

総論—最新機能性フィルムの動向

金井俊孝*

はじめに

プラスチックフィルムは包装分野、農業用分野、ディスプレイ、電子情報分野、医薬品包装分野など、非常に多くの分野に使用され、プラスチック成形品の39%がフィルム用途として使用されている¹⁾。そのなかでも重要な用途である包装用フィルムは長年、レジ袋、ごみ袋、お菓子、レトルトなどの食品包装、繊維の包装、PETボトルやカップ麺などのシュリンクフィルムなど広く使用されている。食品包装分野では内容物の保護だけでなく、食品の酸化による劣化防止や賞味期間を長くする (Long Life) 機能も果している。これらを製造するフィルム成形技術の最近の傾向としては、コストダウンのための高生産化、薄膜化、バリア性や機能性を高めるための多層・共押出成形、ラミネート、コーティング、蒸着等の開発が進んでいる。

食品包装だけでなく、ディスプレイ用の光学制御フィルム、携帯電話からEV車用電池セパレータやパッケージ、医薬品包装に至るまで、膨大な量のフィルムが使用され、日常生活するうえでなくてはならない存在になっている。また、最近では電子材料である有機EL、LCD、太陽電池などは微量の

水分の存在によりダメージを受け、寿命が大幅に短くなるため、電子部材の保護もフィルムの機能として、重要になってきている。

そこで、活発に研究が進められている機能性フィルムとして、特に、包装により内容物を長持ちさせるためにバリア性を高めた食品包装フィルム、医薬品、電池パッケージなどの包装フィルム、IT機器用フィルム、ディスプレイ用フレキシブルフィルムなどを取り上げ、更にフィルムの製造に欠かせないフィルム成形機や評価技術について最近の研究開発動向について概観する。

1. 機能性包装用・医療用・IT用フィルム・シート

最近、高機能フィルムが注目を浴びており、関連した展示会、研究会、講演会の開催や多くの本^{2), 3), 4)}も出版されている。以下に、最近報告されている機能性フィルムを取り上げてみる。

1.1 バリアフィルム

バリア性能を有するフィルムは、長年食品包装を中心に要望されてきたフィルムである。食品の長期保存、医薬品を安全に長期保護できるシート、有機ELや電池パッケージなどに代表される電子・工業用途での高度なバリア性フィルムはその代表例である。

バリア性樹脂と呼ばれるPVA・PVDC・PANは、どれも融点と分解点

が接近しているため、熱溶融加工に難点があったが、この点をもっとも有利に克服して実用化されたのがエチレンとビニルアルコールの共重合体EVOHである。多層フィルムのバリア層として、食品包装市場への導入から始まった用途は、医薬品や非食品包装など自身の多様化や、対象ガスの種類も酸素だけでなく二酸化炭素や匂い成分・有機蒸気などと種類も増し、更にはEVOHの二軸延伸フィルムはラミネート基材としても利用されている。バリア性を高めると熱成形性などの二次加工性やPPとの共押出二軸延伸性が劣る問題があるが、この欠点を改良した成形性に優れるEVOHを開発したとの報告がされている⁵⁾。

鮮度保持の包装の一例として、ヤマサ醤油の醤油容器⁶⁾は、柔らかなフィルム製の二重袋構造の容器 (PID/Pouch in dispenser) で、特殊な薄いフィルムの注ぎ口により、容器から醤油を注ぎ出すと袋はしぼむが、逆止弁のおかげで内部に空気が入りにくく、酸化を防いで常温でも長期間鮮度を保つことができる。キッコーマンは、やわらか密封ボトルを採用した商品を発売している⁷⁾。この醤油ボトルは二重構造になっていて、柔軟性と剛性を併せ持った外部容器の内側にフィルム製の袋を収め、袋のなかに醤油を充てんしている。この容器の内部袋の材質は、多層構造でバリア層と酸素捕捉層があると推定される。

* Toshitaka Kanai
KT Polymer 代表
Tel./Tax. 0438-62-4411

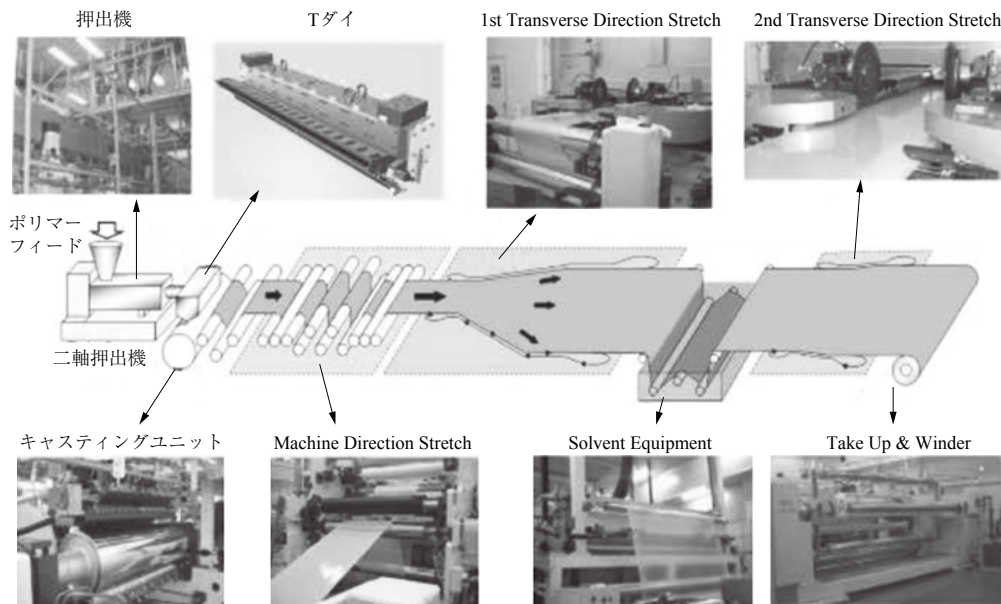


図1 セパレータ製造ラインの装置構成

1.2 LIB 電池用フィルムとコンデンサーフィルム

Liイオン電池 (LIB) の世界全体の市場規模は約2兆2,000億円 (2016年実績) で、今後の平均成長率は15%/年程度が見込まれている⁸⁾。モバイルパソコン、スマートフォンやタブレット端末などに代表されるスマートデバイスの台頭による小型LIBの需要に加え、自動車の電装化の進展・普及に伴う大型LIBの需要増大が期待され、将来的に大きく伸びが期待できる分野であり、注目されている。HIS Automotiveの予測ではEV車の世界販売台数が2015年の35万台から2025年には256万台に急増すると見込んでおり、素材企業の投資が活発化している。

EV車の開発が活発化しており、セパレータは2,000億円規模になっており、Liイオン電池に使用されるセパレータの開発・製造・低コスト化がますます重要になってきている。

東芝機械はLIB用湿式セパレータフィルム製造ライン (SFPU-32014XW) を2018年同社のソリューションフェアで一般公開しており、電池の製造を強化している中国市場で強みを発揮し

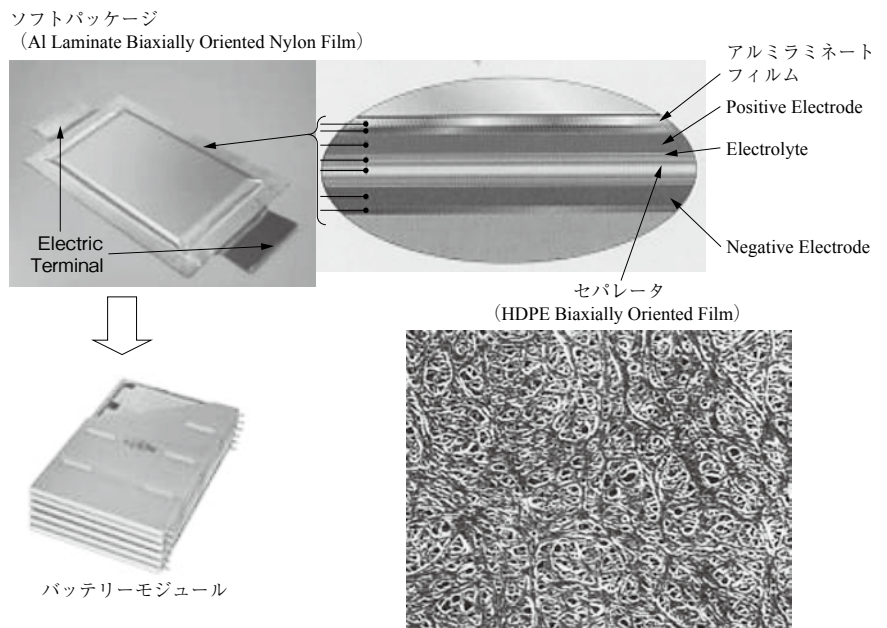


図2 リチウムイオン電池 (セパレータ, ソフトパッケージ)

