSEMで行った。延伸倍率は下記のとおりである。

*延伸倍率:0~1000%

3.2.2) 結果及び考察

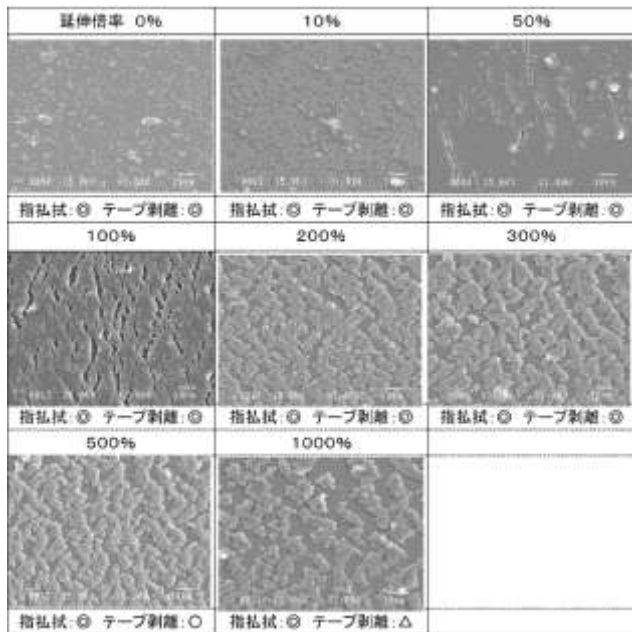


図2 延伸倍率と微構造との関係

結果を図2に示す。延伸倍率 10%あたりから、僅かに微細なクラックが入り始め、徐々に成長していくことがわかる。

200%あたりから、縦方向の繋がりが切れはじめ、海島状に分割しはじめる。これに伴い、密着力も弱くなる傾向が確認できた。

3.3 延伸速度と微構造との関係

延伸速度と微構造との関係を究明した。

3.3.1) 実験

試験片と延伸方法は先項(3.2)と同様である。延伸速度は下記のとおりである。

*延伸速度:5、50、500 mm/min

3.3.2) 結果及び考察

結果を図3、4に示す。500 mm/minは図2に示している。延伸速度が速い方が、早期にクラックが発生し始め、均質な微構造が形成されることが分かった。また密着力のダメージも少ないことが分かった。このことから衝撃的な力がクラックを形成しやすく、かつ早期にクラックを形成することで、密着力のダメージを抑制する可能性があると考えられる。ただ今回の試験では延伸加工を万能試験機で行ったため、フィルム製造の実情を考えると、極めて遅い延伸速度である。今回の結果から、速度が速い方が均質な加工ができたことから、より生産性の高い高速での加工効果も期待できる。

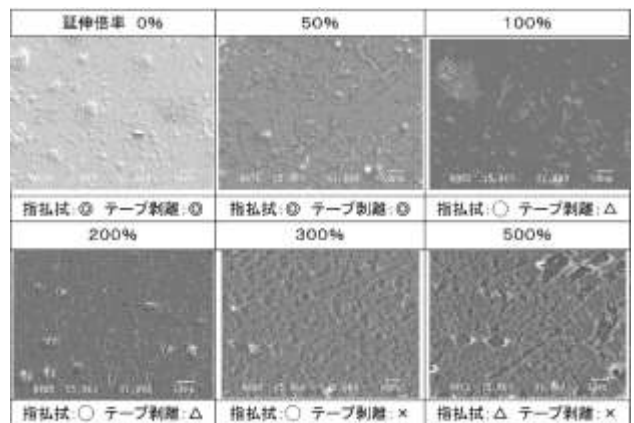


図3 延伸速度と微構造との関係(速度:5mm/min)

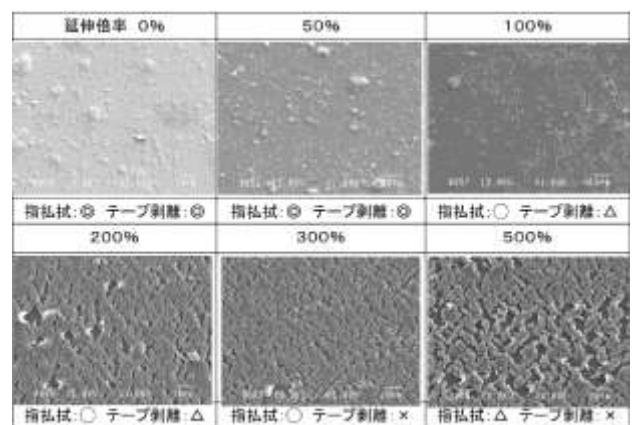


図4 延伸速度と微構造との関係(速度:50mm/min)

