

高機能コーティングフィルムの開発研究(第3報)

藤田和朋、赤塚久修

Development of high-performance coating film (III)

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2軸延伸、印刷パターンを応用した新たな制御技術を開発し、水展開性、両親媒性、水跳ね性、涼感性及び表面機能材の担持に同技術を応用した各種機能性評価を行った。その結果、液体との表面機能や、担持した表面機能材の活性化等、様々な有効機能を見出した。

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ことを目標とした。

今年度は最終年度であり、微構造制御として2軸延伸と印刷パターンとの併用による制御技術を検討した。また同技術を活用した機能性開発として、水展開性、両親媒性、水跳ね性、涼感性及び表面機能材の担持法に応用した。

2. 微構造制御① 2軸延伸

2.1 研究方針

昨年度までは、インクコートしたフィルムを、基材フィルムの製造段階の延伸方向(MD方向)へ延伸することで作製される表面微構造を研究した¹⁾。今年度は、MD方向に加えて、直角方向(TD方向)にも延伸を行い、2軸延伸の表面微構造制御技術を検証した。この方法の場合、MD方向とTD方向の二軸延伸より、縦横方向にクラック等の表面微構造が生じ、新たな機能性の発現が予想される。

2.2 実験

2.2.1 試験片

基材フィルムにグラビア印刷を行い、この印刷フィルムから40 mm×90 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MD方向であり、この方向にインクコートした。使用した基材フィルムとインクは次のとおりである。

- 基材フィルム: PE(膜厚 100 μm コロナ処理)
- コートインク: グラビア印刷用インク(ポリアミド系硝化綿入り 青色顔料)
- インクコート回数: ベタ塗 5回 *インク厚さ: 約 5 μm

2.2.2 実験方法

前述の試験片を万能試験機で上下に挟み、基材フィルムのMD方向に所定距離まで引張り、リリースした。これを縦方向の延伸とする。次に縦方向の延伸を行った試験片を基材フィルムのTD方向に、万能試験機で試験片を上下に挟み、所定距離まで引張り、リリースした。これを横方向の延伸とし、縦横の逐次2軸延伸を行った。

試験条件と評価方法は次のとおりである。

○試験条件

- ・万能試験機: 島津製作所製 AG-10TB
- ・引張(延伸)速度: 500 mm/min
- ・試験温度: 23℃
- ・引張距離: 100~200% (チャック間距離に対する割合)
- ・チャック間距離: 30 mm(縦延伸)、10~20 mm(横延伸)

○評価方法

- ・SEM(日本電子製 JXA-8600)による外観評価

2.3 結果と考察

結果を図1に示す。縦横の延伸距離の組み合わせにより、MD方向のみの一軸延伸では見られなかった微構造が発現した。縦延伸100%から横延伸を加えた場合は、縦延伸で形成された大きな横方向のクラックに、横延伸で徐々に縦方向に小さいクラックが入り、次第に前者で形成された島状(インク部分)の形状を引きずりながらうろこ状に湾曲し、更に横延伸が進むとうろこ状の島が分断していく状況が確認できた。また縦延伸200%から横延伸を加えた場合は、縦延伸倍率が前者よりも大きいことから、深い切り立ったクラックが形成された後、横延伸で同じく深い縦方向のクラックが生じ、更に横延伸が進むと、縦方向200%+横方向150%では、レンガを積み上げたような特異的な表面構造が得られた。このタイプの表面微構造をレンガタイプと呼ぶこととした。その後はレンガ構造が崩れチップ状の海島構造に変化していくことが確認できた。

このことから微構造は、縦・横方向の延伸条件によって様々なパターンが得られることが判明したが、特にレンガタイプは、その形状から吸水性等興味深い特性が想定できることから、以降の機能性でも検証することにした。

