

食品包装用途におけるバリア機能

塩化ビニリデン衛生協議会
塗剤・コート部会

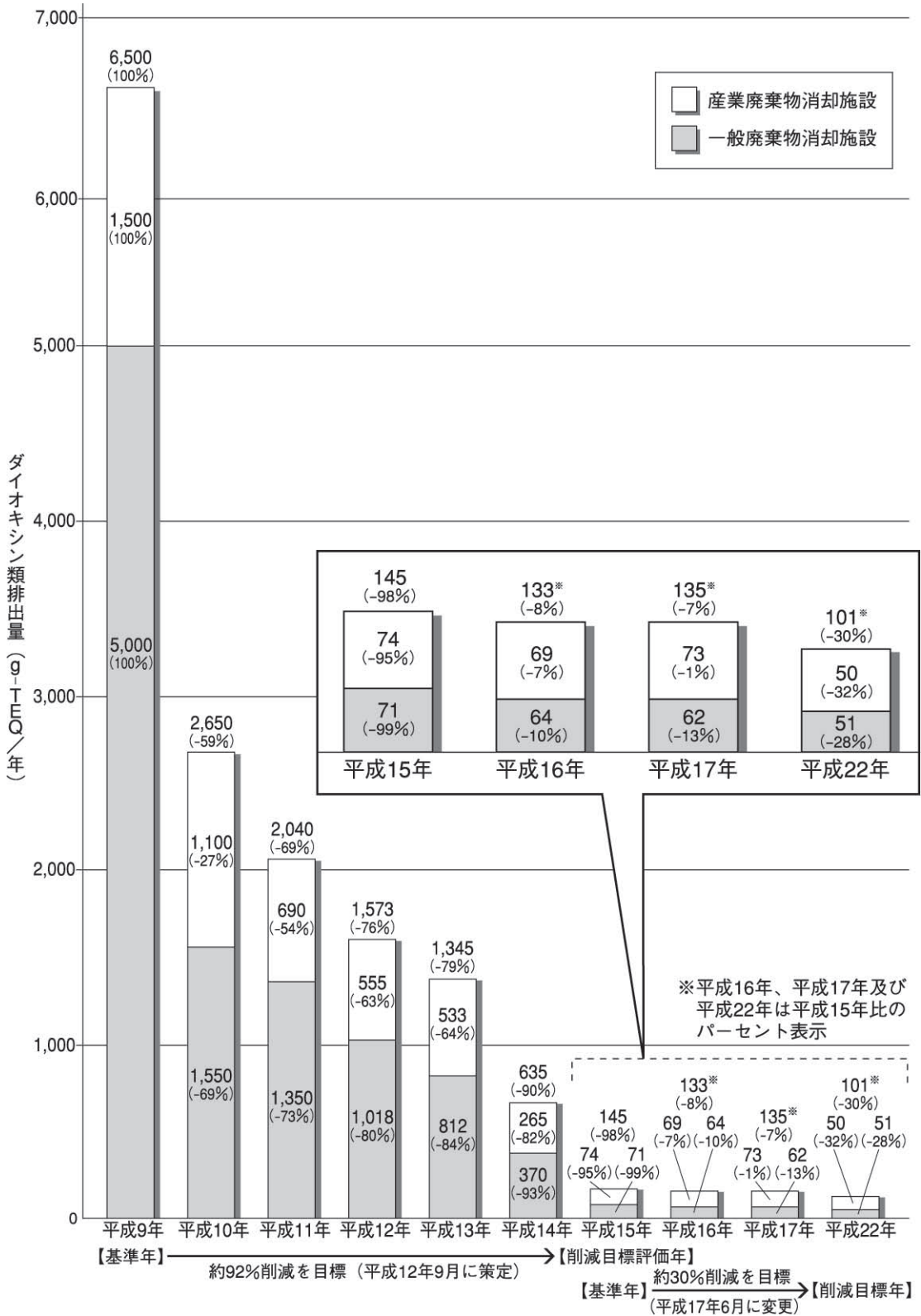
1. はじめに

ポリ塩化ビニリデンコート(以下PVDCコート)フィルムは、酸素ガスバリア性の湿度依存性が小さくあらゆる環境にて使用が可能であり、また、防湿性も良好であることから1953年頃より、包装資材として多く使われてきた。¹⁾ しかしながら1997年前後のダイオキシン問題に端を発して、PVDCコートフィルムは包装資材としてその使用を敬遠される事が多くなり、非塩素系のガスバリアフィルムが多くのフィルムメーカーから上市され、それに代替されることが多くなった。そのPVDCコートフィルムの忌避に対して、『塩化ビニリデン衛生協議会』では、これまでポリ塩化ビニリデンの燃焼とダイオキシンの関係^{2~4)}やPVDCコートフィルムの環境負荷⁵⁾に関して『ビニリデン協だより』にて報告する等をして塩化ビニリデン樹脂を使用される方々のご理解を得ることに努力してきた。

一方で当時、厚生労働省は、問題視されたダイオキシンの発生量を削減するために、塩素系プラスチックの使用制限ではなく、800℃以上の高温焼却機能を備え、その他のダイオキシン抑制対策の取られた新型焼却炉の建設を進めるという方向性を打ち出した。その結果、図1の様に当初の計画よりも現在、ダイオキシンの発生量を抑制することができた。ここ最近では、これにより、市場からのPVDCコートフィルムへの誤解も大きく払拭されつつあり、バリア性包装材料としての価値が再認識されつつある。そこで本稿では、再度、他のガスバリアフィルムとの酸素バリア性、水蒸気バリア性、保香性及び保存性の性能比較を実施し、その有用性を評価した結果を報告する。

図1 廃棄物処理施設からのダイオキシン類排出量の推移

出典：平成18年9月19日 環境省発表資料



2. 物性評価