3.4 延伸温度と微構造との関係

延伸温度と微構造との関係を究明した。

3.4 1) 実験

試験片と延伸方法は先項(3.2)と同様である。延伸温度は下記のとおりである。

*延伸温度: -20~80℃ 恒温槽内で行った。

3.4 2) 結果及び考察

結果を図5~9に示す。23℃は図2に示している。-20℃では、インク樹脂が硬化したためか、早期にクラックが発現するものの、インクの破面がめくれ上がるように浮き、密着力は大きく低下した。0° と23℃は傾向は同じであるが、0° は細かい海島が形成されるが、均質性は室温に近い 23℃の方が良い結果が得られた。40℃ではクラックは形成されるものの、海島状には成長せず、密着力は良好であることが分かった。60℃と80℃は殆どクラックの形成は見られなかった。高温に伴い、インク樹脂が軟化し、ベースフィルムの延伸に追従して、クラックを形成せずに伸びていった可能性がある。これらの結果から、クラックの形成は、インク樹脂の温度特性と密接に関係することが分かった。なお、室温付近で最も均質な加工ができたことは、生産性には好都合である。

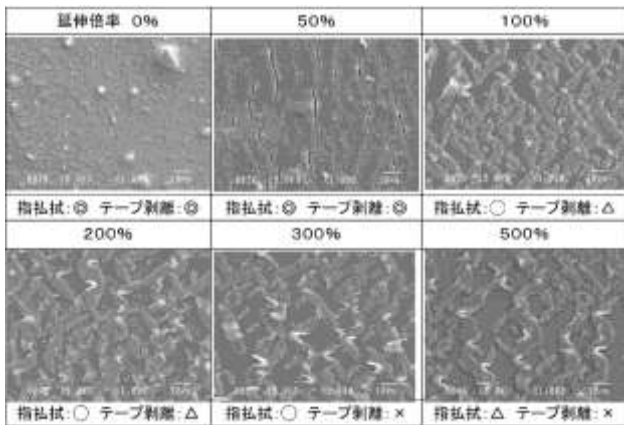


図5 延伸温度と微構造との関係(温度:-20℃)

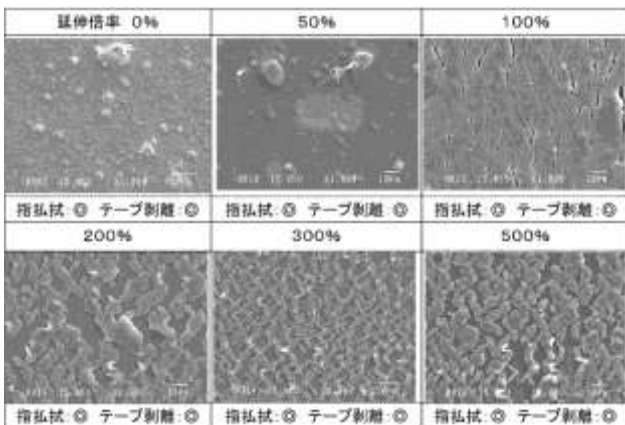


図6 延伸温度と微構造との関係(温度:0℃)

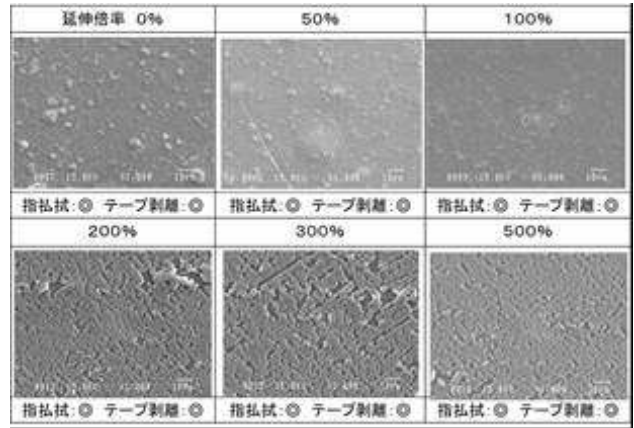


図7 延伸温度と微構造との関係(温度:40℃)

