

高機能コーティングフィルムの開発研究(第2報)

藤田和朋、赤塚久修

Development of high-performance coating film (II)

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、印刷でインク樹脂を表面コートしたフィルムを延伸することで、表面樹脂に微構造を効果的に発生させる技術について検討した。本年度は昨年度のPEフィルムに続き、PPフィルムでの微構造制御技術を開発し、インク部分の微構造を制御することが可能となった。また、PEフィルムについては、タイプの異なる3つの微構造(ネット、ライン、ポーラス)制御技術を開発し、加えて機能性評価を行った。その結果、延伸加工による微構造変化に伴う電気抵抗の変化、水ウエット状態での摩擦抵抗増大、水や機能性の液体や粒子の保持及び排出に応用できる機能を見出した。

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。この中で主要な売上を占めるフィルム製造業では、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 μm 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。

昨年度はPEフィルムをベースとした微構造制御技術を開発¹⁾したが、本年度は、耐熱性や透明性、防湿性等が優れ、PEとともに大きな市場や用途展開が期待できるPPについて、同技術の開発を行った。また、同技術をさらに検討し、表面樹脂に発生する μm 単位以下の微構造の特性を活かした機能性についても報告する。

2. PPフィルムへの適応

2.1 目的

安価なオレフィン系汎用フィルムとして、食品関係の包装材料等、PEフィルムとともに大きなシェアを有するPPフィルムについて、微構造制御の可能性を検討した。

2.2 実験

2.2.1 試験片

昨年度のPEフィルムでの結果¹⁾を基に、コートインクにインク①青(ポリアミド系硝化綿入り 青色顔料)を使用し、基材フィルムのPP(膜厚 $40\mu\text{m}$ コロナ処理)にグラビア印刷を行い、 $40\text{mm}\times 90\text{mm}$ 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 $1\mu\text{m}$ 程度(乾燥後)である。

2.2.2 加工条件と評価方法

延伸加工は、万能試験機(島津製作所製 AG-10TB)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: $500\text{mm}/\text{min}$
- ・試験温度: 23°C
- ・引張距離: $0\sim 1000\%$ (チャック間距離に対する割合)

○評価方法

- ・SEM(日本電子製 JXA-8600)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。図中の左右方向が延伸方向である。PEフィルム同様に、均一なクラックが加工できることが判明した。フィルム厚は、 $40\mu\text{m}$ とやや薄いため、延伸限界が小さく、延伸倍率50%からクラックが生じ、100%で大きく割れが広がり、それ以降変化ないことがわかった。

また、インク密着力についても、指払拭及びテープ剥離試験から、PEフィルムの場合と同様にある程度密着力が維持されることも確認できた。

同種の微構造は昨年度のPEフィルムでも報告¹⁾しており、このような微構造をネットタイプと呼ぶこととした。

3. PEフィルムの微構造制御

3.1 目的

昨年度は、コートインクの種類や、延伸速度・温度等で微構造制御を検討した。本年度は、インクのコート厚と積層方法が、延伸によるインクの破断強度や状態に大きく関係するため、インクの厚みや積層するインク特性と微構造との関係を明らかにした。

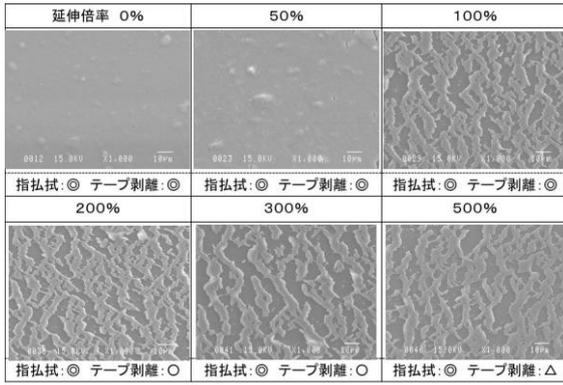


図1 PPの微構造制御

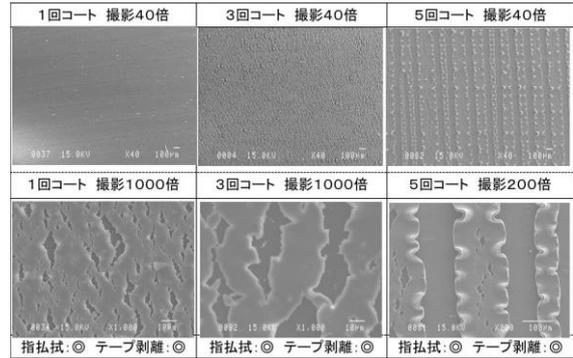


図2 コート厚と微構造との関係(延伸倍率 200%)

