

プラスチックフィルムへの香気成分の収着動態とその抑制に関する研究

松井, 利郎
Graduate School of Agriculture, Kyushu University

<https://doi.org/10.11501/3054199>

出版情報 : 九州大学, 1990, 農学博士, 課程博士
バージョン :
権利関係 :

第 6 章 保香性に優れた内面材フィルムの開発(Ⅱ)
— 低密度ポリエチレン (LDPE) フィルムに
対する電子線照射と収着抑制効果発現機構
の解明 —

第 1 節 緒言

低密度ポリエチレン (LDPE) フィルムは、透明性、ヒートシール性、柔軟性、強靱性、防湿性に優れることから、単体フィルムとしての使用のみならずラミネート用軟質材としても多用され¹⁾¹⁾、軟質材総出荷量の約 86%⁴⁾を占めるに至っている。しかしながら、周知の通り LDPE フィルムは EVA フィルムと同様にガスバリアー性に非常に劣り、例えば O_2 に対してはポリ塩化ビニリデン (PVDC) やエチレンビニルアルコール共重合体 (EVOH) の約 5000 から 10000 倍もの高い透過性を示す¹⁾²⁾⁵⁾。さらに第 3 章で判明したように、食品品質の劣化要因である香気成分の収着についても他のフィルムと比べ特に顕著であったことから、LDPE を最内層とするラミネートフィルムの使用は高品質食品の提供に関して大きな妨げとなっている。LDPE の食品用内面材フィルムとしての使用に関する機能改善策としてはコロナ放電処理³⁾が掲げられるが、これは異種樹脂間の接着性向上を目的としており、内容食品との接触面での収着挙動改善には至っていない。

前章において、EVA フィルムに対する低線量の電子線照射によって内面材フィルムとして保持すべき特性、す

なわちヒートシール性、加工特性を損なうことなく香気成分の収着を特異的に抑制し得ることを明らかにした。また、この収着抑制効果の発現は照射フィルム内で緩やかに進行する架橋反応によることが示唆された。そこで、本章においても前章と同様に、より合目的な内面材フィルムの作製を目的として、LDPEフィルムに対して電子線照射を行い、香気成分の収着に対する抑制効果を気相及び水溶液相両系で検討した。さらに、フィルム表面におけるポリマーと香気成分との熱力学的相互作用に基づいて、照射EVA及びLDPEフィルムでの収着抑制効果発現機構の解明を試みた。

第 2 節 実験方法

第 1 項 装置

赤外分光光度計：日本分光製 FT/IR-3型

ATR装置：日本分光製 MATR-81

ガスクロマトグラフ、サーミスター、流量計、膜厚計は第 3 章（21頁参照）と同じものを、電子線照射装置、ヒートシール装置、Tensilon、DSC、IR、ソックスレー抽出器は第 5 章（94頁参照）と同じものを用いた。

第 2 項 収着関連因子の測定

気相及び水溶液相両系における香気成分の拡散・透過・溶解度係数の測定及び算出は第 2 章に準じて行った（14頁参照）。

第 3 項 実験材料

1. 供試フィルム

本実験では、昭和電工より入手した5種類のグレードの異なるLDPEフィルム（L133、L150、L137、M112、M134）及び直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）フィルムを用いた。なお、フィルムはインフレーション法で成形し、フィルム厚は全て40 μ mであった。また、EVAフィルムは酢酸ビニル含量15.0wt%、照射量10Mradのものを使用した（第5章参照、P.98）。

2. 香気成分及び試薬

ペネトラントとして用いた揮発性成分は、構成炭素数が4から10の炭化水素類、メチルエステル類、エチルエステル類、アルデヒド類、アルコール類及びテルペン系化合物であるリモネン、ミルセン、シトラールであり、市販（ナカライテスク製）の特級試薬をそのまま使用した。

膨潤溶媒は、全て市販（ナカライテスク製、東京化成工業製）の特級試薬をそのまま使用した。

界面活性剤は非イオン性界面活性剤であるシュガーエステル（S-1170s、H.L.B.値=11；三菱化成食品工業製）を用いた。

3. 試料溶液の調製

第3章（22頁参照）と同様に行った。

第 4 項 電子線照射

LDPE及びLLDPEフィルムに対する電子線照射は第 5 章 (98頁参照)と同様に行った。なお、照射量は10、20Mradとした。

第 5 項 照射フィルムのキャラクタリゼーション

1. ゲル分率 (架橋密度)

抽出溶媒としてシクロヘキサンを用いて、照射LDPEフィルムをソックスレー抽出した。すなわち、フィルム約0.1gを精秤し、120℃で10時間抽出を行った。抽出後、シクロヘキサン不溶性画分(ゲル画分)を3時間減圧乾燥したのち、精秤することによりゲル分率を算出した。なお、算出は式(17)に従った。

2. IRスペクトルの測定

透過法によるIRスペクトルの測定は積算回数50回、分解能 2.0cm^{-1} の条件で行った。また、ATR法(全反射減光IR法)は、プリズムKRS-5を使用し、積算回数500回、分解能 4.0cm^{-1} で行った。

3. 自由体積分率 (f_0)

ポリマーの熱運動の起こり易さ、すなわち局所的なセグメントのフレキシビリティを支配するポリマー固有の因子⁷³⁾である自由体積を以下の式に従って算出した。完全非晶ポリマー中の自由体積分率 f_0 は、温度(T)の関数としてWLF式¹²⁶⁾によって定義される。すなわち、

$$f_a = f_g + \alpha (T - T_g) \dots (22)$$

ここで、 f_g はガラス転移温度 (T_g) でのポリマーの自由体積分率である。LDPEに対して $\alpha^{58)} = 4.8 \times 10^{-4}$ 、 $T_g^{54)} = -75^\circ\text{C}$ 、 $f_g = 0.025^{58)}$ とした。なお、 f_0 (LDPEフィルムの自由体積分率) と f_a の間には次の関係が成立する。