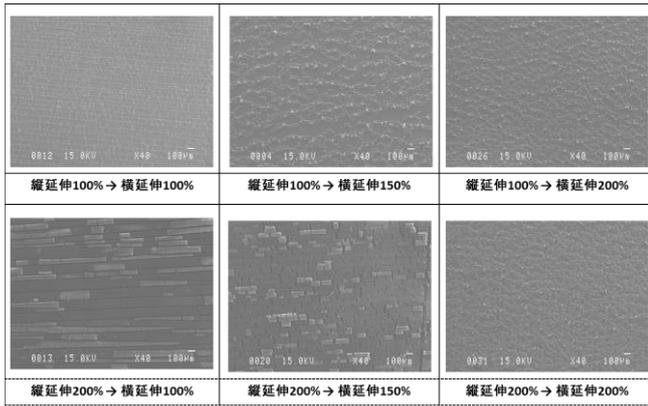


図1 2軸延伸による微構造制御

3. 微構造制御② 印刷パターンとの併用

3.1 研究方針

昨年度までは、基材フィルム上にインクを全面コート(ベタ塗)し、基材フィルムごと延伸した場合の表面微構造制御を研究した¹⁾。今回、基材フィルム上に予め印刷パターンを持たせたインクコートを行い、これを延伸することにより、新タイプの微構造制御の可能性を検証した。

3.2 実験

3.2.1 試験片

基材フィルムにストライプ柄とドット柄のグラビア印刷を行い、この印刷フィルムから40mm×90mmに切断し試験片とした。なお長手方向が基材フィルムのMD方向であり、この方向にインクをコートした。

使用した基材フィルム、コートインク、印刷パターンは次のとおりである。

- 基材フィルム:PP(膜厚40µmコロナ処理)、PE(膜厚100µmコロナ処理)、
- コートインク:グラビア印刷用青インク(ポリアミド系硝化綿入り 青色顔料)
- 印刷パターン
 - ・ストライプ模様(線幅0.3mm 線間隔0.3mm)
 - ・ドット模様(ドット径約0.1mm 粗密有)
- インクコート回数:1回 *インク厚さは約1µm

3.2.2 実験方法

試験片を万能試験機で上下に挟み、基材フィルムのMD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先項(2.2.2)と同様とした。なお引張距離は0~300%まで行った。

3.3 結果と考察

結果を図2と図3に示す。ストライプ模様の延伸では、PPとPEとも、ストライプ内部に微構造が出現した。ドット模様の延伸では、PPが基材フィルムの時は、延伸によりドット模様はく離する傾向が見られたが、PEを基材フィルムとした時は、ドット模様の内部に微構造が観察できた。これらの違いは、基材フィルムと印刷インクの密着性によると考えられる。また記載した試験の他、ストライプの線幅も変更して試験したが、いずれも同様の結果となった。

ここでは微細構造を重視し、通常のグラビア印刷で最も細かいパターンで印刷を試みた。その結果、微細な印刷パターン内部にもベタ印刷と同様に、延伸によってインク部分の微構造を作製できることが確認できた。これらの印刷パターンと微構造を組み合わせることが可能となり、双方の機能性を複合化できる可能性がある。

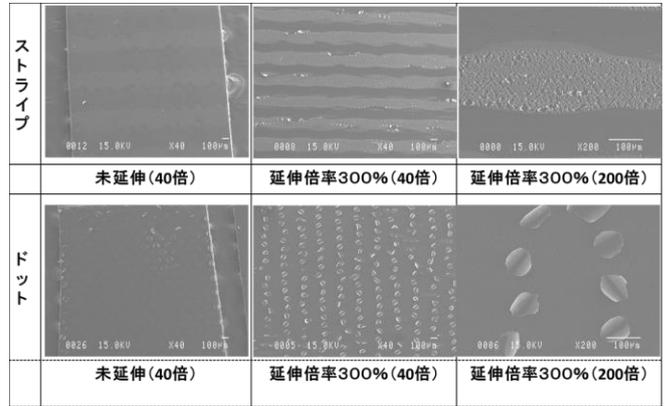


図2 印刷パターンとの併用による微構造制御(PP)