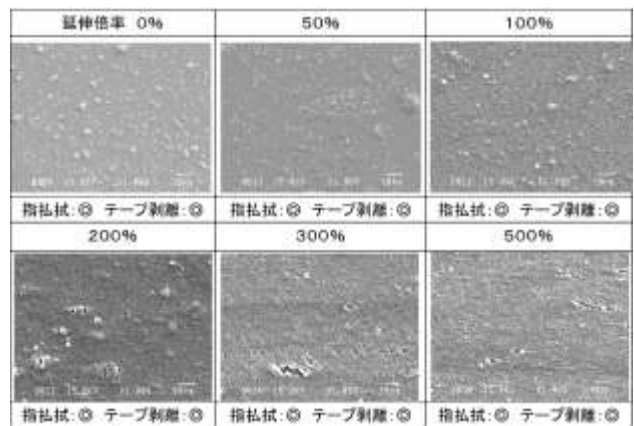


図8 延伸温度と微構造との関係(温度:60℃)

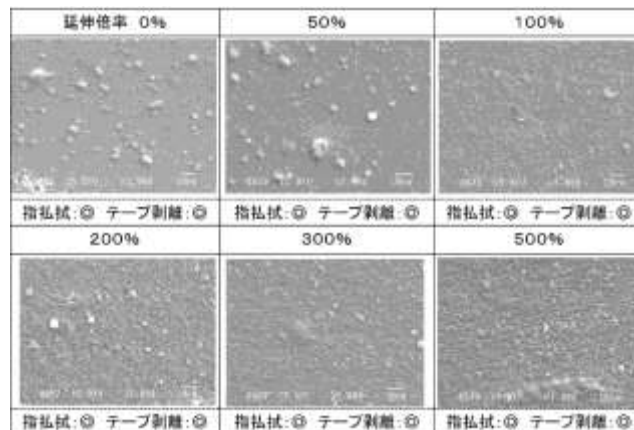


図9 延伸温度と微構造との関係(温度:80℃)

3.5 基材フィルムの厚さと微構造との関係

基材フィルムの厚さと微構造との関係を究明した。

3.5 1) 実験

試験片と延伸方法は先項(3.2)と同様である。基材フィルムの厚さは下記のとおりである。

*基材フィルムの厚さ:50,100,130 μm

*実験の都合上、これまでとは異なり、ベタ塗用のグラビア版を使用した。

3.5 2) 結果及び考察

結果を図10～12に示す。グラビア版の違いによる可能性もあるが、全体的にクラックの発生が延伸倍率が高い方にシフトした。100%くらいから発生し始めている。ただしクラックの外観はこの範囲のフィルム厚においては、ほぼ同様であり、密着力も維持している。グラビア版の影響は不明であるが、全体的な傾向は膜厚が変わっても同じであった。

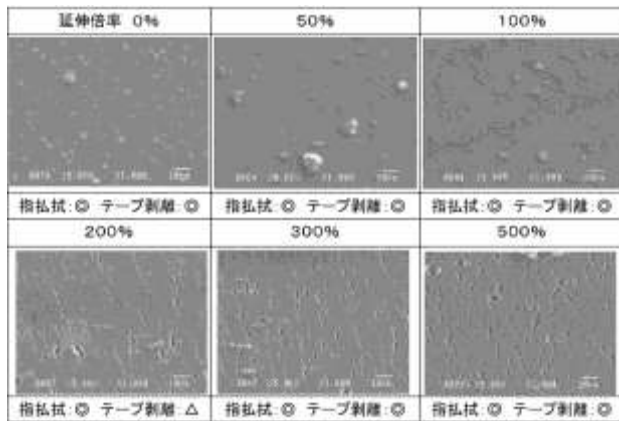


図10 基材フィルム厚と微構造との関係(50 μm)

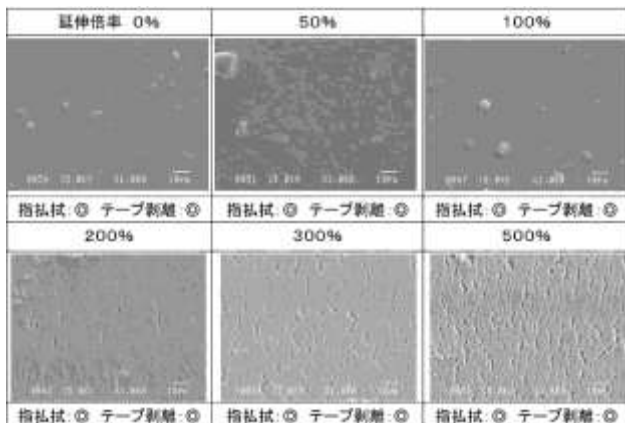


図11 基材フィルム厚と微構造との関係(100 μm)

