

## 研究論文

## シンクロtron光を用いた内容物による包材の劣化現象の把握

村井崇章\*1、村瀬晴紀\*2、杉山信之\*1、  
鳥居貴佳\*3、丹羽昭夫\*3、瀬見井純\*3、吉富雄洋\*3

## Evaluation of Package Degradation by Synchrotron Radiation Ray

Takaaki MURAI\*1, Haruki MURASE\*2, Nobuyuki SUGIYAMA\*1,  
Takayoshi TORII\*3, Akio NIWA\*3, Atsushi SEMII\*3 and Takahiro YOSHIDOMI\*3

Research Support Department\*1\*2 Food Research Center\*3

内容物である食品がプラスチックフィルムへ及ぼす影響を確認するため、各種フィルムに食品を模した溶液を封入して保存試験を行い、保存条件によるフィルムの劣化の進行状況を評価した。具体的には、ナイロン(Ny)/ポリエチレン(PE)フィルム、ナイロン(Ny)/ポリプロピレン(PP)フィルムに 4%酢酸を封入し、室温並びに 60℃で保存試験を行った。結果、時間経過により外観の変化に加えて、シンクロtron光を用いた薄膜 X 線回折による結晶化度の変化を確認することができた。

## 1. はじめに

食品の包装材料には、ガラス、金属などが主であったが、近年ではプラスチックフィルムが利用されるようになった。これは、瓶詰、缶詰で用いられるガラス、金属のような材料は、剛性を持ち、化学的にも安定であるが、重く、嵩張ることから、より安価で軽量、形状も自由に変えられるプラスチックフィルムが多用されるようになったものと考えられる。

こうした包装材料を用いた食品の長期保存を検討する際には、包装材料の劣化現象と食品内容物の浸透による影響が重要となってくる。特にプラスチックフィルムの場合は、包装材料自体が劣化するため、フィルム自体の性能が変化していくことを考慮しなければならない。加えて、内容物である食品は時間経過により徐々にフィルムの内部に浸透していくため、これらの現象が食品の保存期間に与える影響も考える必要がある。こうしたフィルムへの浸透性は、内容物、環境によって変わりうることから、食品の保存期限の設定は容易ではない。

本研究では、内容物がプラスチックフィルムに与える影響を確認するため、実際に内容物を封入したフィルムを用意し、これらが異なる条件下でどのような変化を示すか評価を行った。

## 2. 実験方法

## 2.1 試料の作製

包装材料として、既製品である Ny/PE、Ny/PP の 2 種類のフィルムを用意した。これらのフィルムは、表基材

として 15 $\mu$ m 厚の Ny を、内容物に接している層(シーラント層)には 60 $\mu$ m 厚の PE、PP を用い、二層をドライラミネートで接着した構成となっている。内容物には食品衛生法を参考に酸性食品のモデル物質として利用される 4%酢酸を用いた。用意した二種のフィルムを袋状にし、内容物を封入した試料を、室温並びに 60℃の恒温器内に入れて、最大で 7 か月間の保存試験を行った。

## 2.2 外観および断面観察

試料の表面の変化を目視で観察した。断面の観察は、かみそり刃で切断した試料袋をデジタルマイクロスコプ((株)キーエンス製 VHX-2000)を用いて観察した。

## 2.3 シンクロtron光を用いた薄膜 X 線回折測定

あいちシンクロtron光センターの薄膜 X 線回折ビームライン(BL8S1)にて微小角入射 X 線回折測定(Glazing Incidence X-Ray Diffraction, GI-XRD)を行った。GI-XRD では、入射 X 線のエネルギーは 9.16 keV、ビームサイズは縦 0.2mm、横 0.5mm、入射角を固定し 2 $\theta$ =5~30°の範囲で 2 $\theta$  測定を行った。平滑性を得るため、フィルムを Si ウェハに添わせ固定した(図 1)。