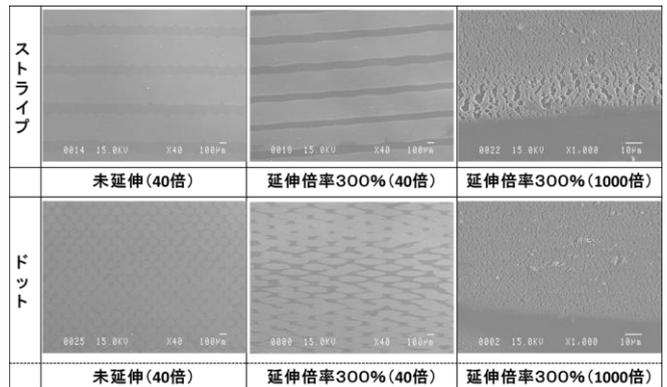


図3 印刷パターンとの併用による微構造制御(PE)

4. 機能性評価① レンガタイプの水展開性

4.1 研究方針

先項(2. 微構造制御① 2軸延伸)により得られたレンガタイプの表面微構造をもつフィルムの機能性として、水展開性を検証した。

4.2 実験

4.2.1 試験片

レンガタイプ(延伸率:縦方向200%、横方向150%)のサンプルを評価対象とした。また、水展開性の機能検証を行うため、表面構造にコロナ処理を行い、親水化した。

4.2.2 実験方法

試験片に蒸留水を数滴滴下し、その水展開性挙動を光学顕微鏡で観察した。

4.3 結果と考察

試験片に蒸留水を滴下した後のレンガタイプの様子を図4に示す。蒸留水はレンガタイプを形成する縦横のインクコートの割れ目に沿って流れ、最終的には割れ目を水で満たすような挙動を示した。これは、インクコートの割れ

目が毛細管として働き、毛細管現象として水を吸い上げると共に、割れ目を水で満たすような挙動があったからと考えられる。同様な現象は、ラインタイプフィルム¹⁾(一方向の筋状クラック)も確認しているが、レンガタイプは縦横方向に深いクラックがあることから、水の展開速度が前者よりも著しく速いことが分かった。これは、縦横にクラックがあるため、一方向だけでなくネットワーク的に展開されるためと考えられる。この水の展開性の速さと維持は、水膜を利用した製品化に大変有効と考えられる。

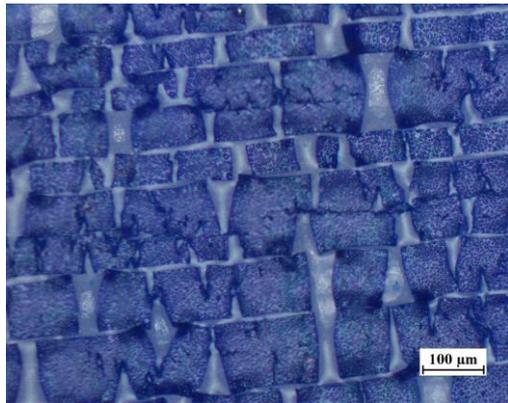


図4 レンガタイプの水展開性

5. 機能性評価② 両親媒性

5.1 研究方針

昨年度の実験で得られた表面微構造がラインタイプのフィルム¹⁾では、未処理では強い撥水性を示し、コロナ処理をすると親水化をした。今年度は微構造とコロナ処理を組み合わせ、水及び油(菜種油)の溶媒親和性を更に検証し、フィルムでは特異となる両親媒性の可能性を検討した。この特性は油水混合系溶媒等にも応用を広げる。

5.2 実験

5.2.1 試験片

ラインタイプの表面微構造フィルムを用いた。使用した基材フィルム、コートインク、延伸条件は次のとおりである。

- 基材フィルム:PE(膜厚100 μ mコロナ処理)
- コートインク:グラビア印刷用青インク(ポリアミド系硝化綿入り 青色顔料)
- インクコート回数:5回 ○延伸率:無、300%