ている⁹⁾。日本製鋼所やブルックナー社からも販売されている。日本製鋼所が開発した成形機 (図1) も報告されており¹⁰⁾、特徴は基材樹脂である高分子量PEと一緒に、多量の流動パラフィン (LP) を供給して均質化する点にある。LPの役割は、PEを膨潤させて可塑化を容易にしたり、LPを除去した後に形成される微細孔を形成させ

たりする点である。流動パラフィンの配合比率は60～70wt%と高いため、PEと均一に混練分散させるために混練性能の高い二軸スクリュ押出機TEXを採用している。二軸延伸フィルム成形機最大手のブルックナー社もセパレータ用延伸機を開発し、テスト機を設置し、試作体制も整っている。

電池セパレータ (図2) は微細な孔

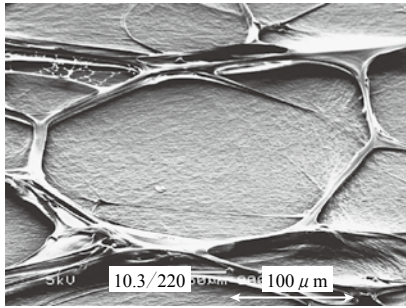
を均一に配置する構造になっており、EV車への移行に伴い、多くの需要が見込まれる。

LIB包材向けアルミラミネートフィルム（図2）は高強度、ハイバリア性

が要求される用途に適しており、市場規模は、今後電気自動車（EV車）が本格化すれば、急激な需要量になると期待されている。ラミネートフィルムとして、Nylon 25 μm /AL 40 μm /PP 50

μm のフィルム構成であるが、薄肉・軽量化の要望が強く、年々薄肉化傾向にある。PPのヒートシール層の構成やシール条件にノウハウがある¹¹⁾。PPは内部の圧力に強いが、長時間の圧力には弱い。PPのシール性は安全面からも非常に重要であり、またナイロンフィルムは、バリア層としてのAL層に対し、強度・熱成形性を付与し、変形追随性を持たせ深絞り性を向上させる機能を付与することであり、フィルムのすべての方向での伸び、強度の均一性が必要である。

PETは延伸性に優れるため、電子材料用、薄膜フィルムにも適しており、0.5 μm のコンデンサフィルムの成形が可能である。PPは耐電圧性能に優れているために、ハイブリッド車用などに薄膜フィルムが使用されており、高静電容量のため、2.5 μm レベルの薄膜が可能になっている。コンデンサフィルムに関する樹脂の特許も出願されている¹²⁾。PPコンデンサは表面凹凸形成も重要であり、クレーター構造を有する構造も報告されている¹³⁾、¹⁴⁾（図3）。



枠内数値：十点平均粗さRz (μm) / クレーター径 (μm)

図3 フィルム表面の凹凸制御（SEM写真）

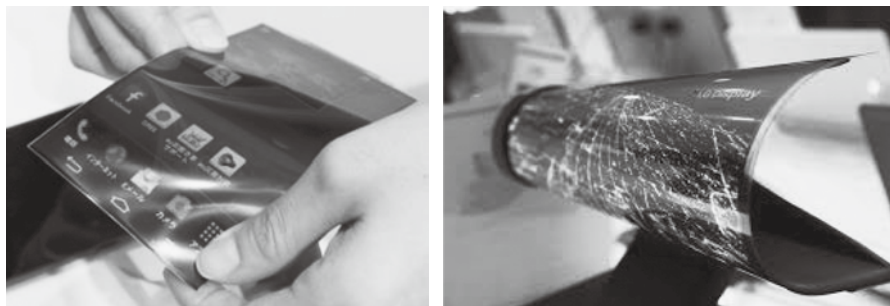


図4 フレキシブルな有機ELディスプレイ

1.3 IT・ディスプレイ用フィルム

液晶ディスプレイ（LCD）は、携帯電話、ノートパソコンなどのモバイル機器に幅広く応用され、TVでは更に高視野角フィルムの開発により、どの方向からでも良く見えるようになり、また薄型になったことにより大型の画面で大量生産により低コストで、入手できるようになっている。LCDは使用しているプラスチックの光学部材により、光の導光、反射、拡散、プリズム効果、偏光、視野拡大、反射抑制技術などを巧みに制御している。東洋紡はPETの延伸フィルムで超複屈折による虹むらを解消したフィルムを開発し、液晶ディスプレイの偏光子保護フィルムとして、採用が拡大している¹⁵⁾。

一方、有機ELは色鮮やかで、素早

折り畳み型スマホの登場で使用部材も変わる
（折り畳み型スマホのイメージ）

曲がる部材が必要に

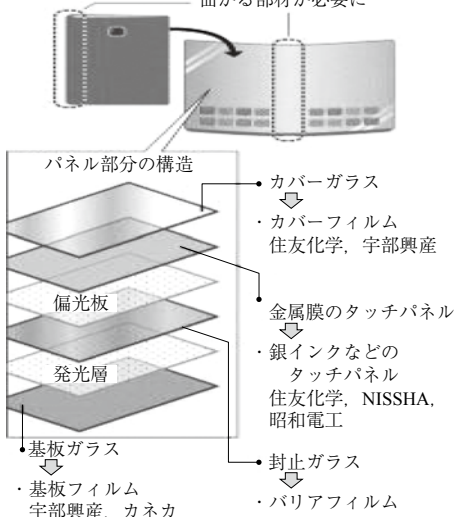


図5 折り畳み型スマートフォン



動きもくっきり映し出す鮮明な画像とバックライトが不要なため、薄く、軽く、そして光源を常時、光らせておく必要がなく、消費電力も抑えられ、曲げやすい特徴がある¹⁶⁾(図4)。LGは出光興産の有機EL材料を使用した有機ELのTVを開発販売し、日本の家電メーカーもLG製のパネルを使用している。中国国有のパネル最大手のBOEも多額の投資をして、有機EL・大型パネル工場を成都に建設する。

Apple社はスマートフォンiPhone Xに、有機ELディスプレイ(OLED)を採用している。有機ELの特徴を生かした薄膜化・軽量化・フレキシブルという機能を利用した折り曲げタイプのスマートフォンも開発段階¹⁷⁾(図5)であり、OLEDはLCD以上にハイバリア性能が要求されるため、フレキシブルな特徴を生かすため、有機・無機ハイブリッドバリアフィルムを各社開発中である。

富士フィルムは多層塗布技術で、優れた屈曲性($\phi 10\text{mm} \times 100$ 万回の曲げ回数の繰り返し屈曲試験での水蒸気透過性に変化なし)と高バリア $10^{-6}\text{g/m}^2/\text{day}$

で有機EL用にも適用可能なレベルのバリアフィルムを開発している¹⁸⁾。

東レは、シンプルな単層のバリア層で $10^{-4}\text{g/m}^2/\text{day}$ のバリア性を達成している。500回の繰り返しの折り曲げにも品質の保持が可能で、基材の上に塗布によるコーティング層を設けるタイプである。また、電子ペーパー用CNT透明導電性フィルムは二層構造により、CNT同士の凝集を防止し、CNTの分散性を飛躍的に向上させ、ナノオーダーのCNTを独立に分散できる構造にすることで、透明性90%と $0.00044\ \Omega \cdot \text{cm}$ の導電性を達成し、高透明導電性フィルムへの用途展開を行っている。CNTの電顕の分散状態の写真から、CNTの外径は1.5~2.0nmでかつ分散性が良好である。今後、薄くて折り畳めるタイプが販売される見込みで、ディスプレイ産業の世界市場が変化する可能性が高い。

自発光のため、バックライトが不要で、軽量でフレキシブルなバリアフィルムの特性を生かして、大型の宣伝広告表示用への応用¹⁹⁾やデザイン性にメリットがある有機ELの面照明分野