$$f_0 = f_a (1 - \phi_c) \dots (23)$$

ここで、 ϕ_c は結晶化度の体積分率を示している。従って、(22)式と(23)式より次式が誘導される。

$$f_0 = [f_g + \alpha (T - T_g)] (1 - \phi_c) \dots (24)$$

すなわち、 ϕ_c を求めることにより f_0 の算出が可能となる。

4. 機械的強度、ヒートシール強度、フィルム密度、膨潤度、結晶化度及び融点の測定は、第5章・第2節 (98頁参照)と同様に行った。

第6項 溶解度パラメーターの算出

2種の分子集合体を混合する場合、混合後の状態は混合前後の各々のGibbs自由エネルギーにより決定される。すなわち、混合の自由エネルギーが小さいほど、言い換えると混合エンタルピーが0に近づくほど、より良く混ざり合うことになる¹²⁷⁾。この時の混合エンタルピーは蒸発潜熱、すなわち個々の分子の凝集エネルギー密度 (CED) の差を意味し、このCEDの平方根は溶解度パラメーター (SP値; δ (cal/cm³)^{1/2})として次式で定義される¹²⁸⁾。

$$\delta = (\text{CED})^{1/2} \dots (25)$$

従って、SP値は溶解性を示す指標であり、 δ の値の近いものほど相溶性が良いことになる。そこで本章では、このSP値の概念を導入し、高分子のセグメントとペネトラントとのエネルギー的な相互作用、すなわち両者の親和性の尺度を数値化し、収着抑制効果の発現機作の熱力学的解析を行った。SP値を求める方法としては①物理的特性(蒸発熱)、②SP値既知物質との相溶性、③化学構造からの算出方法等がある。本論文では、揮発性成分のSP値に関しては③に従って算出した。すなわち、Smallの提案した分子引力定数をもとに、次式よりSP値を求めた¹²⁹⁾。

$$\delta = d \Sigma G/M \cdots (26)$$

ただし、 d はペネトラント溶液の密度(g/cm^3)、 M は分子量(g)、 G は一分子当たりの分子引力定数(cal)を表している。なお、本理論は水素結合力の強い(双極子モーメントの大きい)成分(アルコール類)に対しては適用不可能であるため、これら成分に対しては文献値¹³⁰⁾を採用した。

一方、高分子のような固体物質に対するSP値の算出はほとんど②の定義に基づいてはいるものの、その測定法には粘度法¹³¹⁾、表面張力法¹³²⁾、マイクロ波吸収法¹³³⁾など種々の方法がある。本実験では測定手段の簡便性から、Mangaraj¹³⁴⁾の提案した膨潤法によりSP値を求めた。すなわち、第5章の膨潤度測定法に従ってSP値既知($\delta = 7.0 \sim 11.9$)の22種類の溶媒に対するフィルムの膨潤度(Q)を測定した。次に、 δ に対して $[1/V \ln(Q_{\text{max}}/Q)]^{1/2}$ (V ; モル体積、 Q_{max} ; 最大膨潤度)をプロットし、 X 軸との交点からフィルムのSP値を推定した。

第 3 節 実験結果及び考察

第 1 項 照射によるフィルムの物性変化

1. 照射によるフィルムの物性変化

Table 6-1は5種類のLDPEフィルム及びLLDPEフィルムの20Mrad電子線照射に伴う諸物性の変化を示したものである。なお、IRによる短鎖分岐の算出は白山¹³⁵⁾が提案した定量式に従って行い、ATR法による末端メチル基の定量は 1467cm^{-1} のメチレン基の吸光度に対する 1379cm^{-1} のメチル基の吸光度の比として定義した。また、架橋に対する切断の比率(p_0/q_0)は第5章(130頁参照)に準じて求めた。フィルム密度は照射を行うことによりL137、M112フィルムでほとんど変化がなかったのに対し、L133、L150フィルムで有意に低下した一方、M134、LLDPEでは逆に照射により増大した。また、短鎖分岐量及び CH_3 基量はL133、L150、L137、M112フィルムで増加し、M134、LLDPEフィルムでは減少した。電子線照射による密度の低下及び短鎖分岐、メチル基量の増加はフィルム内に生成したラジカルによって主鎖の切断が起こっていることを示唆するものである。また、これらの挙動とLDPEフィルムの分子量分布(M_w/M_n)の間には密接な関係が存在し、分子量分布の大きいフィルムほど電子線照射によって切断反応が起こり易いことが明らかとなった。一方、架橋密度は相対的に低い値となったが、LDPEフィルムにおいては分子量分布の増大とともに架橋密度が増大し、分子量分布とゲル分率の間には正比例の関係が成立した。すなわ

Table 6-1 Characteristic change of LDPE films by electron beam irradiation

grade	L133		L150		L137		M112		M134		LLDPE	
	dose [Mrad]	0	20	0	20	0	20	0	20	0	20	0
density [g/cm ³]	0.930	0.924	0.928	0.922	0.938	0.940	0.934	0.932	0.929	0.935	0.931	0.944
molecular weight												
Mn ($\times 10^4$)		1.67		1.83		1.73		1.99		1.92		0.913
Mw ($\times 10^4$)		14.3		16.5		9.79		11.9		7.51		4.23
Mw/Mn		8.5		9.0		5.7		6.0		3.9		4.6
structure (l/100C)												
IR methyl	1.77	1.91	2.58	2.67	1.28	1.45	1.41	1.61	2.36	2.17	1.48	1.15
ethyl	2.49	3.10	4.20	4.33	2.07	2.35	2.29	2.61	3.83	3.53	2.40	1.87
butyl	3.07	3.32	4.49	4.64	2.22	2.51	2.45	2.79	4.09	3.77	2.57	2.0
short chain branching	3.34	3.61	4.88	5.04	2.41	2.73	2.66	3.03	4.45	4.10	2.79	2.17
CH ₃ amount ¹⁾	0.185	0.233	0.190	0.213	0.111	0.158	0.130	0.176	0.179	0.103	0.141	0.083
‡Gel ²⁾	0	38.3	0	50.3	0	29.7	0	32.6	0	29.1	0	60.0
p ₀ /q ₀ ³⁾		1.17		1.06		1.24		1.23		1.24		0.91

1) Measured by ATR method at 1379cm⁻¹,

2) Soxhlet-extraction with cyclohexane for 8hr at 130°C,

3) p₀/q₀ indicates the scission to cross-linking ratio.