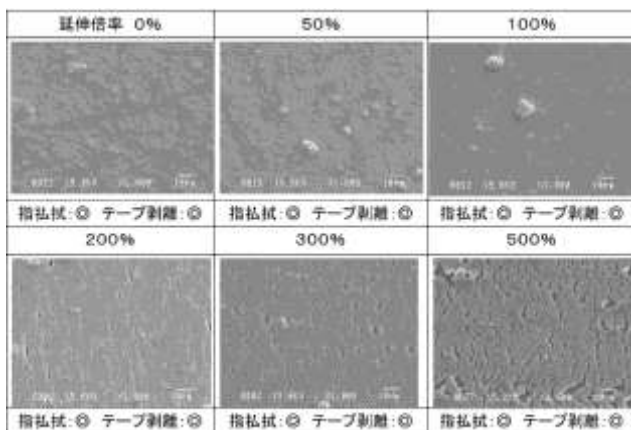


図12 基材フィルム厚と微構造との関係(130 μm)

3.6 インク顔料と微構造との関係

元来インク樹脂自体は透明であり、必要に応じて着色用の顔料を混ぜて使用している。そこでインク中の顔料の有無と微構造との関係を究明した。

3.6 1) 実験

試験片と延伸方法は先項(3.2)と同様である。使用したインクは下記のとおりである。

*使用インク:インク① 顔料(青色)有・無

*基材フィルムの厚さ:100 μm

3.6 2) 結果及び考察

顔料無の結果を図13に示す。顔料有は図11に示している。顔料無では、顔料有と同様にクラックらしき亀裂は生じるものの、不均一でクラックの溝が広がっていかないようにみられる。顔料無インクは樹脂成分だけであり、顔料有インクと比べ、伸縮性があると考えられることから、ベースフィルムの延伸に追従した感がある。言い換えれば、インクに含まれる顔料成分が、クラックを成長させる要因となっている可能性がある。ただ、今後の実用化を考えると、透明(半透明)のフィルムも需要が高いことから、メジュームと呼ばれる顔料無インクに、透明顔料を混ぜることによって、顔料有と同様に均一な微構造を有するフィルムが開発できるかもしれない。

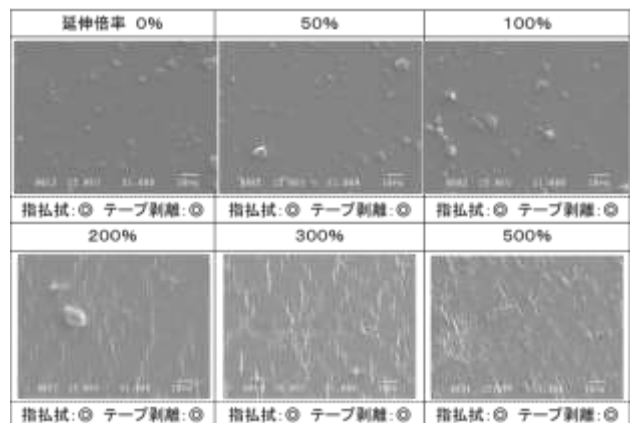


図13 インク内の顔料成分と微構造との関係

4. 微構造フィルムの性能評価

4.1 研究方針

インクの微構造を有するフィルムについて、微構造と表面特性について検討した。ここでは表面特性の基本となる水や油との親和性について評価した。

4.2 実験

4.2 1) 試験片

使用した試験片は下記のとおりである。試験片や延伸方法は先項(3.2)と同様である。

- 延伸倍率:0、100、300、500、1000%
- 延伸速度:500mm/min
- 延伸温度:23°C

4. 2 2) 試験方法

接触角計(協和界面化学(株)製)を使用し、水(蒸留水)と油(菜種油)に対する接触角を測定した。また、図14に示す試験片を作製し、所定の液滴を滴下後、試験片を傾斜させ、液滴が転がり始める角度を測定した。

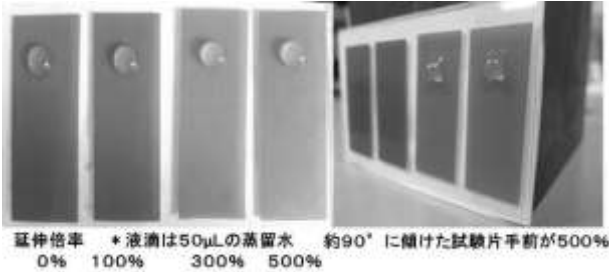


図14 試験片

4. 2 3) 結果及び考察

接触角の結果を図15、16に示す。蒸留水の場合、延伸倍率 100%までは接触角は殆ど変化しないが、延伸倍率が大きくなるにつれて、接触角も大きくなっている。また 300~500%では 122°、1000%では 135° を超えており、通常のフッ素系樹脂の撥水領域(105~115°)を遥に超える撥水性を確認した。非フッ素系素材で、この値を示したことは、意義が大きい。これに対し、菜種油では、全体的に親油性となり、延伸倍率による変化は小さいものの、倍率が大きくなるほど接触角が小さくなることを確認できた。今回の実験では、フィルムを延伸することによって、撥水性が増大し、親油性が増大する特性があることが分かった。