5.2.2 実験方法

溶媒親和性は、フィルムに蒸留水、菜種油を数滴滴下し、数分経過後の親和性を評価した。また、フィルムの撥水性を弱め、親水化するコロナ処理を併用した。

比較サンプルを含め、次の条件のフィルムを評価した。

- コーティングのみしたフィルム(コロナ処理有、無)
- ラインタイプのフィルム(コロナ処理有、無)

5.3 結果と考察

蒸留水、菜種油の親和性を図5と図6に示す。表面微構造の有無、コロナ処理の有無で、変化することが分かる。これをまとめると表1のとおりとなり、延伸フィルムにコロナ処理したものは、両親媒性を示した。

基本的にコーティングフィルム(未延伸)は撥水・親油性であり、これにコロナ処理を施すと、親水性と親油性が幾分向上することがわかる。一方、延伸処理したラインタイプのフィルムは、それ自体は強い撥水性と親油性を示す。これは水については凹凸の微構造が、本体の撥水性と相まって強撥水を示したと考えられる。また油については、本来の親油性と凹凸による毛細管効果が影響し、より親油性を高めたと考えられる。他方、ラインタイプフィルムにコロナ処理を施すと、凹凸部分で撥水性が弱まり、毛細管効果と相まって、一気に親水化したものと考えられる。

これらの結果から、フィルムの親和性を制御することが可能となり、特異な両親媒性フィルムを開発できた。油水混合系溶媒等、活用の幅が広がる可能性が大きい。

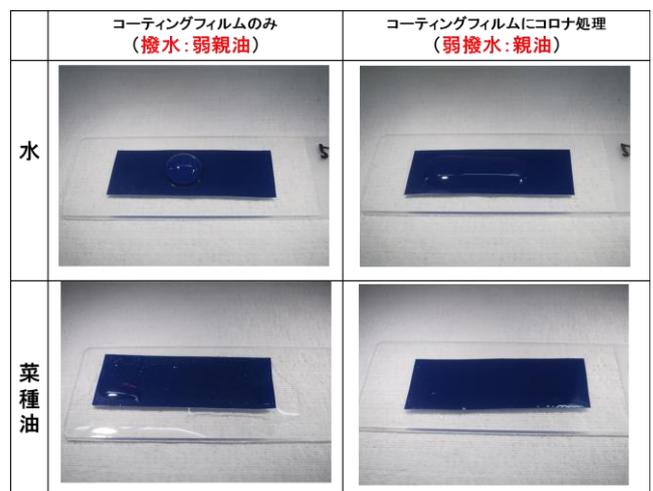


図5 コーティングフィルムの溶媒親和性(水・油)

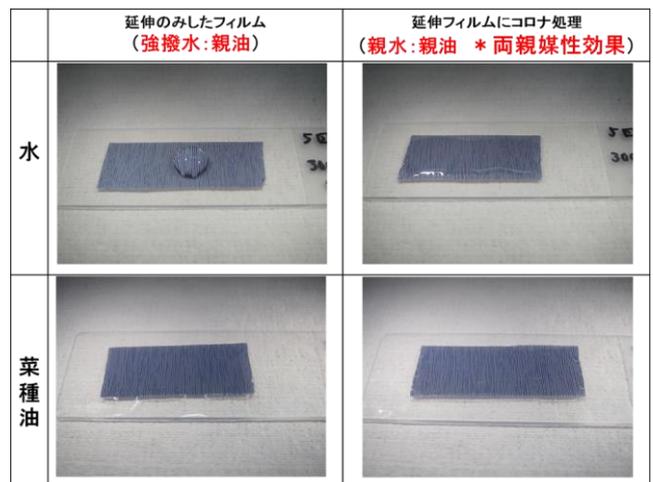


図6 延伸したフィルムの溶媒親和性(水・油)