3. 2 加工条件(インクコート厚)と微構造との関係

3. 2. 1 実験

コートインク(インク①青)を厚塗りし、延伸して状態を評価した。ここではグラビア印刷で厚膜化を行ったため、積層回数で制御した。積層回数は1~5回で、1回のコート厚はドライの状態です約1μmであり、試験片及び試験方法は先項(2.2)と同様でおこなった。

3. 2. 2 結果及び考察

結果を図2に示す。延伸倍率は、それぞれ200%であり、上下に広域と拡大図を示す。積層回数1,3回では延伸によってクラックが菱形のネット状に開く様に進行しネットタイプの微構造となるが、5回になると延伸垂直方向に、直線状の大きく深い亀裂が進行することが分かった。5回コートの詳細を図3に示す。延伸倍率50%で大きな直線的なクラックが走り、延伸倍率に応じて徐々に直線的に間隔が広がっていき、200%からライン状に破断したインクの端がうねって反りながら、クラックの間隔が広がっていくことが分かった。また、インクの中央も延伸とともに、細かいクラックが形成されるのが分かった(拡大図)。さらに、延伸100%の断面写真を示すが、ベースであるPEフィルムから、切り立ったクラックが生じているのが分かった。厚塗りの結果、切り立った深いクラックや襞を有するインクラインが得られたが、これらは液体や粒子の担持体や光学的な諸特性も得られる可能性があり、構造的に興味深いものである。このような微構造をラインタイプと呼ぶこととした。

3. 3 加工条件(積層方法)と微構造との関係

3. 3. 1 実験

インク特性の柔軟性に着目し、下記を選定し積層した。積層方法はクラックが入り易い柔軟性の低い方を下塗りした。

○インク柔軟性

柔軟順位 1) > 2) > 3)

1)インク②M ポリアミド系 硝化綿無 M(メジウム)

2)インク①M ポリアミド系 硝化綿入 M(メジウム)

3)インク①青 ポリアミド系 硝化綿入 青(顔料入)

*メジウム(M)は色顔料が入っていない透明塗料

*同じインクでも顔料等粒子が入ることによって、柔軟性が低下する。

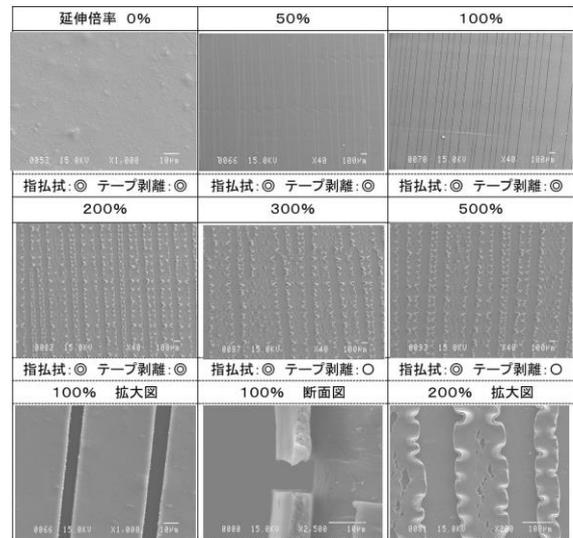


図3 ラインタイプ(5回コート)