ち、最も分子量分布の大きい ($M_w/M_n=9.0$) L150フィルムで最大のゲル分率 50.3% となった。従って、LDPEフィルムに対して電子線を照射すると架橋による非結晶領域での三次元網目構造が形成され易いことが示された。しかしながら、 p_0/q_0 は全て 1.0 以上であったことから、本実験に供した LDPEフィルムは切断優先型ポリマーであると推定された。一方、LLDPEフィルムは LDPE と比べ架橋密度、 p_0/q_0 とともに最も大きな値となった。これは、LLDPE が構造的に長鎖分岐を持たず非結晶領域のランダム性に劣ることから、単位線量当たりの架橋効率が LDPE と比べて高くなる¹³⁶⁾ ためであると考えられる。

次に、5種類の LDPEフィルムの中で最も架橋密度の高い L150フィルムの電子線照射に伴う物性変化を Table 6-2 に示した。結晶化度 (x_c) 及び降伏強度 (σ_v) は照射量の増大とともに有意に減少し、電子線を照射することにより LDPEフィルムの結晶領域において主鎖の切断が起こっていることが示唆された。なお、この結果は Galら¹³⁷⁾ の報告と良好に一致するものであった。一般に、PEフィルム (特に直鎖状 PE、例えば HDPE、MDPE) に放射線を照射すると結晶化度が増加することが良く知られている^{103, 107, 108)}。しかしながら、本照射 LDPEフィルムでは結晶化度が減少したことから、PEフィルムにおける架橋及び切断反応は分子量分布並びに非結晶領域でのランダム性に大きく依存する¹⁰¹⁾ ことが明らかとなった。さらに、照射量の増大とともに架橋度 (ν) が減少したこと、ポリマーの自由体積 (f_0) が増大したことから LDPEフィルム

Table 6-2 Characteristic change of irradiated LDPE(L150) film

Dose (Mrad)	χ_c (%)	T_m (°C)	σ_y (kg/cm ²)	σ_B (kg/cm ²)	ϵ (%)	$Q^1)$	$v^2)$	$f_0 \times 10^{-2}$
0	52.8	104.4	107.1	210.7	157.1	---	---	3.45
10	49.3	103.9	98.2	214.7	167.4	1.142	0.856	3.70
20	49.2	103.3	93.1	205.7	179.6	1.150	0.849	3.71

1)Q; degree of swelling,

2)v; degree of cross-linking.

が切断優先型ポリマーであることが裏付けられた。

一方、電子線照射によってLDPEフィルムの融点が低下し、伸びが増加したことから、非結晶領域では架橋による三次元網目構造化が起こっていることが示唆され、フィルム内では切断と同時に緩やかな架橋反応も進行していることが明らかとなった。

2. ヒートシール性

電子線照射LDPEフィルムの食品用内面材フィルムとしての適性を評価するために、ヒートシール性を検討した。Fig. 6-1はL150フィルムのシール強度に及ぼす照射量及びシール温度の影響を示したものである。この結果、シール強度はいずれのシール温度においても照射量の増大とともに顕著に減少した。また、シール温度の上昇とともにシール強度は徐々に増加し、120℃以上でほぼ一定となった。そこで、他の照射フィルムについて130℃でのシール強度を検討し、その結果をTable 6-3に示した。いずれのグレードのLDPEフィルムにおいてもシール強度は照射量の増大とともに減少し、特に架橋密度の最も高いL150フィルムではシール強度は20Mrad照射することにより未照射フィルムと比べて約1/2となった。しかしながら、内面材フィルムとして使用する場合に必要なシール強度は1000g/15mm以上であることから、20Mrad-L150フィルムを除く他の照射LDPEフィルム全てにおいて20Mrad以下の照射量で十分適用可能であることが判明した。

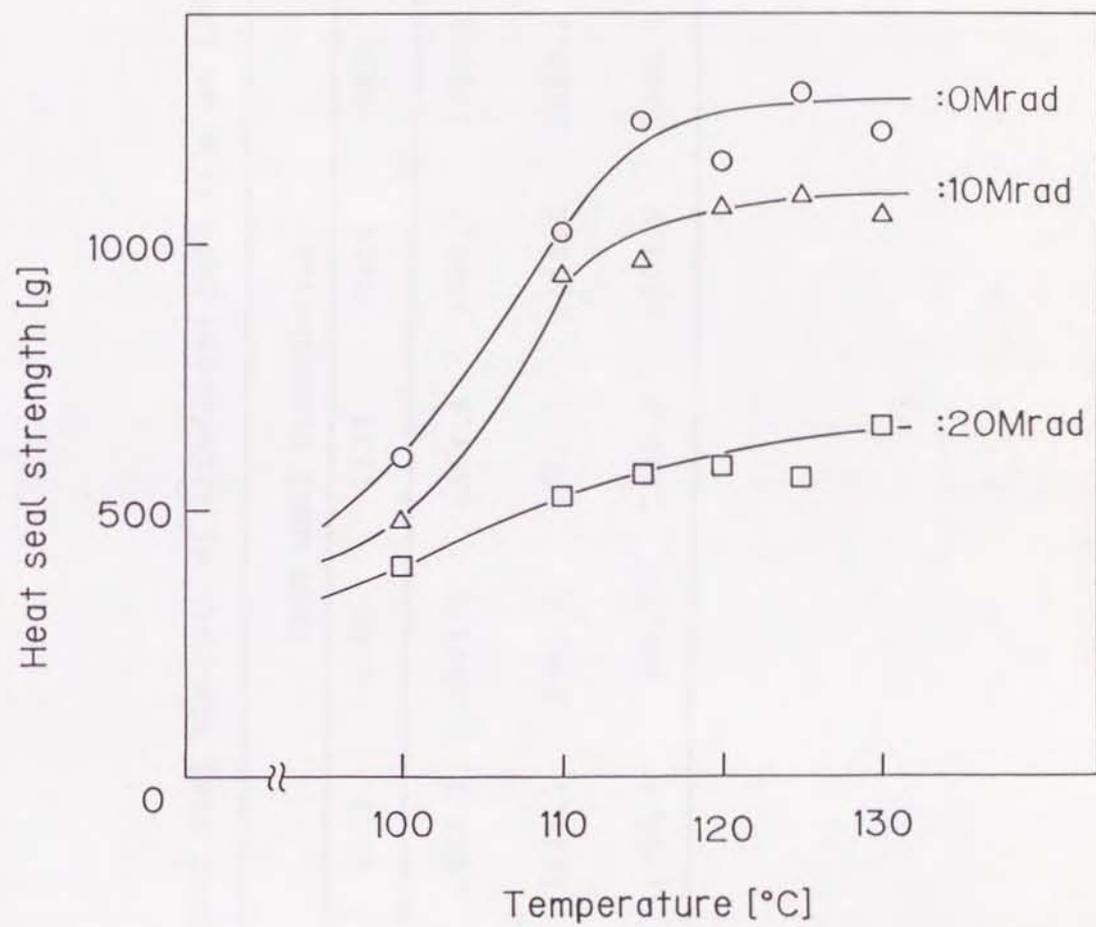


Fig.6-1 Effect of irradiation dose on heat seal strength of LDPE(L150) film as a function heat sealing temperature