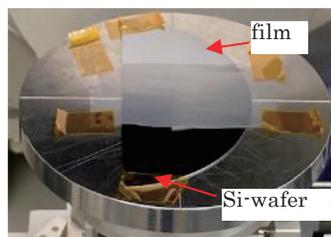


図 1 GI-XRD 測定時の フィルムの固定方法

\*1 共同研究支援部 シンクロtron光活用推進室 \*2 共同研究支援部 シンクロtron光活用推進室 (現あいちシンクロtron光センター) \*3 食品工業技術センター 保蔵包装技術室

入射角  $\omega$  は 0.2、0.3、0.4、0.5、1.0° の 5 段階でフィルムの表面から内部にかけて分析深さを段階的に変えて測定を行った(図 2)。

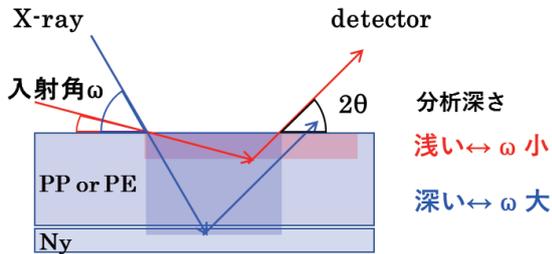
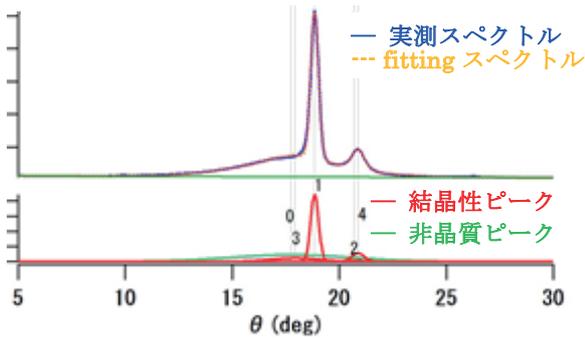


図 2 GI-XRD 測定の模式図

## 2.4 結晶化度の算出

プラスチックフィルムは、一般に劣化の進行に伴って結晶化度が上昇する傾向にあることから、各条件での結晶化度を比較し、劣化の進行状況を評価した<sup>1)</sup>。今回の保存試験前後の変化を確認するために、GI-XRD 測定によって得られたスペクトルから結晶性ピークと非晶質ピークを計算した。保存試験前の Ny/PE、Ny/PP それぞれのフィルムについて、入射角  $\omega$  0.2° で測定した XRD スペクトルと、それを表計算ソフト Igor Pro を用いて fitting を行った例を示す(図 3)。それぞれのフィルムについて PE、PP の非晶質ピークと PE、PP、Ny の結晶性ピークを仮定し、実測スペクトルに一致するよう計算した。シーラント層の結晶化度は、この fitting により得られた PE、PP 由来の全ピーク強度に対する PE、PP の結晶性ピーク強度の割合から算出した。

### A) Ny/PE



### B) Ny/PP

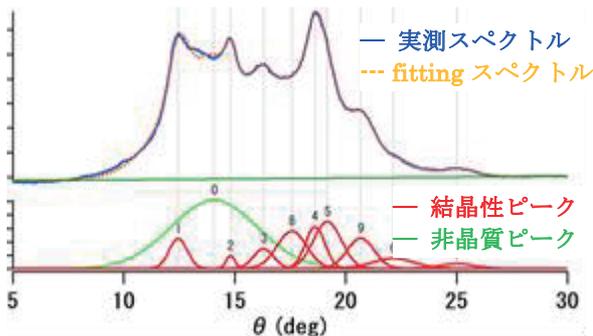


図 3 XRD スペクトルの fitting 結果

## 3. 実験結果

### 3.1 外観および断面観察

保存試験前後の試料袋 Ny/PE の外観、および断面を撮影した写真を図 4 に示す。保存試験前のフィルムの外観(a)は、目立つ凹凸はなく滑らかな外観であった。これを室温(25°C)で保存した場合(c)はほとんど変化が見られなかったのに対して、60°Cで保存試験した場合(e)には、一部に微小な凹凸が確認できた。それぞれのフィルムについての断面写真を比較すると、保存試験前(b)には二層のフィルムが隙間なく密着しており、室温保存した場合(d)には、同様にほぼ変化はなかった。しかし、60°Cの保存条件(f)で確認された凹凸部分では、Ny 層に割れが確認された。