も本格化する可能性が現実味を帯びてくる。

1.4 太陽電池用フィルム・シート

(1) 太陽電池用バックシート

LCDの反射フィルムの技術を応用し、太陽光の半導体パネルの下に設置し、反射効率を上げるフィルムが開発販売されている。原理的には微細多孔のPET延伸フィルムである。封止樹脂と一体接合されるので、耐候性、水蒸気・ガスバリア性、電気絶縁性、接着性等の特性が重要であり、種々な機能を満足させるために多層フィルム構成になっている²⁰⁾。

(2) 有機薄膜太陽電池

最近ではシリコン系だけでなく、フラーレン誘導体を利用した有機薄膜太陽電池のエネルギー変換効率も10%のレベルに達し、現実味を帯びてきている。有機化合物を利用しているために、軽量かつフレキシブルな太陽電池ができる。印刷技術を応用して太陽電池ができるため、簡単なプロセスで太陽電池ができる(図6)²¹⁾。

モバイル・自動車・窓ガラス・建材などにも応用可能であるため、従来にない太陽電池分野の活用が可能である。今後は長寿命で、高効率な有機薄膜太陽電池の開発が期待され、薄膜でフレキシブルな電池にするには、バリア性、特に水蒸気バリア性や耐候性の優れた基材も必要となる(図7)²²⁾。

・有機薄膜太陽電池の層構造と製造時のイメージ

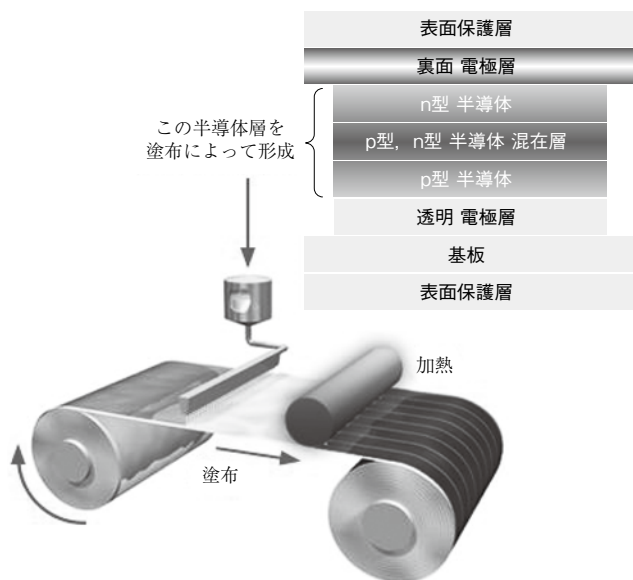


図6 有機薄膜太陽電池²¹⁾

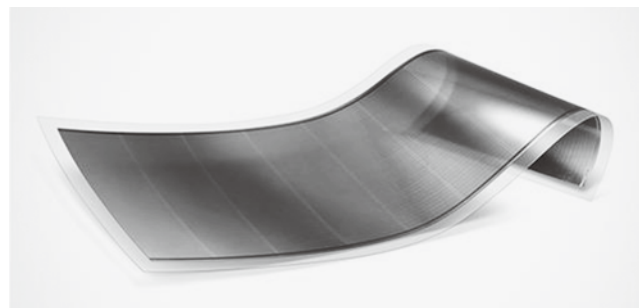


図7 フレキシブル有機薄膜太陽電池²²⁾

1.5 ウェアラブルデバイス用フィルム

コンピューターの小型化、軽量化に伴い、スマートフォンの普及によるモバイルネットの環境整備が整い、身につけて利用するウェアラブルデバイスが注目を集めている。例えば、Apple Watchなどに代表される腕時計デバイス、メガネ型デバイス、衣服埋め込み型デバイスなどが開発されている。

薄くて良く伸びる特徴を生かして、肌着の裏地に貼って心拍数などを測ることができるフィルム状の素材を開発し、体の状態がわかるスポーツウェアや医療分野での利用などが想定されている。肌に接する部分で筋肉の微弱な電気信号をとらえ、スマートフォンなどにデータを送って表示する。心拍数のほか、呼吸数や汗のかき具合など、メンタルトレーニングや居眠り運転の防止などへの応用展開が期待される。東京大学染谷隆夫教授らのグループから発表された超柔軟な有機LEDの研究も興味深い。超柔軟な有機光センサーを貼るだけで血中酸素濃度や脈拍の計測が可能となり皮膚がディスプレイになる²³⁾。

極薄の高分子フィルム上に有機LEDと有機光検出器を集積化し、皮膚に直接貼り付けることによって、装着感なく血中酸素濃度や脈拍数の計測

に成功している。今後、ヘルスケア、医療、福祉、スポーツ、ファッションなど多方面への応用が期待される²³⁾。

1.6 医療用フィルム

医薬品包装には還元鉄と塩化ナトリウム触媒を樹脂にブレンドした酸素吸収バリア材（例：オキシガード®）フィルムやアルミラミネートフィルムが使用されている。医薬品の点滴剤には、アミノ酸製剤、高カロリー栄養剤、酸素の影響で変質してしまう薬剤などがある。

しかし、医薬品包装の場合、薬事法の関係で、使用できる材料に制約がある。このため、ポリエチレン（PE）製輸液ボトルを両面アルミ箔構成の外装パウチに入れ、脱酸素剤を封入する方法やアクティブバリア機能を持つ外装パウチを適用する方法が採用されている。このアクティブバリア外装パウチの構成は、一方がPET／アルミ箔／オキシガードフィルム／シール層であり、他方はPET／パッシブバリア層／シール層で、透明多層フィルムが用いられている²⁴⁾。

今後、錠剤のPTP（press through pack）包装はバリア性で更に厳しい要求が求められており、図8で示したアルミ-延伸ナイロンラミネート／オキシキャッチ層／シール層からなる多層シートなどが検討されている。

1.7 加飾フィルム

加飾フィルムは自動車部品、家電製品、住宅設備、スマートフォン／タブレット端末など、幅広い用途に展開され、現在1,112億円規模の市場になっている²⁵⁾。

成形方法としては射出成形によるインモールド成形が主であるが、成形品に後から貼合、転写させるオーバーレイ法が開発され²⁶⁾、形状適応性が更に広がっている。インモールド成形は更にインモールドラミネーションとインモールド転写に分類される。

印刷、塗装、真空蒸着、着色などで加飾したフィルムあるいはシートを用いて、フィルムを成形品表面に貼合せる、あるいは印刷、塗装、真空蒸着などの加飾面を転写させる加飾技術はモバイル機器、通信機器、ソフト感を必要としない自動車内装品などに適用しやすい。本物の木の外観を出すために、3Mはインテリアトリムフィルムを開発した。このフィルムは真空圧空成形により基材に貼り付ける方式をとり、すべての曲線にフィルムが追従できるようになっており、印刷パターンはあらかじめ伸ばされた状態で木に見えるように設計されている²⁷⁾。Mercedes-Benzは車のボディをフィルムでラッピングすることで意匠性をもたした車を発表している²⁸⁾（図9）。加飾技術の利用により、各種のパターン、色など

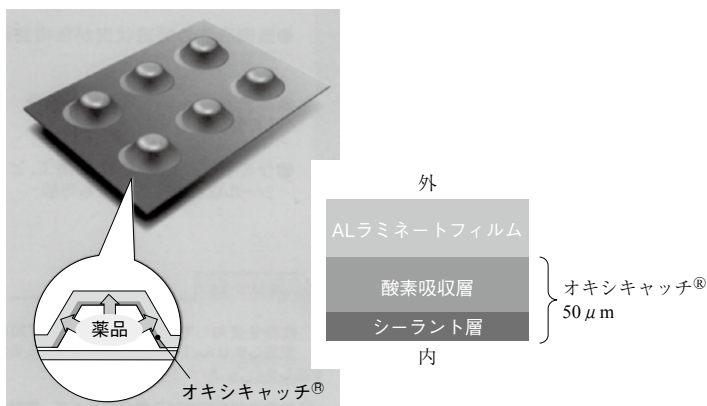


図8 アルミラミネート 酸素吸収PTP包装



図9 Mercedes-Benz SLS AMG Electric Drive : Paris 2012

を施すことができ、活発な動きのある技術である。

最近では、上越新幹線の現美新幹線にも加飾フィルムが使用され、鮮やかにデザインされた車体が注目を浴びている。デザイナーによる現代美術を新幹線に持ち込むことで、洗練された、よりインパクトの高いものに完成されている²⁹⁾。