Table 6-3 Heat seal strength of irradiated LDPE film at 130°C

Dose (Mrad)	Heat seal strength(g)					
	L133	L150	L137	M112	M134	LLDPE
0	1254.7	1211.1	1364.4	1136.7	1797.8	2120.0
10	1333.3	1057.8	1566.7	1662.2	1442.2	1342.2
20	1063.3	653.3	1430.0	1377.8	1380.0	1146.7

—
1
7
1
—

第 2 項 照射フィルムにおける収着抑制効果の 発現機作の解明

放射線照射PEに対する低分子ガス透過性の検討は既に Macdonaldら¹⁰⁰⁾によって行われている。すなわち、PEに対して50Mradまでの γ 線照射を行い、低分子ガス(CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8)の透過度を測定した結果、照射量の増大に伴い拡散係数、透過係数は顕著に減少するものの、溶解度係数はほとんど照射の影響を受けないことが報告されている。一方、Kitaらは多種類のポリマーに対して80Mradまでの電子線照射を行った結果、ポリブタジエン(1,2-polybutadiene)フィルムに対して若干の収着抑制効果が認められたことを報告している¹³⁸⁾。しかしながら、香氣成分の収着に関してLDPEフィルムへの低線量の電子線照射の効果についての報告は未だ見当たらない。そこで本実験では20Mradまでの電子線を照射したLDPEフィルムに対する香氣成分の収着挙動を気相及び水溶液相両系にて検討した。

1. 気相系での収着挙動

5種類のLDPEフィルム及びLLDPEフィルムに対するエチルヘキサノエートの収着に及ぼす電子線照射の影響を気相系にて検討した(Table 6-4)。この結果、溶解度係数はL133、LLDPEを除く他の全ての照射フィルムで減少し、EVAフィルムと同様、電子線を照射することによりフィルムへの収着が抑制されることが判明した。特に、L150フィルムで収着が最も抑制され、20Mrad照射フィルムでは

Table 6-4 Sorption behaviors of ethyl hexanoate into electron beam irradiated LDPE films at 25°C for vapor phase

Grade	L133		L150		L137		M112		M134		LLDPE	
	Dose (Mrad)											
	0	20	0	20	0	20	0	20	0	20	0	20
$D \times 10^9$	3.99	3.89	3.53	4.00	3.10	3.39	2.98	3.07	3.15	3.53	3.03	2.20
$P \times 10^4$	3.37	3.51	2.69	2.70	1.76	1.74	1.87	1.69	2.46	2.59	2.11	1.92
$S \times 10^{-4}$	8.44	9.03	7.62	6.72	5.68	5.14	6.27	5.52	7.80	7.35	6.98	8.75

D; diffusion coefficient ($\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$),

P; permeability coefficient ($\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} / \text{mmHg}$),

S; solubility coefficient ($\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3} / \text{mmHg}$).

—
1
7
3
—

未照射フィルムに比べ約12%の減少となった。しかしながら、抑制効果のあったフィルムいずれにおいても収着減少率は10%前後であり、フィルム構造と収着抑制効果との関係は認められなかった。それに対して、LLDPEフィルムでは顕著に収着が促進され、未照射フィルムに対して約25%収着が増大した。以上のことから、架橋密度が高く、かつ切断が架橋に優先して起こるフィルムに対して収着抑制効果が発現することが明らかとなった。また、LDPEフィルムにおけるエチルヘキサノエートの拡散係数は照射を施すことにより増加し、LDPEフィルムにおいてもEVAフィルムの場合と同様(Table 5-4参照)電子線を照射することにより拡散速度が増大することが明らかとなった。一方、照射LLDPEフィルムではエチルヘキサノエートの拡散が顕著に抑制されたことから、ペネトランの拡散は照射フィルム内での架橋もしくは切断による自由体積の変化に大きく依存していることが判明した。

Table 6-5は照射フィルムでの収着抑制率とペネトランの官能基の関係について検討したものである。なおフィルムは、Table 6-4で示したように、最も収着抑制効果が高かったL150フィルムを用い、照射量は20Mradとした。ペネトランとしては構成炭素数が8であるオクタン、エチルヘキサノエート、オクタナール、オクタノール及びテルペン系炭化水素であるリモネンを用いた。拡散係数はいずれの揮発性成分においても全て増大し、化合物の官能基には全く影響されなかった。すなわち、切断による自由体積の増大によって拡散が促進されたも

Table 6-5 Sorption behaviors of volatile compounds bearing various functional groups into irradiated LDPE film at 25°C for vapor phase

dose [Mrad]	octane		ethyl hexanoate		octanal		octanol		d-limonene	
	0	20	0	20	0	20	0	20	0	20
$D \times 10^9$	3.35	3.59	3.56	4.00	1.96	2.39	1.75	1.89	1.54	1.62
$P \times 10^4$	0.61	0.60	2.69	2.70	3.98	3.88	4.86	4.30	3.96	3.47
$S \times 10^{-4}$	1.82	1.68	7.62	6.74	20.30	16.24	27.80	22.75	26.00	21.70

D; diffusion coefficient [$\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$],

P; permeation coefficient [$\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{mmHg}^{-1}$],

S; solubility coefficient [$\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{mmHg}^{-1}$].