図 5 に Ny/PP の保存試験後の外観、および断面を撮影した写真を示す。全体の傾向は Ny/PE と同じであったが、60°Cでの保存試験後では違いが見られた。しわになった部分の断面(f)では、Ny/PE の場合とは異なり二層の間に層間剥離が確認された。Ny 層に割れは見られず、剥離部分は伸びが生じ、湾曲した構造となっていた。

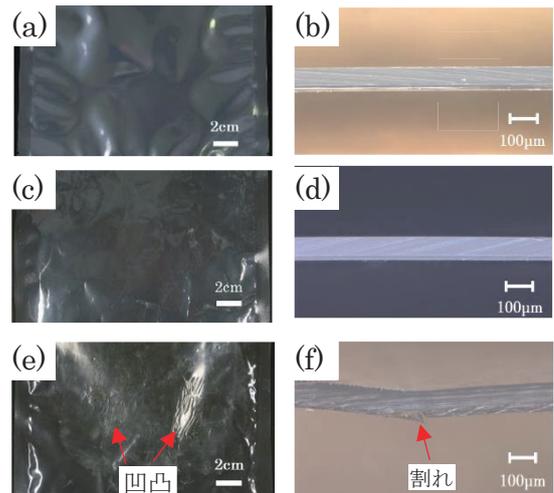


図 4 保存試験による試料袋 Ny/PE の変化

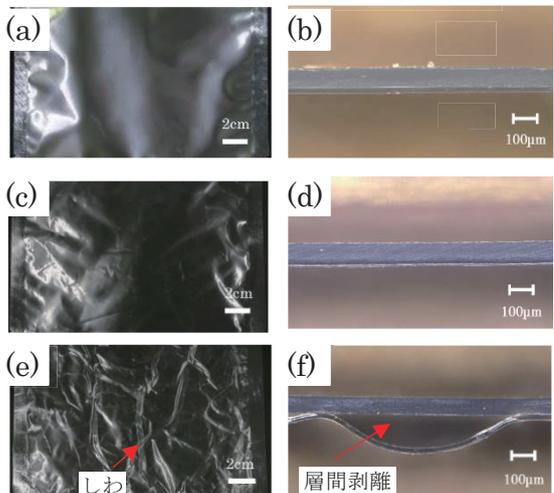


図 5 保存試験による試料袋 Ny/PP の変化

いずれのフィルムについても、室温で保存した場合には外観変化は微小であったが、60℃での保存では明確な変化を示している点は共通していた。いずれも内容物に接するシーラント層ではなく、表基材であるNy層が変化を示していることから、内容物が接触面から浸透、シーラント層を透過し、接着部並びにNy層に影響を及ぼしたことが推定される。しかし、シーラント層における外観観察では、変化は見られず外観から劣化の進行状況については確認できなかった。

また、Ny層については、Ny/PE、Ny/PPフィルムで異なった現象が生じたことが示唆されるが、PE、PPの融点などには明確な差がないことから、接着面のドライラミネート層部分の材質の違いが影響したと考えられる。

### 3.2 シンクロトロン光を用いたGI-XRD測定

外観では確認できないシーラント層の劣化の進行状態を確認する方法として、シンクロトロン光を用いたGI-XRDがある。この測定法では、通常の測定と比べて非常に小さな角度でX線を入射させることで分析深さを浅くすることができる。しかし、同時にX線の照射範囲が広がってしまうことから、測定箇所にしわが含まれて均一な平滑面とならず、正しく評価できなくなる可能性がある。そのため、各入射角条件におけるスペクトルの変化を調べることで測定結果の妥当性を確認した。

図6、図7に、今回の実験で得た入射角度毎のXRDスペクトルを示す。Ny/PE、Ny/PPいずれも入射X線の角度が大きくなるにつれ、21°付近のNyに起因するピークの強度が増加する傾向が見られた。これは、段階的に分析深さが深くなっていることを示しており、60℃で保存したフィルムの場合でも、同様の結果が得られたことから実験方法の妥当性を確認できた。