評価用サンプルとして、表1に示したラミネートフィルムを使用した。

表1 測定に使用したラミネートフィルム

	分類	ラミネート構成
①	PVDCコートフィルム	K-OP (20 μm)//LLDPE (50 μm)
②		K-ONy (15 μm)//LLDPE (50 μm)
③	非塩素系フィルム	MXD-ONy (15 μm)//LLDPE (50 μm)
④		VM(透明)-PET (12 μm)//LLDPE (50 μm)
⑤		VM(透明)-ONy (15 μm)//LLDPE (50 μm)
⑥		PVA-OP (20 μm)//LLDPE (50 μm)

(用語の説明)

K-OP：PVDCコート二軸延伸ポリプロピレン

LLDPE：直鎖状低密度ポリエチレン

K-ONy：PVDCコート二軸延伸ナイロン

MXD-ONy：ナイロン6/MXD-6複層二軸延伸ナイロン

VM(透明)-PET：透明蒸着二軸延伸ポリエステル

VM(透明)-ONy：透明蒸着二軸延伸ナイロン

PVA-OP：ポリビニルアルコールコート二軸延伸ポリプロピレン

//：ドライラミネートを示す

()内は厚みを示す

2-1. 酸素ガスバリア性

【実験】

各ラミネートフィルムの酸素透過度をJIS K-7126Bに準拠して、20℃にて相対湿度40%RH、60%RH、75%RH、90%RHの条件にて測定した。装置はModern Controls社製OXTRAN-MODEL2/20を用いた。測定結果を図2-1、図2-2に示した。

また、①～⑤のフィルムの酸素ガスバリア性の耐屈曲性を評価するためゲルボフレックステスターを用い、23℃ 50%RHの環境下で100回の屈曲テストを実施した。それらの試料を20℃ 60%RH、20℃ 90%RHの条件下で酸素透過度を測定した。その結果をゲルボフレックステスト前の酸素透過度と共に図3-1、図3-2に示した。