のと考えられる。

溶解度係数すなわち照射フィルムへの収着は、化合物の官能基の種類に拘らず減少し、全ての揮発性成分に対して収着抑制効果を示した。その減少率は、オクタン；7.7%、エチルヘキサノエート；11.5%、オクタナール；20%、オクタノール；18%、リモネン；16.5%となり、高極性化合物ほど、また分子サイズの大きいものほど収着が抑制されることが明らかとなった。なおこの結果は、電子線照射EVAフィルムでの収着抑制挙動と同様であった（Fig. 5-7、5-8）ことから、気相系での収着抑制効果の発現は緩やかな架橋構造を有する切断型ポリマーに対して共通して認められるものと考えられる。

2. 水溶液系での収着挙動と収着抑制機作の解明

気相系での結果、LDPEフィルムに対する電子線照射は香氣成分の収着を有意に減減し得ることが明らかとなった。そこで、水溶液系についても同様の検討を行い、収着抑制効果の発現に対するさらなる考察を試みた。なお、水溶液系での測定は気相系において最も高い抑制効果を示した20Mrad-L150フィルムに統一して行った。Table 6-6は水溶液系での照射フィルムへの収着に及ぼす化合物の官能基の影響について検討したものである。揮発性成分はTable 6-5と同じものを用いた。この結果、照射LDPEフィルムにおける溶解度係数はかなり特異的な挙動を示し、オクタン、エチルヘキサノエート、リモネンで収着が減少したのに対し、逆にオクタナール、オクタノールで

Table 6-6 Sorption behaviors of volatile compounds bearing various functional groups into irradiated LDPE film at 25°C for liquid phase

dose [Mrad]	octane ²⁾		ethyl hexanoate ¹⁾		octanal ¹⁾		octanol ¹⁾		d-limonene ²⁾	
	0	20	0	20	0	20	0	20	0	20
D×10 ⁹	10.4	13.1	11.3	13.1	6.07	5.15	5.16	4.62	5.80	6.05
P×10 ⁷	2.52	2.49	5.75	5.97	1.74	1.60	0.91	1.02	1.62	1.51
S	24.2	19.0	50.9	45.6	28.7	31.1	17.7	22.1	27.9	24.9

surfactant: 1) 0.3% Sugar-Ester, 2) 3.0% SDS.

D; diffusion coefficient [cm²·sec⁻¹],

P; permeation coefficient [μg·cm⁻¹·sec⁻¹/ppm],

S; solubility coefficient [μg·cm⁻³/ppm].

は有意に増加した。すなわち、水溶液系では低極性化合物に対してのみ収着抑制効果が発現することが判明し、中でも極性が最も低いオクタンで最大22%収着が抑制された。しかしながら、同一照射量(20Mrad)のEVAフィルムに対するオクタンの収着減少率が約45%であった(Table 5-2)ことを考慮すると、本照射LDPEフィルムでの収着抑制の程度はかなり低いといえる。照射LDPEフィルム内での拡散は、オクタン、エチルヘキサノエート、リモネンで増加し、オクタナール、オクタノールでは逆に減少した。すなわち、香気成分の照射フィルム内での拡散挙動に対しても溶解度係数と同様、特異的な挙動を示すことが判明した。LDPEフィルムはEVAフィルムと同じく切断優先型のポリマーであり、電子線照射により類似の構造変化を引き起こすと推定されることから、このような水溶液系における特異的な収着挙動の発現は照射フィルムと揮発性成分との間の何等かの相互作用に基づいて起こるのではないかと考えられる。

そこで、照射LDPEフィルムに対する各種揮発性成分の拡散、透過に必要な見掛けの活性化エネルギー及び収着におけるエンタルピー変化をアレニウスプロットにより求め、その結果をTable 6-7に示した。収着におけるエンタルピー変化はいずれの揮発性成分においても負となったが、照射フィルムに対するエンタルピー変化はオクタン、エチルヘキサノエート、リモネンで減少し、オクタナール、オクタノールでは逆に増加した。すなわち、Table 6-6と全く同様の挙動となったことから、照射LDPEフィル

Table 6-7 Activation energies of diffusion and permeability and enthalpy change in sorption for irradiated LDPE film for liquid phase

dose [Mrad]	octane ²⁾		ethyl hexanoate ¹⁾		octanal ¹⁾		octanol ¹⁾		d-limonene ²⁾	
	0	20	0	20	0	20	0	20	0	20
E_D [kcal/mol]	16.04	14.87	16.68	15.46	17.37	20.83	17.55	17.59	18.72	16.24
E_P [kcal/mol]	5.96	7.76	6.76	6.12	11.06	13.72	12.80	11.88	10.34	10.35
ΔH [kcal/mol]	-10.08	-7.11	-9.92	-9.34	-6.31	-7.11	-4.75	-5.71	-8.38	-5.89

surfactant: 1) 0.3% Sugar-Ester, 2) 3.0% SDS.

E_D ; activation energy for diffusion,

E_P ; activation energy for permeability,

ΔH ; enthalpy change in sorption.

ムにおいては低極性化合物に対してのみ収着が抑制されることが熱力学的側面からも裏付けられた。また、拡散に必要な活性化エネルギーについても照射LDPEフィルムでの揮発性成分の拡散挙動を十分裏付ける結果となった。

次に、電子線を照射したLDPEフィルムにおけるこれら化合物間での特異的な収着挙動について、さらなる究明を試みた。Table 6-6で得られた収着挙動を同一構成炭素数の化合物に統一した場合、より分子体積の大きい化合物(オクタナール、オクタノール)で収着が促進され、拡散が抑制されたことから、まず揮発性成分の分子サイズの影響について検討を行った。Fig. 6-2は炭化水素類、エチルエステル類、アルコール類の炭素数に対して溶解度係数をプロットしたものである。グラフから明らかのように、照射フィルムに対して炭化水素類の収着は全て抑制され、一方アルコール類は逆に全て促進された。このように抑制効果の発現が分子サイズのみ依存するならば、収着が抑制されたオクタンよりも小さい分子サイズを有する(Table 3-3、28頁参照)ブタノール、ヘキサノールでは収着が抑制されるものと推察される。しかしながら、炭化水素類、アルコール類ともに照射フィルムに対する収着挙動には変化が認められなかったことから、本効果発現には全く別の因子が関与していることが明らかとなった。さらに、エチルエステル類の照射フィルムに対する収着挙動を検討した結果、エチルエステル類は極めて特異的な挙動を示した。すなわち、炭素数6までは照射LDPEフィルムへの収着が促進されるのに対し