今後、環境問題や省力化、付加価値向上、軽量化の観点からますます自動車産業における塗装代替加飾フィルムの要求が大きくなり、塗装ラインやメッキラインがいなくなる自動車製造も近い将来実現する可能性が高い。将来、自分でデザインした加飾フィルムを外装に用いることも可能になる時代が来るかもしれない。また、建材としても内装だけでなく、外装への展開が期待され、耐傷付性、耐スクラッチ性、耐候性の向上が重要となる。

2. フィルム成形技術及び評価技術

フィルムを製造するにはフィルム製造技術が不可欠である。フィルムには未延伸フィルムと延伸フィルムがある。未延伸フィルムはTダイキャスト法やインフレーション法があり、延伸フィルムにはテンター法二軸延伸（逐次二軸、同時二軸）やチューブラー延伸法がある³⁰⁾、³¹⁾。ここでは、最近開発が進んでいるフィルム成形機や二軸延伸機、延伸評価試験機、CAE技術について紹介する。

2.1 Tダイキャスト成形

機能性を付与するため、バリア層をフィルム中に配置する共押し出技術が進んでいる。Tダイではマルチマニホールドやフィードブロックダイ(図10)³¹⁾が一般に使用されている。前者はダイス出口手前で樹脂が合流するため、各層の厚み分布に優れるが、構造上から層数は最大5層までが主流で、層数が

多くなる場合には適さない。EVOHをバリア層として使用し、両表層にポリオレフィンを使用する場合、接着層が必要なため5層以上になる。後者は多くの層でも多層化が可能であるが、合流してからダイス出口までの流路が長く、粘度差の大きな樹脂を流すと包み込み効果や界面不安定流動などにより、各層の厚み精度、外観が悪化する場合がある²⁾。両者を組合せたマルチマニホールドとフィードブロックダイを組合せた共押し出技術も使用されている。

これらの技術を使用して、金属缶代替プラスチック容器なども開発されている。このカップは遮光性の高い4層の多層構造の容器で、中間層に酸素吸収層、その外層にバリア層(EVOH)、

内側・外層にPEやポリプロピレン(PP)を積層している(図11)³²⁾。この構成により、外層側からの透過酸素はバリア層で遮断し、遮断し切れなかった酸素も酸素吸収層で吸収することが可能である。また、容器内の残存酸素は内面側から酸素吸収層で吸収することで、長期保存が可能になった。また、従来の金属缶と比較し、開封が容易、蓋を剥がすと電子レンジでの加熱が可能、廃棄が容易、軽量化などのメリットがある。食品包装に機能を持たせるために、多くの多層フィルムが開発されている³⁾。

高透明化技術として、従来、結晶性樹脂は高透明性を有する分野には不得意とされてきたが、PPでも、シート

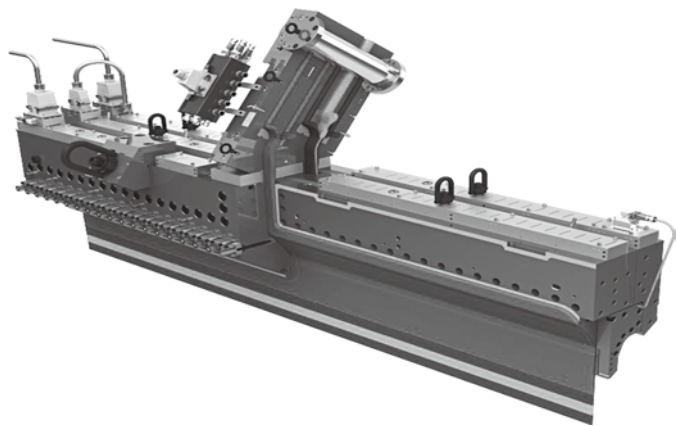


図10 フィードブロックを有するマルチマニホールダイ (Cloeren Incorporated)

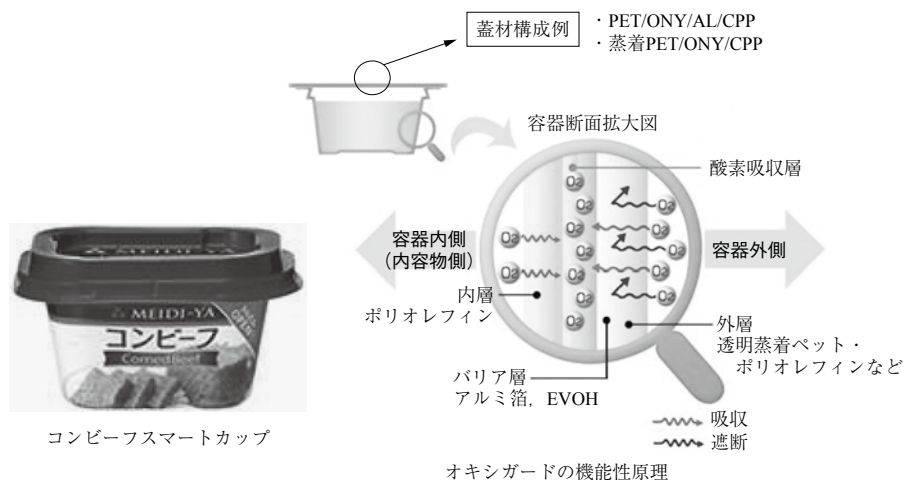


図11 多層ハイバリア構成による金属代替のスマートカップとオキシガードの原理³²⁾

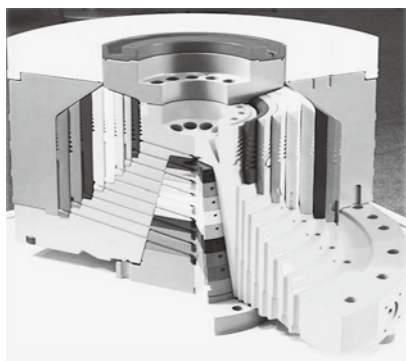


図12 9層のスパイラルダイスの構造³⁶⁾
(Gloucester Engineering Inc.)



図13 9層構成のインフレーション成形³⁶⁾
(Windmoller and Hoscher)

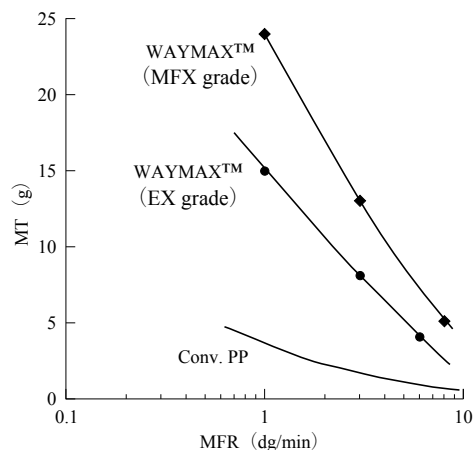


図14 高溶融張力PP (WAYMAX) と一般PPのMFR-MTの比較

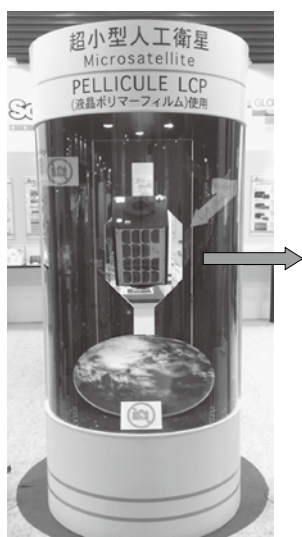
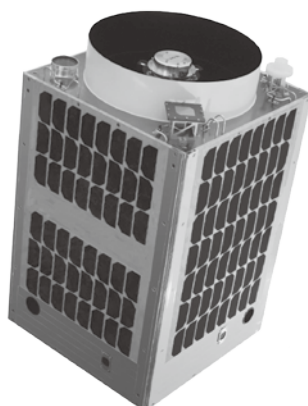


図15 LCPフィルムの人工衛星用途例



用されており、多層化が比較的容易にできる。ダイスを出てからMD及びTDの両方向に応力がかかるために、バランスのとれたフィルム成形が可能である。接着層が必要な場合には更に接着層をバリア樹脂の両側に配置する必要があり、層数が増える。