図2-1 各バリアフィルムの酸素透過度の湿度依存性

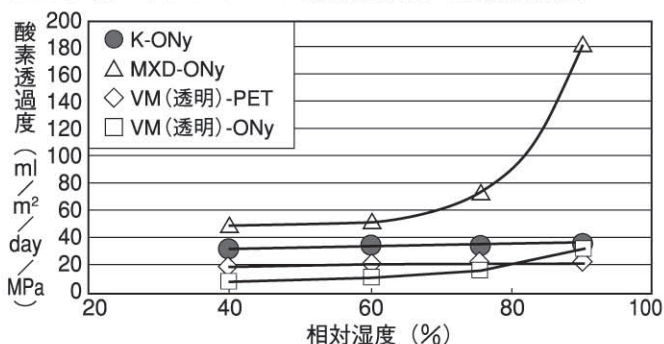


図2-2 各バリアフィルムの酸素透過度の湿度依存性

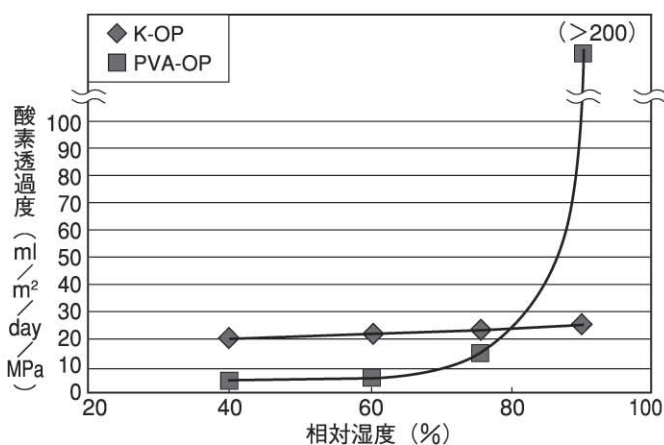


図2-1、図2-2からわかるように、PVDCコートフィルム(K-OP、K-ONy)及びVM(透明)-PETのみが相対湿度に対して、ほぼ一定の酸素透過度を示した。一方で、MXD-ONy、PVA-OPでは80%RHから90%RHにかけて非常に酸素透過度が高くなる傾向が見られた。PVA-OPの20℃ 90%RHでの酸素透過度は、200ml/m²/day/MPa以上であり、測定限界を超えていたのでデータは載せていない。これは、PVA及びMXD6のバリア性樹脂が親水基を有しているために、高い相対湿度では、水蒸気が酸素透過度に対して悪化させるためであると思われる。

図2-1、図2-2では、VM(透明)-PETが20℃ 90%RH下において、

K-OP、K-ONyに比べて優れた酸素透過度を示したが、図3-1、2からわかるように、ゲルボフレックステスト後では、VM(透明)-PETは、ゲルボフレックステスト前と比べて大きく劣化することがわかる。VM(透明)-PETと同様の蒸着層を有するVM(透明)-ONyでもゲルボフレックステストにより、酸素透過度は大きく劣化する結果となった。

これは、K-OP、K-ONyではPVDCという韌性高分子が酸素ガスバリア性を担っているために屈曲に非常に強いものに対して、VM(透明)-PET、VM(透明)-ONyでは、屈曲に弱い金属酸化物の蒸着層が酸素ガスバリア性を担っているので、このような処理によって、ガスバリア層が破壊されたためであると考えられる。この耐屈曲性は、包装材料にとって、加工(印刷、ラミネート)中及び食品包装後の輸送段階において重要な性能であり、PVDCコートフィルムは包装材料として非常に優れていると言える。

以上述べてきたようにPVDCコートフィルムは、相対湿度に対してガスバリア性の変化が非常に少なく、内容物の種類、外部環境に対して非常に幅広く使用できる。且つ耐屈曲性に優れていることから加工中、及び包装物の輸送中に酸素ガスバリア性の劣化が少なく安心して使用できる包装材料の一つと考えられる。