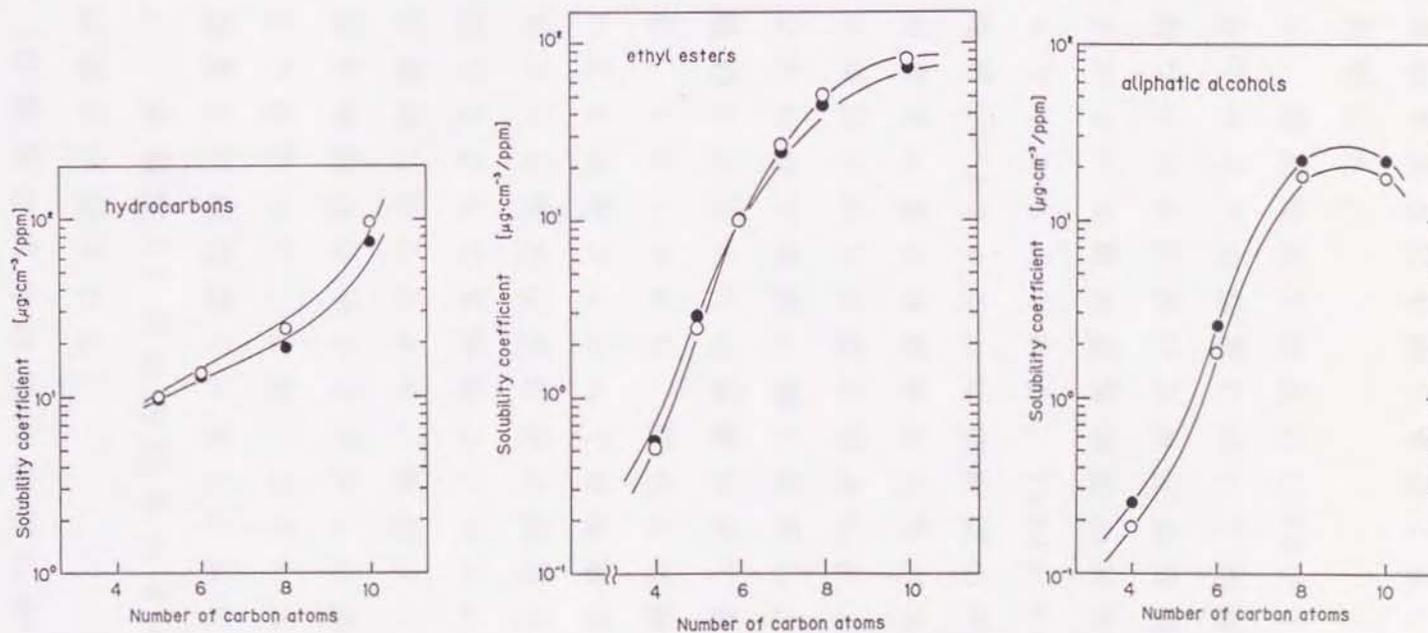


Fig.6-2 Effect of number of carbon atoms on solubility coefficient in irradiated LDPE(L150) film at 25°C for liquid phase
Irradiation dose, 0Mrad (○); 20Mrad (●).

て、炭素数が7以上になると逆に収着が抑制され、同族列の化合物であるにも拘らず全く異なる収着挙動を示すことが判明した。

同様に、揮発性成分の照射LDPEフィルム内での拡散に及ぼす分子サイズの影響について検討した。Fig.6-3は20 Mrad照射フィルムにおける炭化水素類、エチルエステル類及びアルコール類の拡散係数の対数値を炭素数に対してプロットしたものである。Table 6-2で判明したように、本照射LDPEフィルムは切断型のポリマーであり、ポリマーの有する自由体積すなわちペネトランの拡散可能領域が照射により有意に増大した。従って、拡散はペネトランの分子体積に強く依存し、分子体積の減少とともに照射フィルムでの拡散は全て促進されるものと考えられる。しかしながら、炭化水素類ではいずれの炭素数においても照射フィルムでの拡散が増加したにも拘らず、アルコール類では逆に全て抑制された。さらに、炭素数の低下とともに未照射フィルムに対する拡散減少率が顕著に増加したことから、照射フィルムでのペネトランの拡散挙動は分子サイズからは全く説明し得ないことが明らかとなった。また、エチルエステル類は溶解度係数の場合と同様照射フィルムにおいて特異的な拡散挙動を示し、炭素数5までは抑制されるのに対し、炭素数6以上では逆に促進された。