### 3.3 結晶化度の変化

今回の実験で得られたXRDプロファイルから算出した結晶化度を示す(図8、図9)。横軸は入射角度から求めた分析深さを、縦軸は各条件での試料の結晶化度を示している。

保存試験前の結晶化度の傾向は、Ny/PE、Ny/PPのいずれにおいても同じで、Ny層から内容物に接触する面に向けて結晶化度が小さくなる傾向となっている。これは、二層フィルムを形成する際、フィルムを加熱圧着する工程があり、その際に外気に接する面は速く冷却されることにより結晶化が進まなかった結果、内容物に接触する面の結晶化度が小さくなったと推定される。

これに対して、60℃で保存した場合は、保存試験前より全体として結晶化度の増加が示され、特に内容物との接触面近傍で大きな増加が見られた。そのため、Ny/PEでは、全体として劣化が進行しているが、特に内容物と

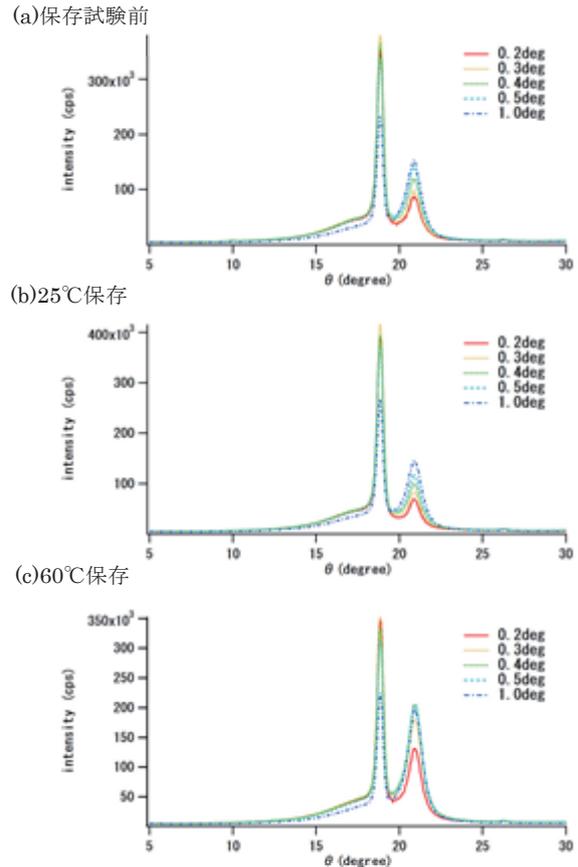


図6 保存試験前後のNy/PEのGI-XRDスペクトル

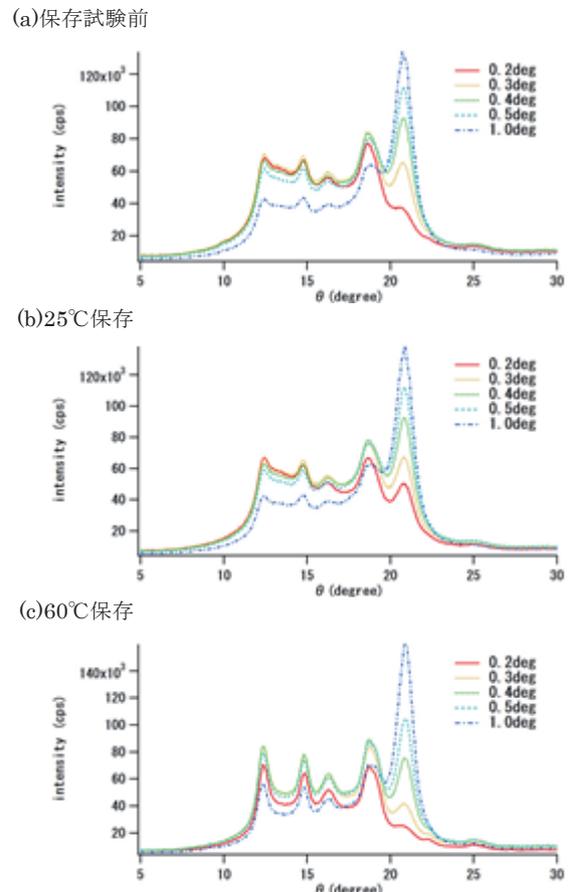


図7 保存試験前後のNy/PPのGI-XRDスペクトル

接触している部分から劣化が進行していることが推定される。

Ny/PP では、Ny/PE の場合と同様に、常温保存の場合は、保存試験前と大きな差はなかったが、60℃で保存した場合は、全体として結晶化度が上昇する結果となった。

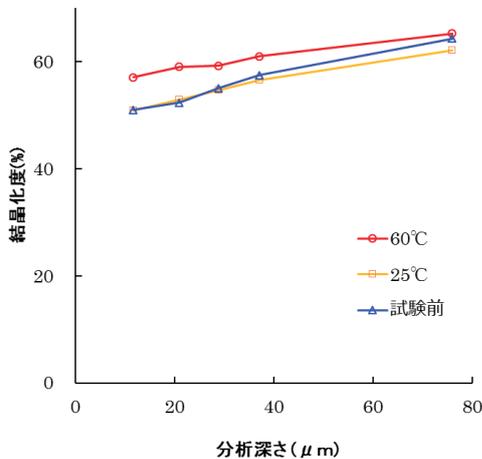


図8 Ny/PE フィルムの結晶化度の変化

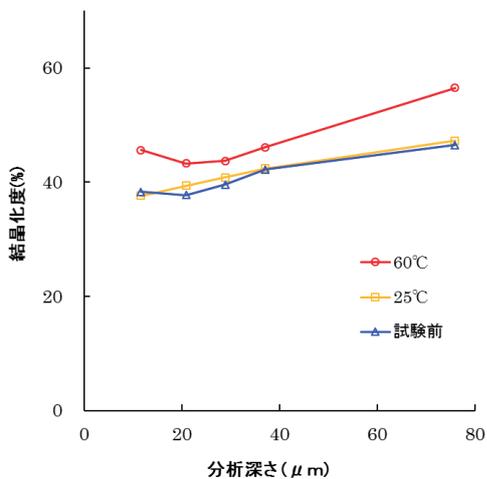


図9 Ny/PP フィルムの結晶化度の変化