多層フィルム成形(図13)³⁶⁾で製造したバリア性を有する機能性フィルム・シートにより、内容物の食品・医薬品・IT部品の劣化が抑制され、Long life化が可能となり、我々が生活する上で必要不可欠になっている³⁷⁾。

バブル安定性を向上させるため、メタロセン触媒を使用し長鎖分岐を導入した、高溶融張力PP(図14)の開発により³⁸⁾、バブル安定性の向上や発泡フィルム・シートが開発されている。

高耐熱エンブレである液晶ポリマーはダイス内で配向しやすく、バランスしたフィルムが成形しにくいデメリットがあるが、新規開発した特殊成形により、バランスしたフィルムの製造が可能になり、液晶ポリマーの低線膨張係数、高周波特性、ハイバリア性、耐熱性などの特徴を生かして、フレキシブルプリント基板、スピーカーコーンや航空・宇宙分野への適用が可能になり(図15)、新たな用途展開が注目されている³⁹⁾。

成形で両面を急冷した後、熱処理を行うことにより、球晶サイズを小さくし、かつ球晶とマトリックスの屈折率をほぼ等しくすることにより、高透明化が可能である³³⁾。また、表面に低粘度の樹脂を流すことにより、せん断応力を下げ、配向結晶化を抑制³⁴⁾し、更に屈折率の等しい第三成分を添加して球晶生成を抑えることにより、透明性が向上し、PPでもガラスライクなシートが得られている³⁵⁾。

2.2 インフレーション成形

インフレーション成形はブロー比とドローダウン比を調整することで、バランスしたフィルムを成形するのに適

している。ただし、一般的に空冷方式が使用されているため、冷却効率の観点から高生産性を得ることが難しく、スパイラルダイスを使用することから厚み精度も、Tダイ成形よりも劣る傾向にある。そのため、厚み精度を向上させるために、エアリングの風量を局部的に制御したり、ヒートボルト方式で、最終フィルム厚みを計測しフィードバックする自動厚み制御方式が開発されている。

インフレーション成形でも、共押出多層化技術が高機能フィルム分野で多く使用されている³⁶⁾、³⁷⁾。インフレーション成形用の多層ダイスは図12³⁶⁾に示すような形状のダイスが一般的に使

2.3 二軸延伸機

二軸延伸フィルムの製造能力は世界で2,000万ton/年に達し、非常に多く生産されている。食品、タバコ、繊維包装などに多く使用されているポリオレフィン樹脂の二軸延伸フィルムの研究開発が行われている。例えば、PPでは高速化が進行し、最近の二軸延伸機は有効幅10m幅、巻取速度約600m/minが開発され、1機で3万5,000ton/年の生産量に達している(図16)³¹⁾。包装用途として更なる高速化による高生産性や、工業用途としてコンデンサフィルムに代表されるような薄膜・均一化・高次構造制御による表面凹凸制御技術^{13)、14)}、セパレータなどの均一で微細な孔径制御されたフィルムの開発などが注目されている⁴⁰⁾。また、バリア性を有する樹脂を共押し出したBOPPフィルムの開発も行われている。

最近ではPPだけでなく、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)の二軸延伸フィルムではチューブラー延伸法による高強度なシュリンクフィルムが製造されている。これは密度の異なる樹脂のブレンドで組成分布を広げることにより、延伸可能な温度範囲が狭いLLDPEの延伸性を改良し、突刺強度や衝撃強度の高いシュリンクフィルムが開発されて、ポリオレフィンのシュリンクフィルムの需要も伸びている^{41)、42)}。更に、PBTを用いたチューブラー法高強度二軸延伸フィルムが開発も行われ、PA6の欠点である高温でのバリア性にも優れており、レトルト分野や電池パッケージ分野への応用も考えられている⁴³⁾。

生産性の高い逐次二軸延伸テンター法で、PPやPETだけでなく、PA6やLLDPEの延伸フィルムが生産されている。LLDPEの延伸フィルムは未延伸の熔融キャストフィルムと比較し、薄膜化30%でも、衝撃強度が高く、引張り特性も高いため、PEフィルムと

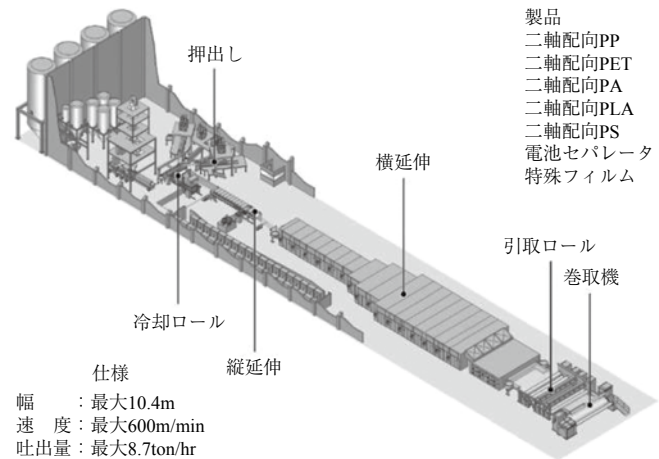


図16 逐次二軸延伸ライン

してだけでなく、PEシーラントとして展開されている。

また、PETボトル用シュリンクフィルムでも、低融点の共重合PETなどを利用し、逐次二軸延伸の製造方法を工夫することにより、MDとTDの物性バランスを保ちながら、MDにシュリンクし易いPETフィルムが開発されている⁴⁴⁾。

二軸延伸機のトップメーカーであるBruckner社は、ボーイングなしでフィルムが製造できるリニアモーターによる同時二軸延伸機 LISIM の販売を展開している^{30)、31)}。光軸や幅方向の収縮ムラが発生しにくく、製品の歩留まりもよく高品質で均質なフィルム用に適している。LISIMは常電導を利用し、縦/横のレールパターンを任意に変更可能な同時二軸延伸機で、スベリやキズが発生しにくいいため、光学用途・電子材料用途をターゲットに、高付加価値分野の光学・電子材料フィルム用途に展開されている。光学用としてボーイングを抑えるため、自由に延伸時のレールパターンやチャック間隔を変更して、TDの延伸時のレール形状及びMDのチャック間隔変更により両方向の延伸で類似した延伸挙動が可能であり、延伸終了時のMDチャック間隔を狭めることで、ボーイングを低減している。また、熱処理ゾーンでMD及び

TDの弛緩率を同時に変更可能である。

同時二軸延伸テンター法は、逐次二軸延伸では水素結合が強く、結晶化速度が速く延伸しにくいPA6やEVOHなどのフィルムの生産に利用されている。食品分野やIT分野でも、PA6系で熱収縮が少なく、ボーイングもほとんどない二軸フィルムが製造可能としている。また、EVOH層を含む共押し出PP/EVOHによる多層バリア二軸延伸フィルム、難燃性フィルム、PLA延伸フィルムなどのテーマでの研究開発も行われている。

2.4 評価技術

(1) 二軸延伸試験機による延伸性評価

二軸延伸性の評価と同時に、延伸中の高次構造変化の観察が可能な延伸機が開発されている^{45)、46)}。この二軸延伸試験機は図17に示したように、延伸中のS-S曲線が採取できるだけでなく、3軸の屈折率が評価できるように二つの光弾性変調器(PEM)を有する光学系、球晶構造の変化を観察できる光散乱装置を取り付け、更に延伸したフィルムの位相差分布を迅速に評価可能な設備を一体化し、かつ任意な多段延伸や延伸後の緩和を任意に制御できる仕様になっており、短時間に大量の情報がin-situで評価できる。