表1 溶媒親和性(水・油)のまとめ

サンプル	水親和性	油親和性
コーティングフィルムのみ	撥水	弱親油
上記にコロナ処理	弱撥水	親油
ラインタイプ(コロナ処理無)	強撥水	親油
ラインタイプ(コロナ処理有)	親水	親油

6. 機能性評価③ 水展開性及び水跳ね性

6.1 研究方針

これまで親水性等を示してきたが、落水又は流水による水展開性及び水跳ね性は、水の均一流れ性の確保、汚れ防止、水跳ね抑制等、製品化において重要な特性である。そこでラインタイプフィルムの特性を活用し、水展開性及び水跳ね性を検証した。

6.2 実験

6.2.1 試験片

先項(5.2.1 試験片)と同様である。

6.2.2 実験方法

試験片をガラス板に張り、試験片上部より水滴を連続して滴下した。そして水滴がフィルムに落下することによる水展開性及び水跳ね性を評価した。試験片は、約20°の傾斜で立てかけ、水滴は図中上部から滴下し、ラインタイプフィルムは、水平方向に細かく深いクラックが生じている。

6.3 結果と考察

各条件による水展開性及び水跳ね性を図7～9に示す。コーティングフィルム(コロナ処理無)は(図7)、水跳ねが多く、水滴形状からも撥水性を示している。ラインタイプ(コロナ処理無)(図8)では、クラックの抵抗のためか、滴下した水滴が、水平方向にやや水膜として広がる傾向が見られ、これに水滴が滴下されるため、著しく水滴が減少した。またフィルム自体は撥水性のため、周囲に飛び散った水滴形状は撥水性を示している。更にラインタイプ(コロナ処理有)(図9)は親水性であるため、滴下した水滴がフィルム一面に水膜状になり、これに水滴が滴下するため、殆ど水跳ねが生じない。

これらの結果から、ラインタイプ(コロナ処理有)は、広く水膜を形成し、水の流れを均一にし、流れの安定性や、防汚効果も期待できる。さらに水膜の形成によって水跳ねも抑制できることから、これらの特長を生かした様々な製品提案が可能になると思われる。



図7 コーティングフィルムのみ水展開及び水跳ね性



図8 ラインタイプ(コロナ処理無)の水展開及び水跳ね性



図9 ラインタイプ(コロナ処理有)の水展開及び水跳ね性

7. 機能性評価④ 涼感フィルム

7.1 研究方針

先項(5及び6)において、コロナ処理したラインタイプフィルムの水展開性が強いこと検証してきた。この特性を利用して、形成された水膜によって涼感効果を検証した。水は大きな気化熱を有し、打ち水等涼感効果が高い。また水膜自体、赤外線をカットする効果があるため、涼感フィルムの作製が可能であると考えられる。

7.2 実験

7.2.1 試験片

先項(5.2.1 試験片)と同様である。比較用フィルムを含め、次の条件で評価した。試験片は水槽内に約30°の角度で設置し、水有の場合は試験片の下端が水に浸るようにした。また水有は、最初にフィルム表面全体に水を掛け、その後は親水性(吸水性)のある②のみ水槽から水が供給される仕組みである。

- ①ラインタイプ(延伸300% コロナ処理有) *水無
→②との比較 *水の有無の違いを検証
- ②ラインタイプ(延伸300% コロナ処理有) *水有
→涼感効果の検証
- ③コーティングフィルムのみ *水有
→②との比較 *水展開性がの違いを検証

7.2.2 実験方法

表面温度を測定するために、赤外線熱画像解析装置を使用し、試験片にレフランプを照射した時のフィルム表面温度を評価した。評価方法の外観を図10に示す。試験片は、各フィルムを同時に測定できるように図11のとおり並べた。測定は、初期の水掛直後から1時間後までのフィルム表面の温度変化を評価した。初期の水掛以降は水掛を行わなかった。