Fig.6-4は揮発性成分のモル体積に対して未照射LDPEフィルムでの拡散係数をプロットしたものである。なお、揮発性成分は炭化水素類、エチルエステル類、アルデヒ

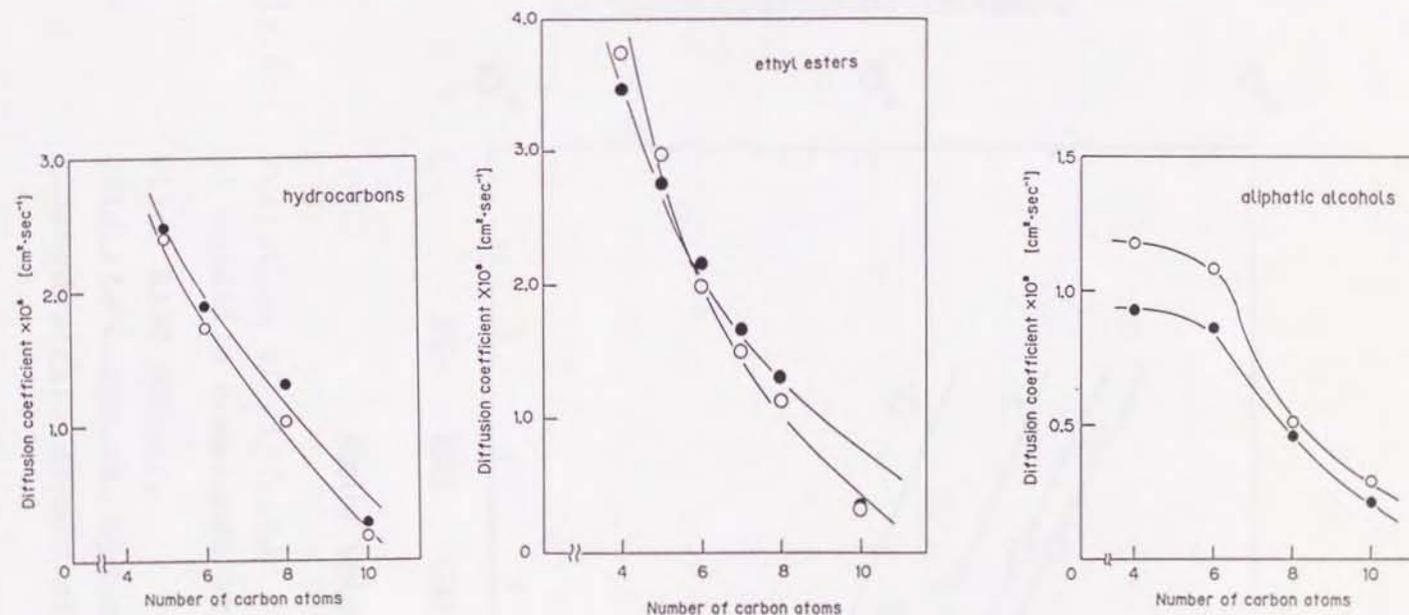


Fig.6-3 Effect of number of carbon atoms on diffusion coefficient in irradiated LDPE(L150) film at 25°C for liquid phase; symbols as in Fig.6-2.

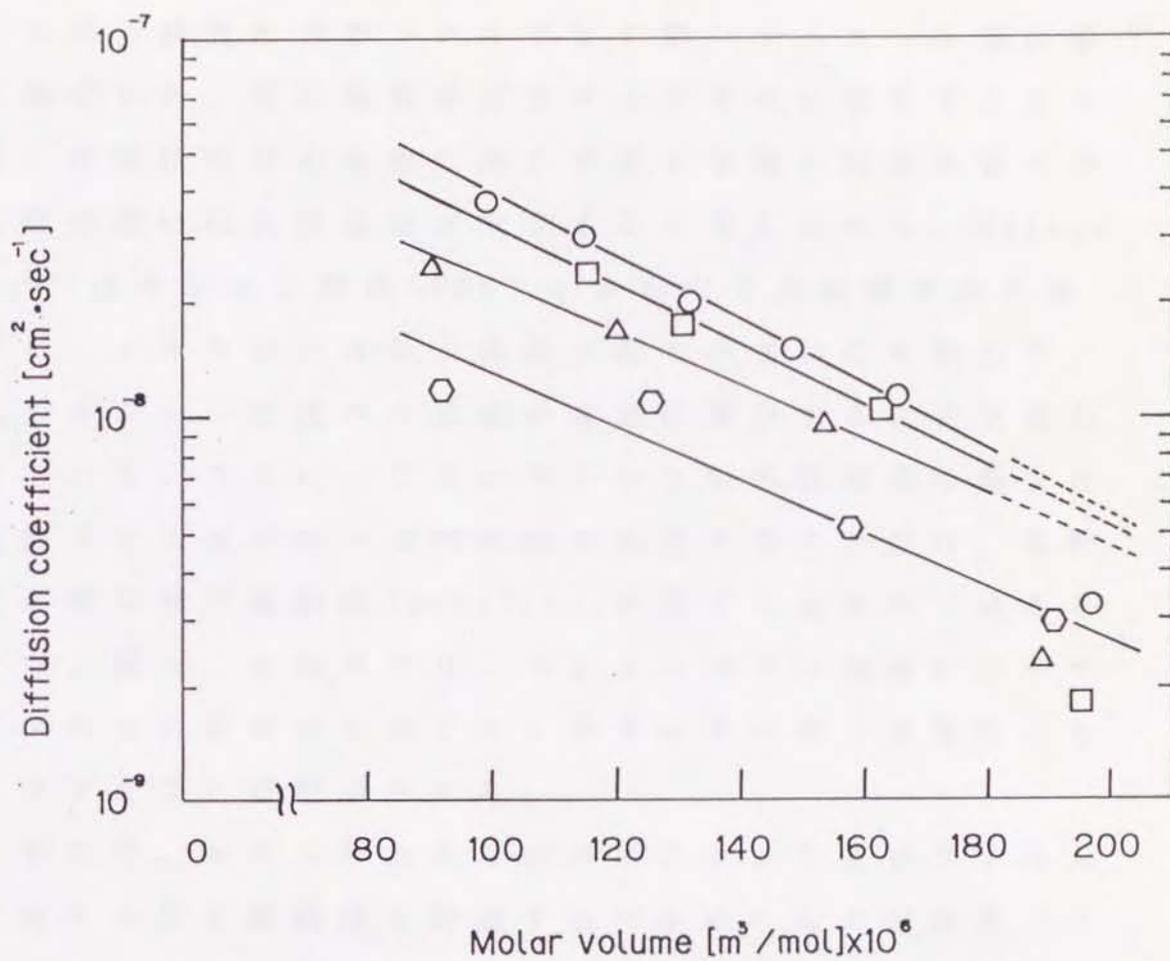


Fig.6-4 Variation of diffusion coefficient with molar volume of volatile compounds at 25°C for liquid phase.

Film: L150(0Mrad),

volatile compound: hydrocarbons(\square); ethyl esters(\circ);
aldehydes(\triangle); alcohols(\hexagon).