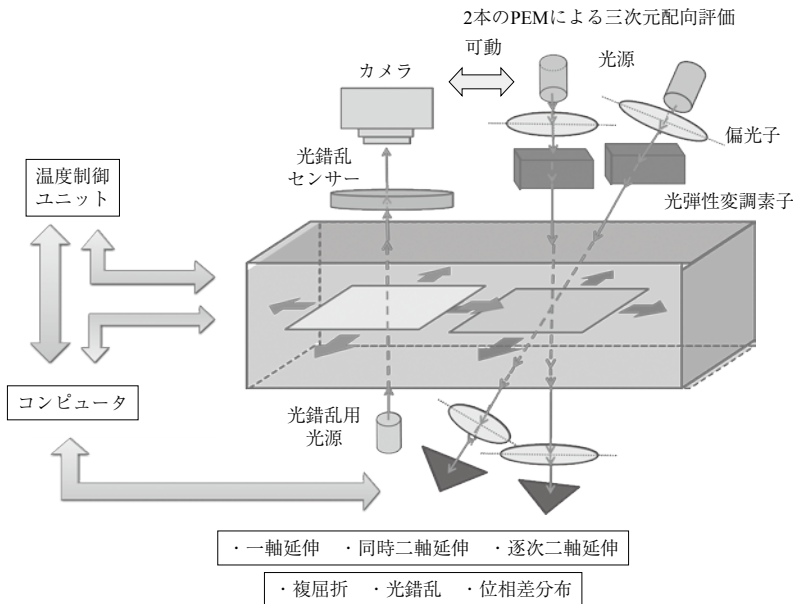


図17 二軸延伸フィルム試験機

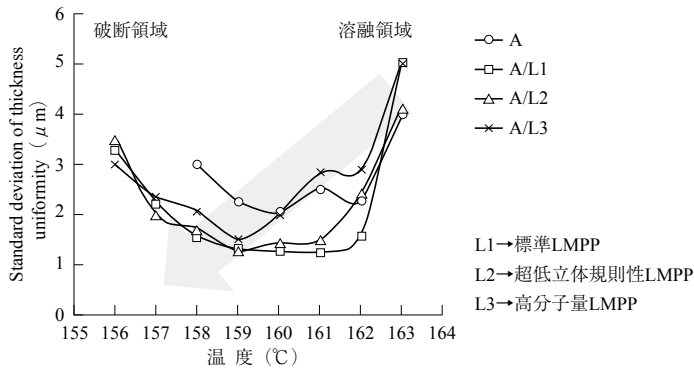


図18 延伸可能温度幅と偏肉精度

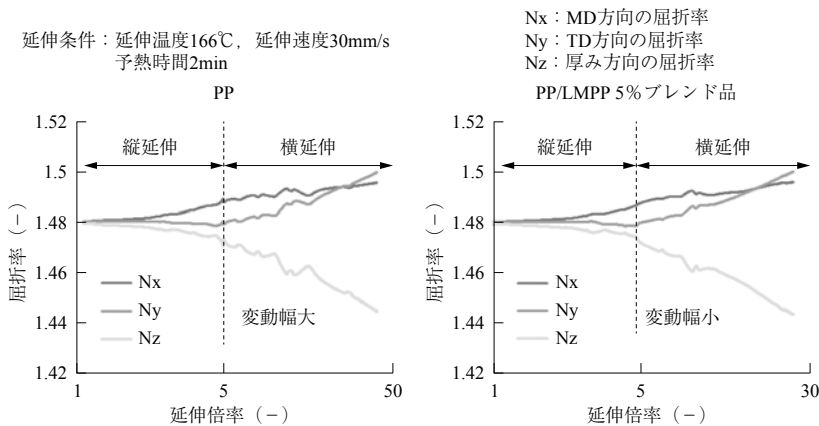


図19 三次元屈折率（超低立体規則性PP添加有無の比較）

結晶化速度を抑制できる超低立体規則性PP (LMPP)⁴⁷⁾ を通常のPPに少量ブレンドしたサンプルを用いて、縦延伸後のTD延伸過程の高次構造変化や二軸延伸性への影響が報告されている⁴⁵⁾。超低立体規則性PP (LMPP)の微量ブレンドによりPPの結晶化速度を遅くすると、MD延伸からTD延伸に移行時の屈折率の不安定領域が抑制され、変動幅が小さく、変動の領域も短くなる。LMPPのブレンドはネック延伸を弱め、不安定領域を狭くして、偏肉精度を向上させていることが評価できる。また、光散乱がin-situ測定できるため、球晶の変形や崩壊などの高次構造変化も同時に分かる。延伸終了時の位相差分布が観察できるため、光学均一性や偏肉精度も同時に測定結果として得られる。S-S曲線、三次元配向、球晶構造変化とも合わせて評価することで、樹脂性状、延伸中の構造変化や偏肉精度などの関係も評価できる⁴⁵⁾ (図18, 19)。

少量サンプルでも二軸延伸性能が評価でき、かつ延伸条件の影響、延伸間の緩和時間の影響や多段延伸効果が評価できる。更に、樹脂の違いによる同時二軸や逐次二軸延伸の適用性の判断にも、構造面と延伸性の面から評価可能である。

この二軸延伸試験機を用いて、PP^{45), 46)}、PE⁴⁸⁾、PA6⁴⁹⁾等の延伸性改良のための樹脂デザインや延伸条件などが報告されている。今後の二軸延伸フィルムの樹脂設計や延伸条件を探索するうえで、有力な評価手段になると期待される。

PETの研究では、Hassan, Cakmakらがin-situ解析による逐次二軸延伸中の応力変化、高次構造変化を延伸倍率や延伸温度を変化させて解析した結果、延伸プロセスが3つのSTEPに分けられることを報告している⁵⁰⁾。延伸後の緩和現象は延伸中の条件や配向に影響を受ける⁵¹⁾。また、熱処理に関しては低倍率延伸では複屈折が緩和する

ただだが、延伸倍率が大きくなるに従い、複屈折の緩和の後、配向結晶化度が進行することを報告している⁵²⁾。PLAについても、Cakmakらが同様な延伸挙動解析を行っており⁵³⁾、Chinsirikulらは高速の延伸速度で、高延伸倍率(MD5×TD5)の条件では高配向でかつ10nmレベルの微細な結晶構造有した高強度な二軸延伸PLAフィルムができることを報告している⁵⁴⁾。

(2) CAE技術

Tダイキャスト成形で、多重緩和のPTTモデルを使用して、有限要素法解析により、ネックイン挙動やドロレゾナンス挙動を予測している。分子量分布が狭く、長時間緩和成分の少なく、伸長粘度の立ち上がり度が小さい樹脂では、ネックイン量が多いがドロレゾナンスが発生しにくいことを定量的に予測している⁵⁵⁾。

二軸延伸過程中の応力-ひずみ曲線や変形パターン、応力パターンやボーリングの挙動を予測する解析も行われている。図20には同時二軸延伸での

解析例を示しているが、チャックにかかる応力やフィルムの厚み分布、変形パターンが予測でき、実験ではなかなか得られることが難しい延伸過程の挙動を把握することが可能で、延伸機開発、延伸条件の最適化など重要な役割を果たすことが可能である⁵⁶⁾。

2.5 フィルム用材料

透明高分子材料は、軽量で、複雑な形状でも成形がしやすく、柔軟性があり壊れにくく、印刷が容易などの特徴があり、ガラスではできない分野にも広く応用展開されている。

非晶性PETはクリア感があり、お菓子、IT部品や化粧品のケースに利用されている。PMMAは高分子のなかで最も透明性に優れた樹脂であり、各種レンズ、液晶ディスプレイ、加飾フィルムなど様々な用途に利用され、今後も高透明材料として期待されている。ただし、耐熱性は比較的低く、電子レンジ対応の用途には使用できない。

PCは高強度、耐熱性、COPやCOC

などは賦型性、耐熱性、バリア性、低複屈折、PETは低コストかつ二軸延伸性に優れている。PSは、耐熱性は低いが高コストで二次加工性に優れ、PPは結晶化制御技術により高透明で、かつ電子レンジ耐熱があるなど、それぞれの特徴を活かし、今後の成長が期待される。

更に、最近ではカーボンニュートラルの観点から、ポリ乳酸(PLA)、セルロースナノファイバーや、高導電性や高放熱の特徴を生かしたカーボンナノチューブなどの素材も注目されており、以下に簡単に述べてみたい。

(1) ポリ乳酸 (PLA)

PLAの結晶化速度や耐熱性はD体の濃度で大きく左右されるため、この値を4%以下に制御したPLAを溶融押出ししてシート化し、更に延伸することでフィルムを作製することができる⁵⁷⁾。PLAは比較的結晶サイズを小さく制御することができるため、透明で配向した延伸フィルムを作製することができるのである。通常、70～80℃程度