図10 フィルムの表面温度測定の外観

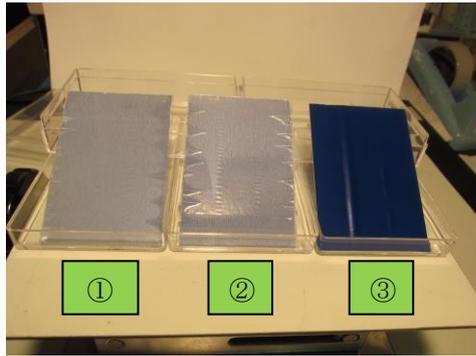


図11 評価中の各条件のフィルム

7.3 結果と考察

水掛前と水掛後の温度分布を図12に、水掛前と水掛後の温度変化を図13に示す。②延伸300%のラインタイプ(水掛有)は、他条件に比べ水掛後に時間が経過しても表面温度が約6°Cも低い状態が続くことが確認できた。これは、1時間経過後も水槽から水を吸水し、気化熱によって涼感を維持していると考えられる。また今回の試験では、水掛をはじめの1回のみとし、その後はフィルムの吸水性能によった。水掛方法を最適化することにより、さらに涼感効果を向上させることが可能であると考えられる。なおこの試験では、水膜の赤外線カットによる水膜内側の涼感効果は示すことはできなかったが、これらを検証することによって、フィルム内外の涼感効果も期待できると考えられる。

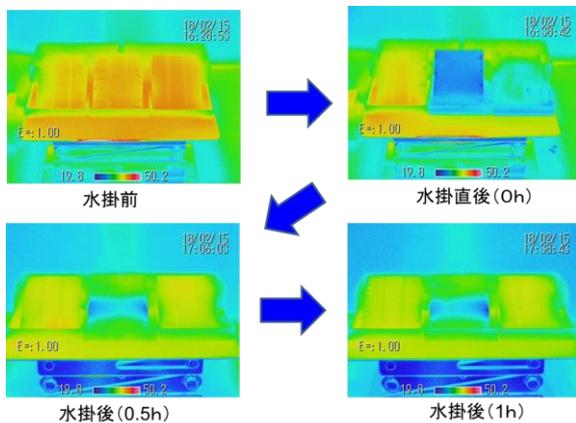


図12 水掛前と水掛後の温度分布

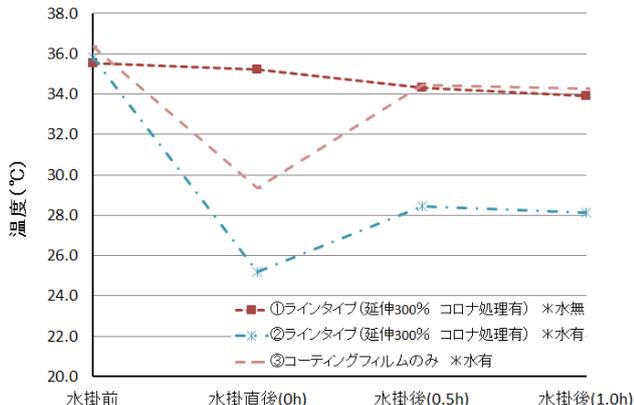


図13 水掛前と水掛後の温度変化

8. 機能性評価⑤ 表面機能材の活性化

8.1 研究方針

ラインタイプの表面微構造フィルムは、インクの割れ目やラインに生じる襷に、毛細管効果から表面機能材を担持する機能があると考えられる。また、インクに表面機能材を混ぜこれをフィルムにコートした後、延伸加工を行ってインクにクラック等の微構造を作製すれば、インクに担持されたまま機能材が露出する。これによりインク中の表面機能材を活性化できると考えられる。