図3-1 各バリアフィルムの酸素透過度のゲルボフレックス耐性
20℃, 60%RH

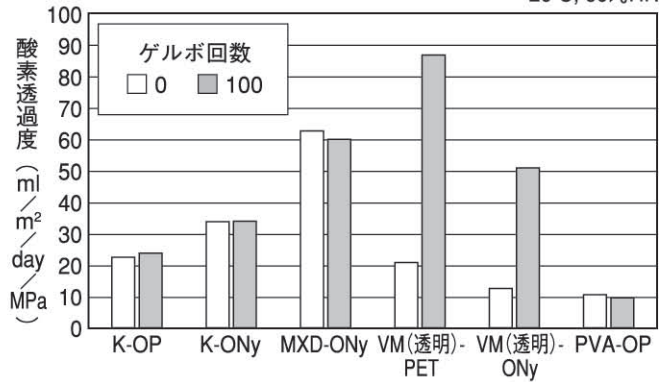
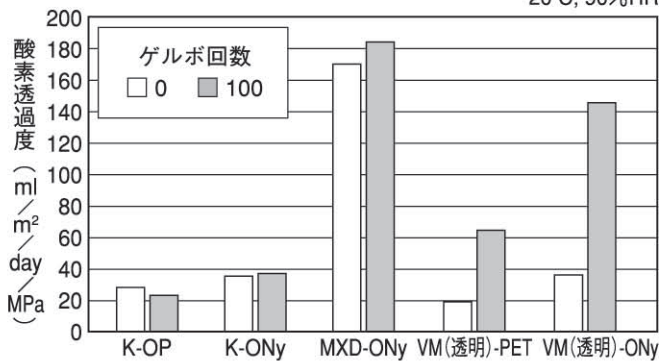


図3-2 各バリアフィルムの酸素透過度のゲルボフレックス耐性
20℃, 90%RH



2-2. 水蒸気バリア性

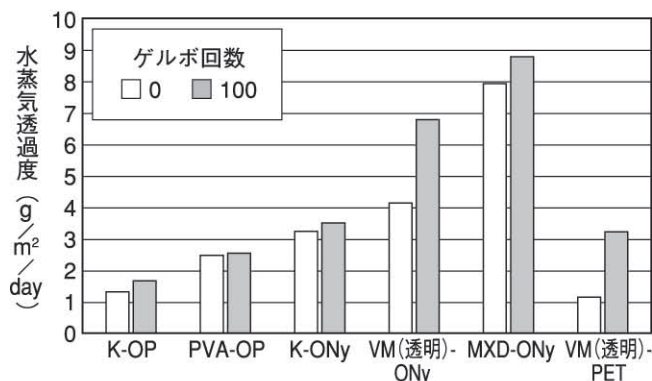
【実験】

各ラミネートフィルムの水蒸気透過度をJIS-K-7129に準拠して、40℃にて相対湿度90%RHの条件にて測定した。装置はModern Controls社製PERMATRAN-W MODEL3/33を用いた。また、①～⑥のフィルムに対してゲルボフレックステストを23℃ 50%RHにて100回実施した後、40℃ 90%RH下の条件下で水蒸気透過度を測定した。結果を図4に示した。

【結果と考察】

酸素透過度と同様に、VM(透明)-PET、VM(透明)-ONyはゲルボフレックステストにより、水蒸気透過度も劣化する事が分かる。また、それ以外の靱性高分子を用いたガスバリア性フィルムではゲルボフレックステストにより水蒸気透過度の劣化は見られない。特にK-OP、K-ONyは、他のガスバリアフィルムよりも水蒸気透過度が良好である。中でもK-ONyは他のナイロン系フィルム(MXD-ONy、VM(透明)-ONy)に比較して、ゲルボフレックステスト後の水蒸気透過度は約1/2であった。ナイロン系フィルムが水物包装によく使用されることを考えると、K-ONyを使用することにより、他のナイロン系ガスバリアフィルムを使用する時よりも食品袋中の水分の重量減少が、抑制されるといえる。これは食品の重量変化が重要な品質管理項目の一つであることから、K-ONyの非常に大きな強みである。