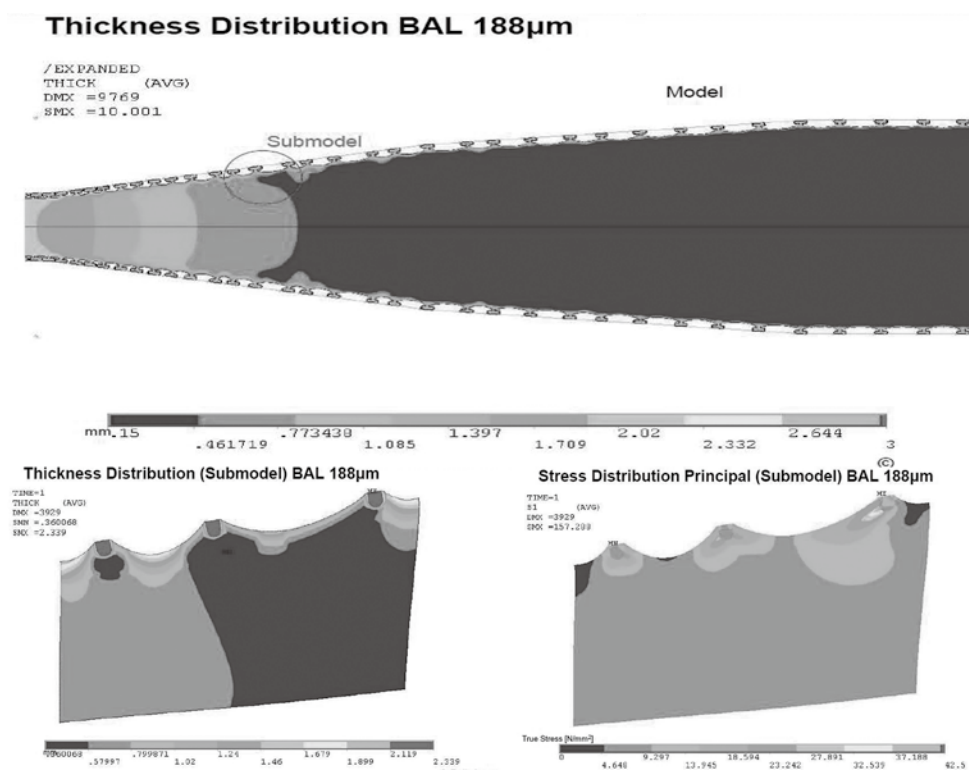


図20 同時二軸延伸中の厚みと応力解析例

の耐熱性を有する。

PLAを使用して医療用プラスチックや生分解プラスチックの研究が推進されており、PLA (T_m 160 ~ 170°C) はPET (T_m 260°C) と比較し、耐熱性が低い欠点があった。それを解決するために、ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸のステレオコンプレックスが新たな構造を形成することによる耐熱性向上 (200 ~ 230°C) が見出され、製品開発されている。マツダのカーシート、バスタオル、電子機器の筐体、TV外枠に使用開始されている⁵⁸⁾。

(2) ナノセルロースファイバー

植物由来材料であり、環境型資源であるセルロースナノファイバーも木質バイオマスの応用例として、最近注目を集めている。セルロースナノファイバーはセルロース分子鎖が規則的に配列した結晶性のマイクロフィブリルで直

径3 ~ 4nm、長さサブ μ m ~ 数 μ mのサイズからなっており、低線膨張係数、高強度・高弾性率、高透明性を有し、自動車部材の補強、スピーカーコーン、微細発泡容器、包装材料のバリア付与、ディスプレイのガラス代替などの応用が期待されている⁵⁹⁾。

(3) カーボンナノチューブを利用したフィルム

ナノ材料としてのカーボンナノチューブも、微分散技術を活用した電子ペーパーや曲げて成形してもセンサー機能を発現できるCNT透明電極としてスマホや自動車のタッチパネルへの応用、また高熱伝導性の性質を利用した高集積回路用の高放熱フィルムへの応用展開が期待される⁶⁰⁾。

(4) その他の材料

蒸着やコーティング技術により、透明性を維持しながら高バリア化、表面

傷つき防止などの技術も高度化してきており、燃費向上の自動車の窓ガラス、家電、車やバイクなどに高級感を付与する綺麗な印刷を施した成形品の加飾フィルム、光のどの方向からの入射でも成形品内の屈折をなくすゼロ・ゼロ複屈折材料⁶¹⁾、⁶²⁾、有機ELなどに適用できるフレキシブルなバリアフィルム、医療用の透明容器、金属缶代替として易開封で電子レンジにも利用可能で、廃棄が簡単な高バリア食品容器、各種酒類のボトル化など⁶³⁾、⁶⁴⁾、高透明高分子材料⁶⁵⁾の用途は今後益々拡大すると期待される。

3. 今後の機能性フィルムの開発

食品包装による食品の長期寿命化は、コンビニエンスストアやスーパー

表1 高機能フィルム・シートテーマ

| フィルム種類 | 高機能フィルム | 用途 | 要求特性 | 生産上の課題 |
|----------|---|------------------------------|--|--|
| 液晶用 | 偏光, 離型 位相差視野拡大, 反射ブリズム, 拡散プロテクト, | 大型TV パソコン 携帯電話 PDA | 高透明 寸法精度 低残留応力 低位相差 輝度・長期寿命 耐熱・透明薄膜 低異物 ハイバリア | 厚み均一性 コーティング 転写性 配向均一性 歩留まり 良表面外観 低ボーイング 表面処理技術 |
| 表示用 | 有機EL用超ハイバリア | 携帯, TV, 照明 | | |
| | 導電性フィルム | タッチパネル | | |
| 電池関係 | 電子ペーパー | 電子書籍 | | |
| | バックシート | 太陽電池 (無機, 有機) | 耐候性, 耐熱, 反射性, 低吸水 | |
| | 封止材シート | | 耐光性, 耐熱, 低温封止, 低吸水 | |
| | セパレーター | リチウムイオン電池 | 均一孔径, 融点, 自己修復 | |
| ソフトパッケージ | 高強度, ヒートシール, 深絞り, バリア | | | |
| 環境対応 | 超薄膜フィルム | 大容量コンデンサー | 薄膜, BDV, 凹凸 | 連続成形性 厚み均一性 加工安定性 |
| | PLA, 生分解性植物由来材 料, CNF | ゴミ袋, 農業資材 スピーカーコーン, 微細発泡体 | 加工性, 生分解 高弾性, 高強度 | |
| 食品包装 | ハイバリア包装 | 長期保存食品 | ハイバリア, 透明性 | |
| | レトルトフィルム | レトルト食品 | 易裂性, 衝撃性, ボイル特性 | |
| 透明包装・トレイ | 高透明フィルム | 文具, 化粧品パッケージ 電子レンジ対応トレイ | 高透明, 剛性 | 急冷, 結晶制御 熱成形性 |
| 加飾 | 加飾フィルム | 家電, IT 自動車, バイク, 建材 | 高透明, 印刷性, 耐傷付性, 耐候性 | 賦型性 厚み均一性 |
| 医療 | ハイバリア | PTP (両面ハイバリア) 輸液バック | ハイバリア, 成形性 透明性, 安全性 | 賦形性 異物フリー |

マーケットなどからの要望が高い。また、電子レンジ使用可能な透明フィルム・シートで、金属缶に近いレベルまでバリア性を達成できれば、賞味期限を長く伸ばせ、無駄を減少でき、食品、弁当、飲料分野など各種包装や容器への展開が期待できる。キーワードとして、ハイバリア、脱酸素、多層構造など、従来の技術を革新する必要がある。

PP, PETの二軸延伸フィルムはほとんどが逐次二軸延伸機で成形され、その生産能力はそれぞれ1,152万ton/年、660万ton/年に達している。PP, PETフィルムは食品包装を主体に幅広く使用されており、食品の長期寿命の観点からバリア性を要求する用途は多い。共押出ハイバリア二軸延伸フィルムの開発が行われている。EVOHの樹脂の改良と二軸延伸機の改良開発で、バリア性の高い共押出二軸延伸フィルムの開発により、食品の長寿命、低コストの透明フィルムの製造が期待される。

評価技術としては、まず小スケール、少量サンプルでの二軸延伸試験機での検討を行い、延伸性の評価、延伸メカニズムの研究、延伸性の動的な観察、CAE解析などを含めた研究により、効率的で短期間の開発研究で、早期の開発が必要と考えている。