つまり、本研究の微構造作製技術を表面機能材の担持技術及び高活性化技術として活用できないか検証した。

8.2 実験

8.2.1 試験片

表面機能材として光触媒酸化チタン(TiO₂)を使用した。表面機能材の担持として、ラインタイプの表面微構造に光触媒を担持させる方法(浸透法)と、コートインクに光触媒を添加後、基材フィルムにコート後延伸して微細なクラックを発生させ、練り込まれた光触媒を表面出しする方法(練込法)を各々作製した。詳細は次のとおりである。

①浸透法

浸透前のベースフィルムは、先項(5.2.1 試験片 コロナ処理有)と同様である。このフィルムを52×78×t1 mmのガラス板に全面張り付け、1%のTiO₂水溶液を0.1~1 g添加浸透させ、乾燥した。

②練込法

コート用インク(青インク)にTiO₂粉末をインク重量に対し10及び50%混合し、PEフィルム(膜厚100 μm)にバーコートで印刷し、乾燥後40×90 mmに切り出し、延伸300%で処理した。クラックが生じた部分は約22×60 mmである。

8.2.2 実験方法

浸透法と練込法で作製した試験片は次のとおり評価した。

○評価方法

- SEM(日本電子製 JXA-8600)による外観評価
- 光触媒機能によるアセトアルデヒドガスの分解効果
 - 1 Lのデドラーバックに100 ppmのアセトアルデヒドガス(AAガス)1Lと試験片を入れ、BLB0.1 mW/cm²の紫外線を照射し、経時時間後のAAガスの濃度変化を評価した。

8.3 結果と考察

浸透法による外観を図14に示す。また表面機能材の担持の様子を図15に示す。表面機能材は、ラインタイプの襷周辺に担持されているのが確認できた。浸透法によるアセトアルデヒド濃度と光触媒消臭機能の結果を図16に示す。光触媒の担持量が多くなるにつれて、アセトアルデヒドの分解が進むことが確認できた。また担持フィルムの表面を通気性のあるフィルムでラミネートし、担持を確実にする方法もあるが、指払拭程度では脱落が無く、ラインタイプの襷や深い溝はこれらの機能材を担持する有効な技術と考えられる。

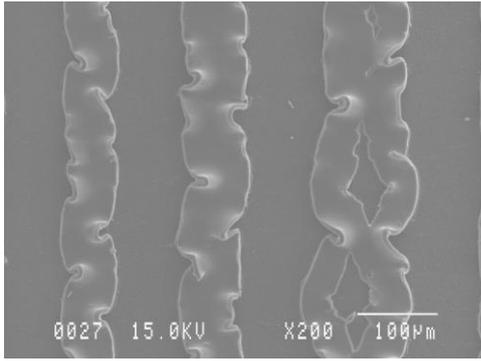


図14 浸透法による外観

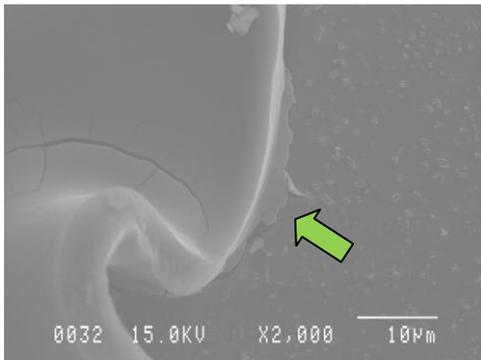


図15 表面機能材の担持 (TiO₂ 1g)

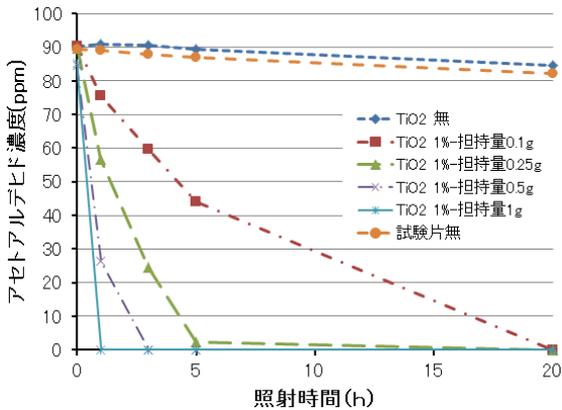


図16 アセトアルデヒド濃度と光触媒機能 (浸透法)