図4 各バリアフィルムの水蒸気透過度のゲルボフレックス耐性



3. 食品保存性

3-1. 保香性試験

【実験】

各サンプルフィルムにて70mm×70mmの三方袋を作製し、内容物として「食酢」を9ml充填し充填包装体とした。褐色の密栓付広口試薬瓶に、内容物が充填された充填包装体を入れて密栓し、その瓶を23℃、50%RH環境下にて保管した。適当な期間保管し、瓶中に充填包装体から揮散した臭気をパネラー5名にて評価実施し、その結果の平均を評価結果とした。尚、評価は5段階で行い臭気の漏れが無い状態を1、明確にある状態を5とした。

【結果と考察】

評価結果を表2に示した。「食酢」に対して、K-OP、K-ONyは1ヶ月経過後でも、全く臭いが漏れておらず、他のガスバリアフィルムに比較して非常に良好な結果が得られた。食酢が含まれる食品は、『珍味』、『ソース類』、『マヨネーズ』『とろろ昆布』『紅しょうが』等々非常に多く、その保香性に優れる事は、PVDCコートフィルムの一つの特長と言える。

表2 各充填構成体の保香試験結果

内容物：食酢

日数	K-OP	K-ONy	MXD-ONy	VM(透明)-PET	VM(透明)-ONy	PVA-OP
1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	1	2	1
7	1	1	1	1	1	3
14	1	1	1	1	4	4
21	1	1	1	1	5	5
28	1	1	1	2	5	5

☆評価基準 ; 臭気もれ無し：1---->3---->5：臭気もれ有り

3-2. 醤油変色試験

【実験】

表1におけるサンプルの中でナイロン系のガスバリアフィルム(表1中②③⑤)、及びVM(透明)-PET(表1中④)を用いて、「醤油」の変色試験を行った。尚、本試験では標準サンプルとしてONy(15)//LLDPE(50)を用いた。各フィルムサンプルについて70mm×70mmの三方袋に「醤油」10mlを充填し、充填構成体を作成した。下記のA、Bの処理を行った充填構成体を、40℃ 90%RH環境下にて1ヶ月間保管し、適当な保管期間にてOD値を測定した。このOD値が高くなる事は、「醤油」の色が濃くなることを示している。

OD値は、下記計算式により算出した。

$$OD=Y_1+Y_2+Y_3+Y_4 \quad Y_n=\log_{10}1/(X_n \times 1/100)$$

ここでX₁~X₄はそれぞれ470、500、570、640nmにおける光線透過率(%)である。

処理A : 処理なし

処理B : 六角回転ドラム試験機(内側ダンボール貼)に充填構成体を入れ、8rpm、2時間回転させる処理を行った。

【結果と考察】

測定結果を図5-1、図5-2に示した。その結果、それぞれのフィルムで保存日数が長くなるにつれて、OD値が増大することが分かる。また、図6に28日保管した後の六角ドラム処理なし、有りのOD値を保管前(初期値)と共に示した。尚、図6中の数字は28日保管後の六角ドラム処理の有無によるOD値の差を表している。

図6からわかるように、28日後の醤油の変色は、六角ドラム処理なしの場合には、 $Ny > MXD-ONy > K-ONy > VM(透明)-ONy > VM(透明)-PET$ であるが、六角ドラム処理有りの場合には、 $Ny > MXD-ONy > VM(透明)-ONy > K-ONy > VM(透明)-PET$ となりK-ONyがVM(透明)-ONyに比べて醤油の変色が少なくなった。また、図6より、バリア物性評価(酸素透過度及び水蒸気透過度)の時と同様に、K-ONyは、無機蒸着フィルムであるVM(透明)-ONy、VM(透明)-PETに比べて、六角ドラム処理有り・なしでのOD値の変化が少ない事がわかる。