しかし、Ny/PE の場合と異なり、内容物との接触面近傍だけでなく、Ny 側にかけても結晶化度の大きな増加が確認された。このことから、Ny/PP では、内容物との接触表面だけでなく、Ny 層側まで同時に劣化が進行していることが推定される。

#### 4. 結び

本研究では、内容物のプラスチックフィルムへの影響を評価するため、Ny/PE、Ny/PP フィルムに内容物として酸性物質である 4%酢酸を封入した試料を用いて保存試験を行った。室温と 60℃で 7 か月の保存試験を行った試料について外観観察及びシンクロトロン光を用いた分析を行い、以下の結果が得られた。

- (1) 室温保存の場合、外観変化並びに結晶化度において顕著な差は確認できなかった。
- (2) 60℃保存の場合の外観変化は異なっており、Ny/PE では割れが、Ny/PP では層間剥離が生じて Ny 層の湾曲が確認された。
- (3) 60℃保存では、Ny/PE、Ny/PP いずれも結晶化度の増加が確認できた。Ny/PE では、内容物接触表面近傍で結晶化度が大きく増加し、Ny/PP では、内容物接触表面から Ny 層まで大きな増加を示した。

以上の結果をまとめると、Ny/PE、Ny/PP のいずれの場合においても、劣化の進行において温度条件が最も影響を及ぼしていることがわかった。劣化の進行状況はシーラント層の外観からは判別できなかったが、結晶化度を用いて数値として評価することができ、シンクロトロン光を用いた分析の有用性を確認した。今後は、接合部分の調査に加え、包装材料、内容物、温度条件などを変えた場合の傾向を評価していく。

#### 文献

- 1) 吉成誠: 日本レオロジー学会誌, 8(4), 181(1980)