○積層コート方法

① 下塗:インク①青 上塗:インク①M

② 下塗:インク①青 上塗:インク②M

③ 下塗:インク①M 上塗:インク②M

3. 3. 2 結果及び考察

結果を図4に示す。延伸倍率は、上下に0%と200%を示す。積層コート方法①は、延伸によってポーラス状になり、②はネット状にクラックが生じ、③では変化が殆ど生じないことが分かった。これらの原因については、まだ不明な点はあるが、柔軟性が異なる樹脂を積層すると、変化に富んだ微構造が得られることが分かった。特に①のポーラス状は、これまでの微構造とは異なるため、詳細として延伸倍率と微構造との関係を図5に示す。延伸倍率200%から、内部にある下塗層でクラックが生じ、クラックの広がりに表面コート膜(上塗)が耐えられずに破れていくようにみられる。積層膜の柔軟性(下塗:固め、上塗:柔らかめ)と関係があるように思われる。またこのような微構造をポーラスタイプと呼ぶこととした。

これまでの研究で得られたネットタイプ、ラインタイプ、ポーラスタイプの微構造を図6に示す。

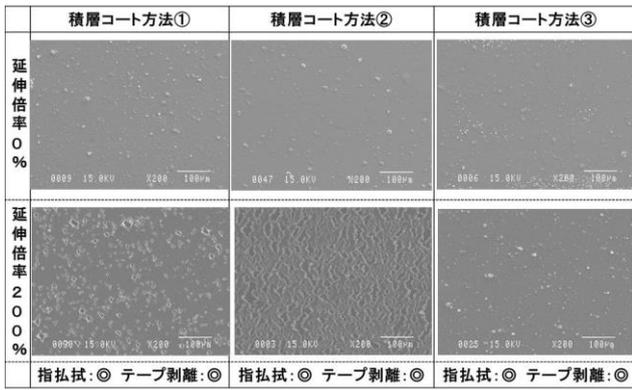


図4 インク積層方法と微構造との関係

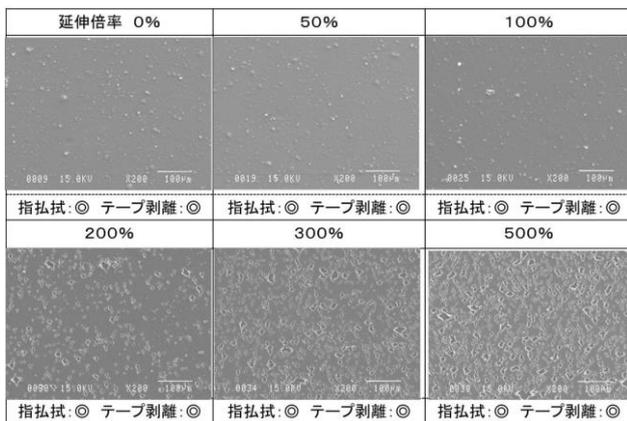


図5 延伸倍率と微構造との関係(ポーラスタイプ)

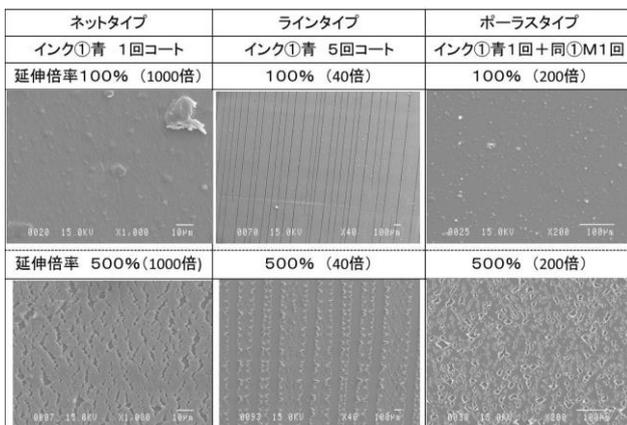


図6 微構造タイプ

4. フィルム微構造の機能性評価

4.1 目的

これまでの研究から、コートフィルムの延伸によって、3つの特異的な微構造を作製する技術が得られた。昨年度の研究では、水や油との親和性について検討したが、開発したそれぞれの微構造特徴を活かした機能性を見出すとともに、製品への応用を促すため、様々な特性を評価した。

4.2 実験

4.2.1 ネットタイプの活用

コートフィルムが延伸されると、コートインク表面に均一のクラックが発生し、それを起点に菱形にクラックが広がりネット状になる。さらに延伸が進むと、ネットワークが破断し、海島状に変化する。この特性を活かして、製品開発の可能性を検討した。