この様に、K-ONyは、内容物充填後の輸送過程等の衝撃により、フィルムの物性変化がVM(透明)-ONy、VM(透明)-PETに比べて少ないこと意味している。今回の六角ドラムの試験条件下ではVM(透明)-PETが最も良好な試験結果となった。しかしながら、六角ドラム処理の有無によるOD値の変化やゲルボフレックステストによるバリア性劣化の傾向から、実際に使用される袋の大きさや輸送条件を考慮すると今回評価したサンプルの中では、K-ONyが安定性の点で優れていると思われる。

4. 最後に

これまで述べてきたように、PVDCコートフィルムは、あらゆる湿度環境でも安定した酸素ガス透過度を有し、屈曲によっても酸素ガス透過度、水蒸気透過度は変化が少なく、非常

図5-1 OD値の保存日数による変化（六角ドラム処理なし）

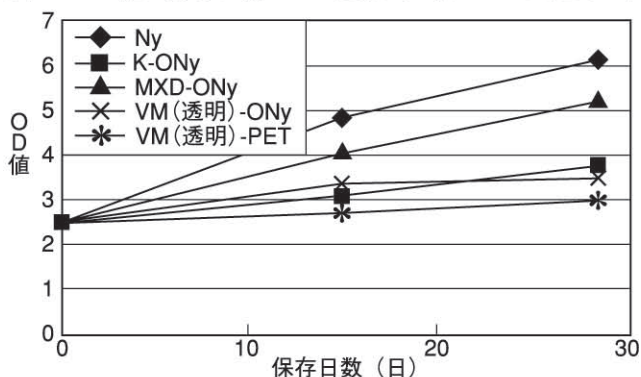


図5-2 OD値の保存日数による変化（六角ドラム処理あり）

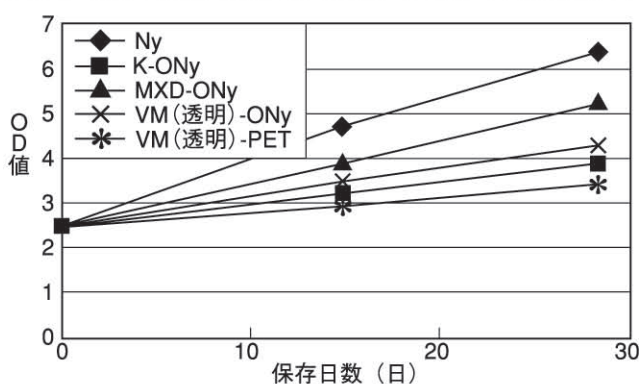
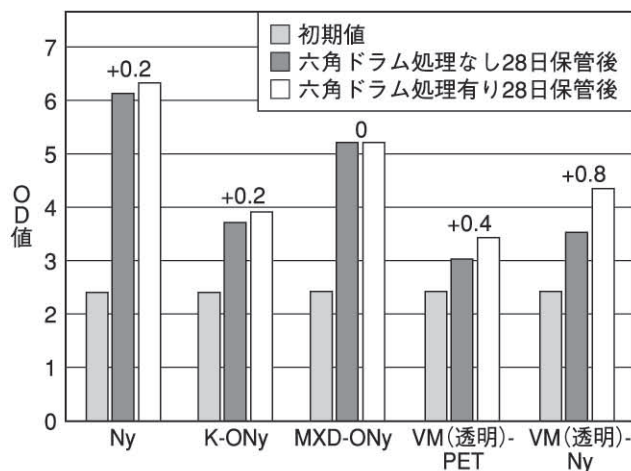


図6 六角ドラム処理有無による醤油変色試験結果（28日後）



に使用範囲が広い材料であるといえる。

市場でのPVDCコートフィルムに対する誤解が払拭されつつある近年は、従来から使用されている用途に加えて、現行フィルムからPVDCコートフィルムへの切り替えも見られると共に、食品メーカーが発売する新商品の包装材料の一つとして米菓や漬物等でPVDCコートフィルムが検討されている。今後、更に市場にて、PVDCコートフィルムのトータルパフォーマンスが客観的に評価され、需要が拡大することを期待する。