表 1 に転がり角度の結果を示す。蒸留水の場合、延伸倍率が増大するのに伴って、転がり角度が大きくなった。図14に示すように、300%、500%では 90° に傾斜させても転がらない結果が得られた。通常接触角が大きい場合、転がりやすい傾向にあるが、対象フィルムでは、接触角が大きい、転がりにくいという特異な性質があることが分かった。また菜種油の場合、延伸倍率が増大するにしたがって、転がり角度が減少していくことが分かった。

これらの結果からフィルム表面の微構造が、表面特性と大きく関係していることが分かった。今後微構造を制御することによって、新規な表面特性が得られる可能性があると考えられる。

表1 転がり角度

	単位:°	
液滴→	蒸留水	菜種油
延伸倍率↓	50μ l	25μ l
0%	29	32
100%	42	30
300%	90以上	24
500%	90以上	21

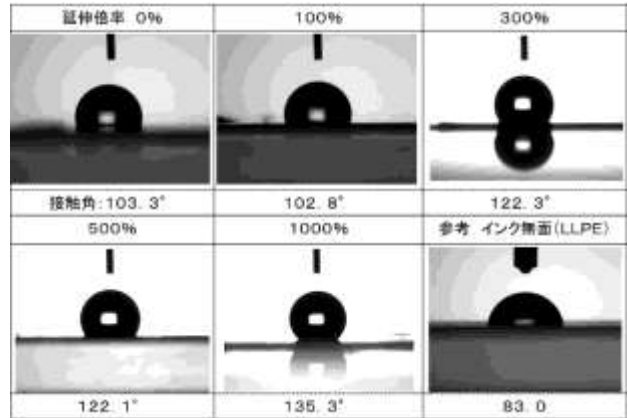


図15 接触角(蒸留水)

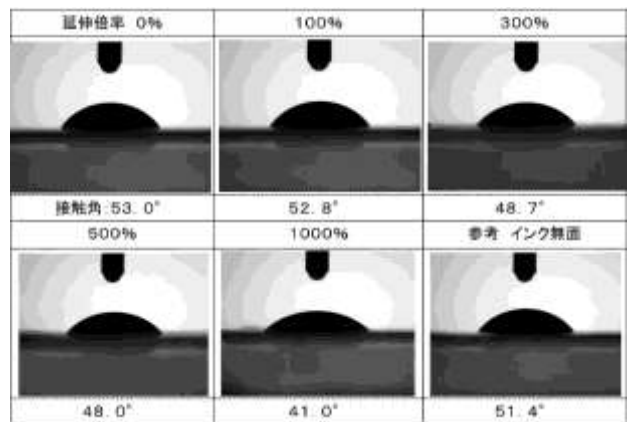


図16 接触角(菜種油)

5. まとめ

付加価値の少ないオレフィン系汎用フィルムを、低コストで高機能化する技術として、印刷等で樹脂を表面コートしたフィルムを延伸することで、表面樹脂にクラック等の微構造を効果的に発生させる技術を検討した。また開発フィルムの機能性として、親水性・親油性を評価した。その結果、以下のことが判明した。

①インクコートしたPEフィルムのインク部分の微構造制御が可能となった。特にインク材質が重要であり、インク①(ポリアミド系 硝化綿入)で均質な加工が得られ、延伸倍率の増大に伴い、亀裂からクラック、海島状に変化した。また延伸速度・温度、ベースフィルム厚、及びインク中の顔料の有無と微構造との関係を示した。

②開発したフィルムは延伸倍率が大きくなるほど、撥水性を示した。300~500%では接触角が 122°、1000%では 135° を超えており、通常フッ素系樹脂の撥水領域(105~115°)を遥に超える撥水性を確認した。また開発フィルムは、撥水性が高いにもかかわらず、傾斜によって転がりにくい特異な特性を示した。

【参考文献】

- 1) 平成 25 年度 岐阜県統計書(従業員 4 人以上)。