未延伸コートフィルムにイオンコーティング装置(日本電子製 JFC-1500)を用いて導電材(Pt90%+Pd10%)をコーティングし、延伸に伴ってフィルム表面2点間の電気抵抗がどのように変化するか検証した。結果を図7に示す。延伸によって全面導電の状態から導電性のネット状態が形成され、その後破壊されるため、電気抵抗が徐々に増大し、やがて通電しなくなることが分かった。この結果から、何らかのセンサーに利用できる可能性がある。ここでは一例として導電センサーを提案したが、コート膜自体、または今回の試験での蒸着の様に、コート膜に何らかの指標となる物質を乗せても、同様なセンサー的な効果が得られる可能性がある。アイデア次第であるが、製品開発において興味深い技術である。

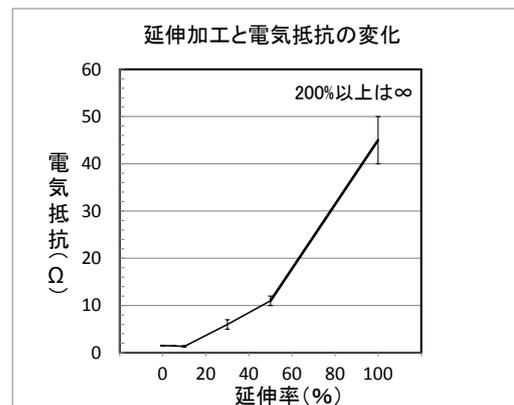


図7 延伸による微構造変化と電気抵抗変化

4.2.2 ラインタイプの活用

比較的大きな直線状のクラックが均一に形成され、延伸に従って、切り立った深い溝から、さらに進むとラインの破断部分が髪状にうねり、ライン内もクラックが形成される。この特徴を活かし、摩擦向上や、水や機能性の液体や粒子の保持、又は排出に利用できる可能性があるか検討した。

①摩擦向上

ラインタイプ(インク①青 5回コート)のフィルムについて、表面性測定器(新東科学製 HEIDON Type38)を用い、ゴムに対する表面摩擦抵抗を測定した。図8に未延伸フィルムと300%延伸の微構造フィルムをドライと水ウエットの状態での測定した結果を示す。X軸は走査時間(s)、Y軸は摩擦抵抗力(N)である。延伸したラインタイプのフィルムは、ドライでも水ウエットでも未延伸フィルムに比べて大きな摩擦抵抗が得られることが分かった。ライン状のコート膜が、ゴムに対する摩擦抵抗を高めと考えられる。また水ウエット状態でも大きな摩擦抵抗を生じた理由は、スタッドレスタイヤの様にラインの溝が、水を排出した効果も加わっていると考えられる。

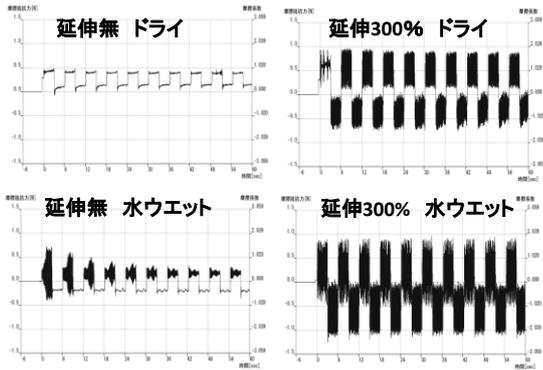


図8 摩擦抵抗 (図中上下の振幅大→摩擦抵抗大)