5. 参考文献

- 1) 食品包装, 1, 120-126 (2006)
- 2) Chemosphere, 44, 1389-1394 (2001)
- 3) Chemosphere, 54, 1521-1531 (2004)
- 4) ビニリデン協だより, 63, 1-5 (2000)
- 5) ビニリデン協だより, 62, 1-7 (2000)

文責 (西村 協、福島徹二、三宅宗博)

協議会の活動（2007. 1～4）

2007年		
1月	9	・ <u>塗剤・コート部会打合せ</u>
	10	・ <u>技術委員会ATBC-WG</u>
	15	・ <u>プラ工連／プラスチック加工懇談会</u>
	18	・ <u>広報分科会</u>
	22	・ <u>経産省／化学物質基本問題説明会</u>
	22～23	・ <u>製品評価技術基盤機構／リスク評価手法成果報告会</u>
	23	・ <u>塗剤・コート部会</u>
	25	・ <u>第二分科会</u>
	26	・ <u>第一分科会</u>
	31	・ <u>技術委員会ATBC-WG</u>
2月	5	・ <u>総務委員会</u>
	7	・ <u>技術委員会ATBC-WG打合せ</u>
	7～9	・ <u>中国衛生部／中国国家GB9685標準打合せ</u>
	13	・ <u>プラ工連／プラスチック加工懇談会</u>
	16	・ <u>技術委員会シンポジウムWG</u>
	20	・ <u>広報分科会</u>
	21	・ <u>塗剤・コート部会打合せ</u>
	23	・ <u>塗剤・コート部会</u>
	27	・ <u>第二分科会</u>
3月	1	・ <u>技術委員会ATBC-WG</u>
	5	・ <u>プラ工連／プラスチック加工懇談会</u>
		・ <u>塗剤・コート部会打合せ</u>
	6	・ <u>総務委員会家庭用ラップ対応WG</u>
	8	・ <u>家庭用ラップ技術連絡会／幹事会</u>
	13	・ <u>総務委員会</u>
	14	・ <u>技術委員会ATBC-WG打合せ</u>
	15	・ <u>第一分科会</u>
	20	・ <u>第二分科会</u>
	23	・ <u>技術委員会ATBC-WG打合せ</u>
		・ <u>広報分科会</u>
	26	・ <u>塗剤・コート部会</u>
	27	・ <u>技術委員会シンポジウムWG</u>
	30	・ <u>技術委員会ATBC-WG</u>
4月	3	・ <u>食品包装部会</u>
	4	・ <u>プラ処理協／関係業界団体連絡会</u>
		・ <u>総務委員会家庭用ラップ対応WG</u>
	9	・ <u>プラ工連／プラスチック加工懇談会</u>
	10	・ <u>技術委員会</u>
	11	・ <u>技術委員会ATBC-WG打合せ</u>
	15～16	・ <u>広報分科会打合せ</u>
	16	・ <u>総務委員会</u>
	18～21	・ <u>日報アイビー／Aバック展</u>
	19	・ <u>技術委員会ATBC-WG打合せ</u>
	20	・ <u>環境委員会</u>
	23	・ <u>総務委員会家庭用ラップ対応WG</u>
	25	・ <u>第二分科会</u>
	27	・ <u>技術委員会ATBC-WG</u>
		・ <u>望月浩二氏との情報交換会</u>

※ 下線付は当協議会主催

加盟会社 (五十音順)

旭化成ケミカルズ株式会社
旭化成ホームプロダクツ株式会社
岡田紙工株式会社
関東電化工業株式会社
株式会社クレハ
クレハプラスチック株式会社
株式会社興人

シールドエアージャパン株式会社
ダイセルバリューコーティング株式会社
東セロ株式会社
東タイ株式会社
日本ソルベイ株式会社
ユニチカ株式会社

ビニリデン協だより 74号

2007年6月発行

塩化ビニリデン衛生協議会 〒105-0003 東京都港区西新橋1-14-7 山形ビル

Phone:03-3591-8126 Fax:03-3591-8127 ホームページ:<http://www3.ocn.ne.jp/~vdkyo/>