練込法による外観評価を、延伸前は図17に、延伸後は図18に示す。延伸前はコートインクに取り込まれている光触媒が、延伸によりコートインクの割れた部分で表面に露出することを期待するが、TiO₂の確認はできなかった。そこで練込法によるアセトアルデヒド濃度と光触媒消臭機能の結果を図19に示す。光触媒の配合率に関係なく、延伸処理していないものは消臭機能は見られないが、延伸によって消臭機能が発現することが分かった。TiO₂の配合率によって機能が向上しているが、延伸によって微細なクラックが発生し、表面機能材であるTiO₂の活性面が露出したためと考えられる。練込法では、練り込みのため密着力は高く、樹脂に埋没された表面機能材を高活性化すること大変有効な技術であることが確認できた。

本研究ではコートフィルムの微構造制御技術を表面機能材の担持技術としての可能性を検証したが、浸透法及

び練込法において、大変有効な技術として確認できた。

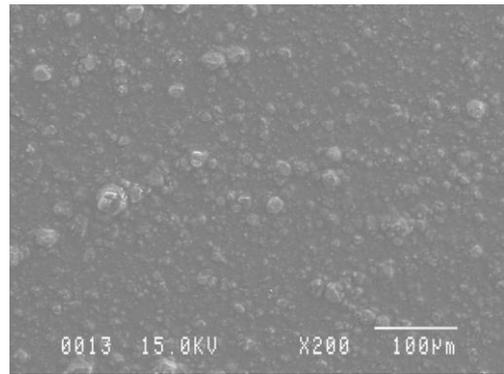


図17 塗り込み法による外観 (延伸前)

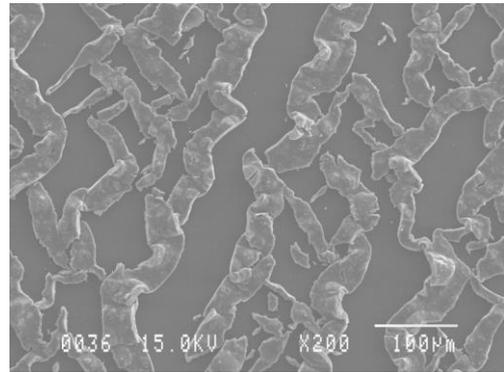


図18 練込法による外観 (300%延伸)

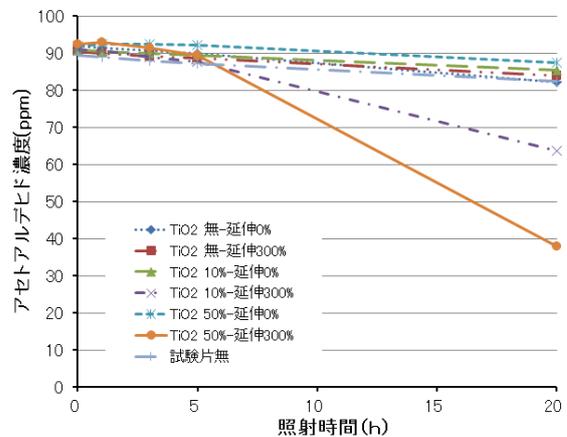


図19 アセトアルデヒド濃度と光触媒機能 (練込法)

9. まとめ

本年度は2軸延伸、印刷パターンを応用したコートフィルムのコート面にクラック等微細加工を行う新たな制御技術を開発し、水展開性、両親媒性、水跳ね性、涼感性及び表面機能材の担持に同技術を応用した各種機能性評価を行った。その結果、液体との表面機能や、担持した表面機能材の活性化等、様々な有効機能を見出した。

【参考文献】

- 1) 藤田ら, 岐阜県産業技術センター研究報告, No.11(2017)