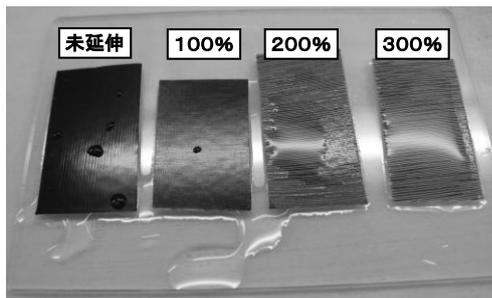


図9 ラインタイプフィルムの親水化

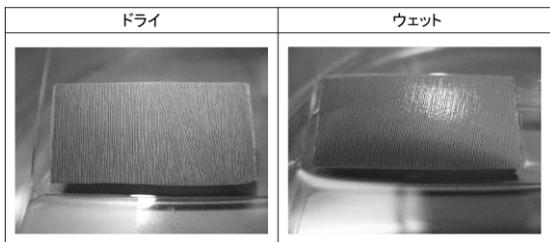


図10 ラインタイプフィルムの保水性

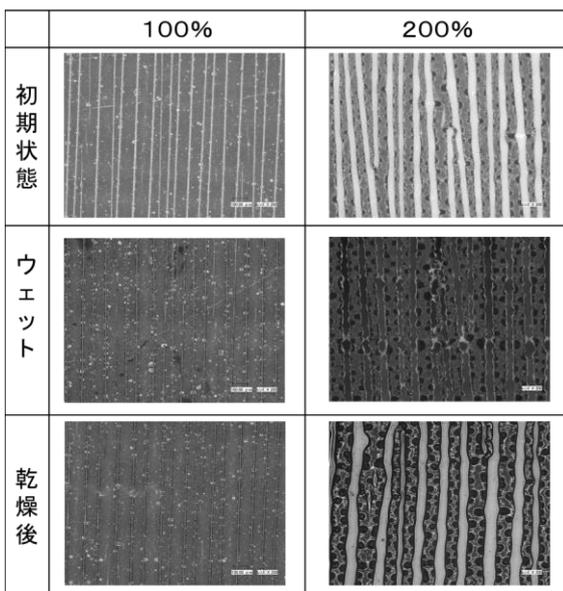


図11 ラインタイプフィルムの吸水性・担持性

②親水性フィルム

昨年度のネットタイプのフィルムでは、強い撥水性を示したが、ラインタイプは大きなクラックであることから、表面を親水化させると親水性が大きく変化すると考えた。そこで、ラインタイプ(インク①青 5回コート)の表面をコロナ処理して親水化し、大きなクラックに水が取り込まれやすいよう処理を行った。このフィルムを水に浸漬し、フィルムを傾斜させて水を切った。その結果を図9に示す。延伸倍率が大きくなるにつれて、親水性が著しく向上することが分かった。

また保水力を確認するために、ラインタイプフィルムをウェット状態にして、ライン端面を水中につけて一晩放置したものを図10に示す。乾燥せず、依然ウエットの状態であることが分かった。実際的な吸水能力は不明であるが、吸水性・保水性が高いと考えられる。

さらに吸水状態を確認するために、ラインタイプフィルムの吸水性を評価した。全面が水に覆われている状態になる前の、ラインと水との関係を図11に示す。そして水の挙動がわかるよう黒インクを添加し、ライン状のクラックに水が入る挙動と、その乾燥後を示す。延伸倍率100%と200%を示すが、ともに直線状のクラックに水が吸い上げられていくことが分かった。この効果によって乾燥せず給水が進むと考えられる。

また乾燥後の状況から、延伸100%ではインクが端の切り立った溝に担持され、200%ではライン両端の襲部分に担持されることが確認できた。この吸水能力を活かせば、水だけでなく、機能性の液体や粒子を伴ったスラリーの担持体として利用できる可能性がある。さらに機能材を担持後、表面をフィルムでラミネートすれば、密着性や徐放性等を制御することも可能で、アイデア次第で様々な利用が考えられる。

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について検討した。また開発フィルムの機能性を評価した。その結果、以下のことが判明した。

- 1)PEフィルムと同様にPPでも微構造制御が可能となった。
- 2)開発できた微構造のタイプは、概ねネット、ライン、ポーラスの3タイプであった。
- 3)開発した微構造フィルムについて、その特徴を活かした製品提案と機能評価を行った。

①ネットタイプ

- ・センサー

②ラインタイプ

- ・摩擦向上
- ・親水性フィルム及び機能性液体及び粒子の担持体

【参考文献】

- 1) 岐阜県産業技術センター研究報告 No.10, pp.9-13, 2016