ハイバリア性能という観点では、IT分野で有機EL用の有機・無機積層構造を有した透明バリアフィルムをはじめとして、液晶ディスプレイ、太陽電池などの分野でバリア性の向上検討が積極的に行われており、分野は異なるがバリア技術としては共通技術である。

最後に、機能性フィルム・シートとして、活発に研究開発が進められている興味ある高機能フィルムのテーマの一覧表を表1に示しておく。

参考文献

- 1) 経済産業省生産動態統計年報「2015年プラスチック製品統計」。
- 2) 産業を支える機能性フィルム, 機能性フィルム研究会編 (2013)。
- 3) 機能性包装フィルム・容器の開発と応用, 監修 金井俊孝 (CMC出版, 2015)。
- 4) 高機能フィルムの開発と応用, 監修 金井俊孝 (CMC出版, 2016)。
- 5) 小室綾平, 古川和也, 松井一高, 小野裕之, 成形加工シンポジウム'17, 249 (2017)。
- 6) ヤマサ醤油(株)ホームページ 商品情報。
- 7) キッコマン(株)ホームページ 商品情報。
- 8) 富士経済, 二次電池の市場調査 (2017)。
- 9) コンバーテック, **46** (6), 29 (2018)。
- 10) 山澤隆行, 藤原幸雄, 木村嘉隆, 鎌谷敏夫, 兼山政輝, 井上茂樹, 柿崎淳, 福島武, 日本製鋼所技報 No.66, 1-22 (2015.10)。
- 11) 奥下正隆, 成形加工, **22** (6), 279-286 (2010)。
- 12) 特許 4653852, 2011.3.16, 王子製紙, 石渡忠和, 松尾祥宜, 荒木哲夫, 宍戸雄一 (2011)。
- 13) S.Tamura, K.Takino, T.Yamada, T.Kanai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **126**, 501 (2012)。
- 14) S.Tamura, T.Kanai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **136** (5), 3555 (2013)。
- 15) 日本経済新聞社 朝刊, 2018年2月27日付。
- 16) 日本経済新聞社 ホームページ, 2016年6月13日。
- 17) 日本経済新聞社 朝刊, 2018年2月12日付。
- 18) 鈴木信也, 成形加工, **27** (2), 61 (2015)。
- 19) LG 有機ELテレビのホームページ (2015)。
- 20) 小山松 敦, 高分子学会第46回フィルム研究会講座 (2010)。
- 21) 有機薄膜太陽電池 三菱ケミカルホールディングスホームページから引用。
- 22) Engadget 日本語版, 2016年1月5日。
- 23) 米国「Science Advances」誌, オンライン速報版, 2016年4月15日 (米国時間)。
- 24) 葛良忠彦, フィルムの機能性向上と成形加工・分析・評価技術II (監修: 金井俊孝) 第6章第2節, 164-175 (Andtech出版, 2013年1月)。
- 25) 富士経済, 加飾フィルム関連市場の展望とメーカー戦略 2013年。
- 26) 榊井捷平, 加飾技術概論, コンバーテック, **43** (9), 46-52 (2015)。日本写真印刷ホームページ, http://www.nissha.co.jp/industrial_m/index.html
- 27) 佐々木信, 加飾フィルム・材料・加工技術の最新開発と自動車用途展開 第2章3項 (Andtech出版, 2015.3)
- 28) 湯澤幸代, 吉田 耕, 塗料の研究, (156), 32 (2014)。
- 29) JR 東日本ホームページ, 現美新幹線
- 30) フィルム成形のプロセス技術, 監修 金井俊孝 (Andtech社, 2016)。
- 31) Polymer Processing Advances, T.Kanai, G. A. Campbell (Eds.) (Hanser Publications, 2014)。
- 32) 久保典昭, 食品と開発, **49** (7), 21-23 (2014)。
- 33) A.Funaki, T.Kanai, Y.Saito, T.Yamada, *Polym.Eng.Sci.*, **50**(12)2356-2365(2010)。
- 34) 船木章, 蔵谷祥太, 山田敏郎, 金井俊孝, 成形加工, **23** (5), 229-235 (2011)。
- 35) A. Funaki, K. Kondo, T. Kanai, *Polym. Eng.Sci.*, **51** (6), 1066-1077 (2011)。
- 36) K.Xiao, M.Zatloukal, Chapter 3 P81 in Polymer Processing Advances, T.Kanai, G.A.Campbell (Eds.), (Hanser Publications, 2014)。
- 37) 伊藤忠マシテクノス, コンバーテック, 519, 72 (2016)。
- 38) 梅森昌樹, 堀田幸生, 飛鳥一雄, 高橋邦宣, 北浦慎一, 成形加工2015 要旨集, 267 (2015)。
- 39) 中島義明, 吉田正樹, 浜中裕司, コンバーテック, 521, 88 (2016)。
- 40) 伊藤達也, フィルムの機能性向上と成形加工・分析・評価技術 第4章2項 (Andtech出版 2013.3)。
- 41) H.Uehara, K.Sakauchi, T.Kanai, T.Yamada, *Int.Polym.Process*, **19** (2), 163-171 (2004)。
- 42) H.Uehara, K.Sakauchi, T.Kanai, T.Yamada, *Int.Polym. Process*, **19** (2), 172-179 (2004)。
- 43) 永江修一, 日本食品包装協会, 152号, 10月, 1 (2016)。コンバーテック, 516, 108 (2016)。
- 44) 春田雅幸, 向山幸伸, 多保田規, 伊藤勝也, 野々村千里, 成形加工, **22** (3), 160-167 (2010)。
- 45) T.Kanai, K.Egoshi, S.Ohno, T.Takebe, *Advances in Polymer Technology*, Sep.17, 2017 DOI: 10.1002/adv.21884 (2017)。
- 46) K.Egoshi, T.Kanai, K.Tamura, *J. Polym. Eng. Doi:10.1515/polyeng-2017-0210* (2018)。
- 47) 武部智明, 南 裕, 金井俊孝, 成形加工, **21** (4), 202-207 (2009)。
- 48) 平松吉孝, 山田敏郎, 武部智明, 金井俊孝, 成形加工シンポジウム2012要旨集, 221-222 (2012)。
- 49) 奥山佳宗, 中山夏実, 山田敏郎, 高重真男, 金井俊孝, 成形加工シンポジウム2012要旨集, 113-114 (2012)。
- 50) M.K.Hassan, M.Cakmak, *Polymer*, **55**, 5245 (2014)。

- 51) M.K.Hassan, M.Cakmak, *Macromolecules*, **48**, 4657 (2015).
- 52) M.K.Hassan, M.Cakmak, *Polymer Engineering and Science*, **57**, 550 (2017).
- 53) X.Ou, M.Cakmak, *Polymer*, **51**, 783 (2010).
- 54) P.Jariyasakoolroj, K.Tashiro, H.Wang, H.Yamamoto, W.Chinsirikul, N.Kerddonfag, S.Chirachanchai, *Polymer*, **68**, 234 (2015).
- 55) 大槻安彦, 成形加工, **28**, 446 (2016).
- 56) J.Breil, Chapter 8, *Polymer Processing Advances*, T.Kanai, G.A.Campbell (Eds.) (Hanser Publications, 2014)
- 57) 角川仁人, 上田一恵, フィルムの機能性向上と成形加工・分析・評価技術, 第10章第2節 (Andtech出版, 2013.3)
- 58) 遠藤浩平, フィルムの機能性向上と成形加工・分析・評価技術 第10章第4節 218-223 (Andtech出版, 2010.8)
- 59) ナノセルロース, ナノセルロースフォーラム編, 日刊工業新聞社, 2015.8.28.
- 60) ナノカーボンのすべて, 新エネルギー・産業技術総合開発機構編, 日刊工業新聞社, 2016.12.26.
- 61) 多加谷明広, 小池康博, 成形加工, **20**(3), 144 (2008).
- 62) 旭化成ホームページ, プレスリリース 2014年6月19日.
- 63) 凸版印刷, 2011年7月1日付ニュースリリース.
- 64) 白鶴酒造, ホームページ 2011年07月08日付ニュースリリース.
- 65) 金井俊孝, 高分子材料の高透明化技術, 高分子, **64** (7), 421-423 (2015)