ド類及びアルコール類を用いた。この結果、拡散係数は同族列の化合物（モル体積として $90 \sim 160 \text{ m}^3/\text{mol} \times 10^6$ ）では直線となったものの、同一モル体積ではエチルエステル類 > 炭化水素類 > アルデヒド類 > アルコール類の順に減少した。仮に拡散が分子サイズのみ依存するならば、揮発性成分の種類に拘らず分子体積と拡散係数の対数値の間には直線関係が成立すると考えられる。Saleemら^{5,7)}はキシレン類のLDPEフィルム内での拡散挙動を検討し、*o*-キシレンは分子体積が最も小さいにも拘らず、*m*、*p*-キシレンと比べて拡散が有意に減少することを報告している。さらに、この*o*-キシレンの拡散速度の減少は隣接メチル基が分子の対称性を束縛することから、拡散に必要な分子運動性(mobility)が低下したためであるとした。従って本結果より、フィルム内での拡散が分子サイズのみ依存するのではなく分子自身の持つ運動性にも依存することが明示された。

そこで、与えられた系でのペネトラント及びフィルムが有する分子運動性を評価する一手段として溶解度パラメーター(SP値)を用い、電子線照射フィルム内での特異的拡散挙動の解析を試みた。Fig.6-5は、各種揮発性成分が有するSP値に対して照射及び未照射L150フィルム内での拡散係数をプロットしたものである。この結果、照射フィルム内での揮発性成分の拡散挙動はSP値8.72を境にして明らかな逆転が認められた。すなわち、SP値8.72以下の炭化水素類、炭素数6以上のメチル及びエチルエステル類の照射フィルム内での拡散は促進され、逆にSP値

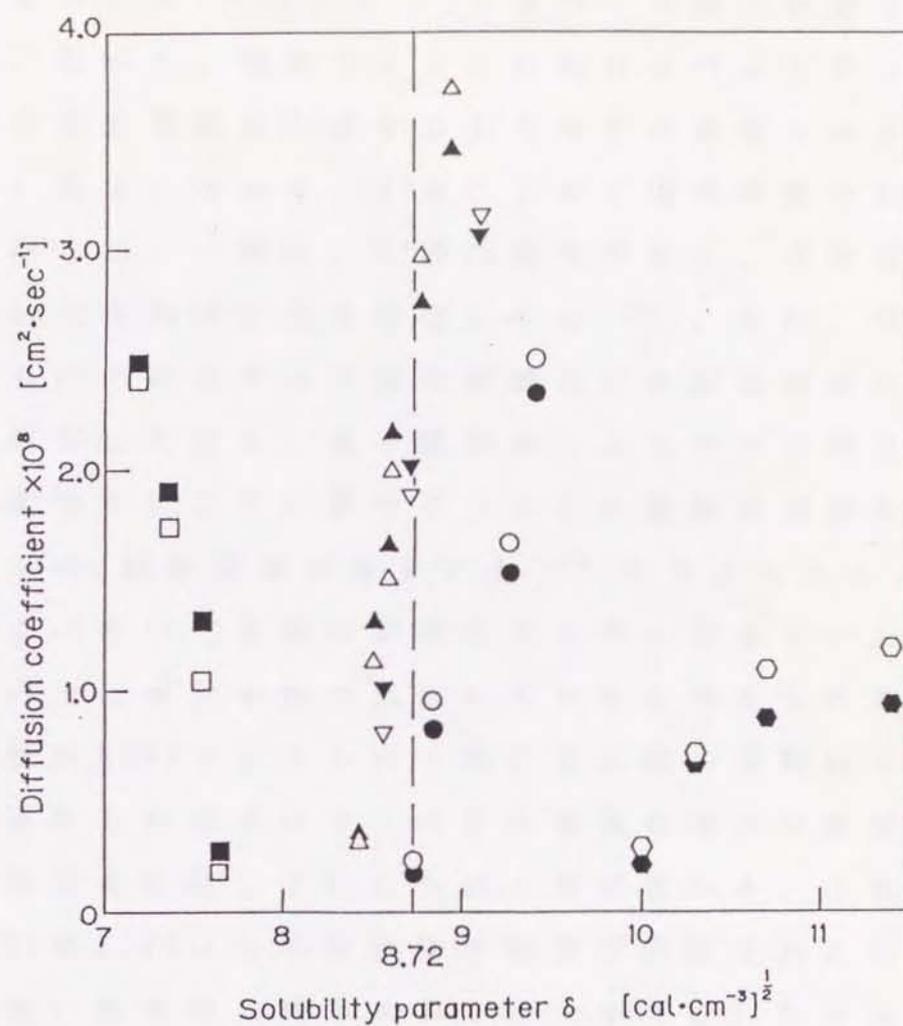


Fig.6-5 Relationship between the solubility parameter and diffusion coefficient of volatile compounds in irradiated LDPE film at 25°C for liquid phase.

Irradiation dose: *n*-hydrocarbons; 0Mrad(□), 20Mrad(■)
 methyl esters; 0Mrad(▽), 20Mrad(▼)
 ethyl esters; 0Mrad(△), 20Mrad(▲)
n-aldehydes; 0Mrad(○), 20Mrad(●)
n-alcohols; 0Mrad(◊), 20Mrad(◐).

8.72以上のエステル、アルデヒド、アルコール類では全て抑制された。従って、照射フィルムにおけるペネトランツの特異的な拡散挙動はSP値すなわち分子の凝集エネルギーと密接に関係しており、SP値によって説明可能であることが判明した。一般に、SP値は極性が高く、水素結合力の大きい化合物ほど大きな値となる¹³⁹⁾。また、拡散はフィルム内の結晶ラメラ間の束縛及び非結晶領域の存在割合に依存しており、電子線照射によりラメラ間の格子空隙に架橋が起こり、鎖セグメントの運動が抑制を受けることから、拡散速度が減少する¹³⁸⁾と考えられる。従って、SP値の低い化合物は凝集エネルギーが小さいためフィルム内では単分子状で拡散していると考えられることから、照射LDPEフィルム内で起こる主鎖の切断による非結晶領域あるいはポリマーの自由体積の増大が直接拡散速度の増大を惹起しているものと推察される。それに対して、SP値8.72以上の化合物で拡散が抑制されたのは、SP値の高い化合物は凝集エネルギーが大きいため水素結合により分子集合体を形成し、見掛け上、より大きなモル体積を有するペネトランツ(マクロペネトランツ)としてフィルム内で拡散している^{140, 141)}と考えられる。このため、非結晶領域が増大したにも拘らず、架橋による鎖セグメントの束縛がマクロペネトランツとしての揮発性成分の拡散を抑制しているものと考えられる。

Fig.6-5と同様に照射LDPEフィルムに対する特異的収着挙動について揮発性成分の有するSP値に基づき検討を行った(Fig.6-6)。プロットの結果、溶解度係数につ

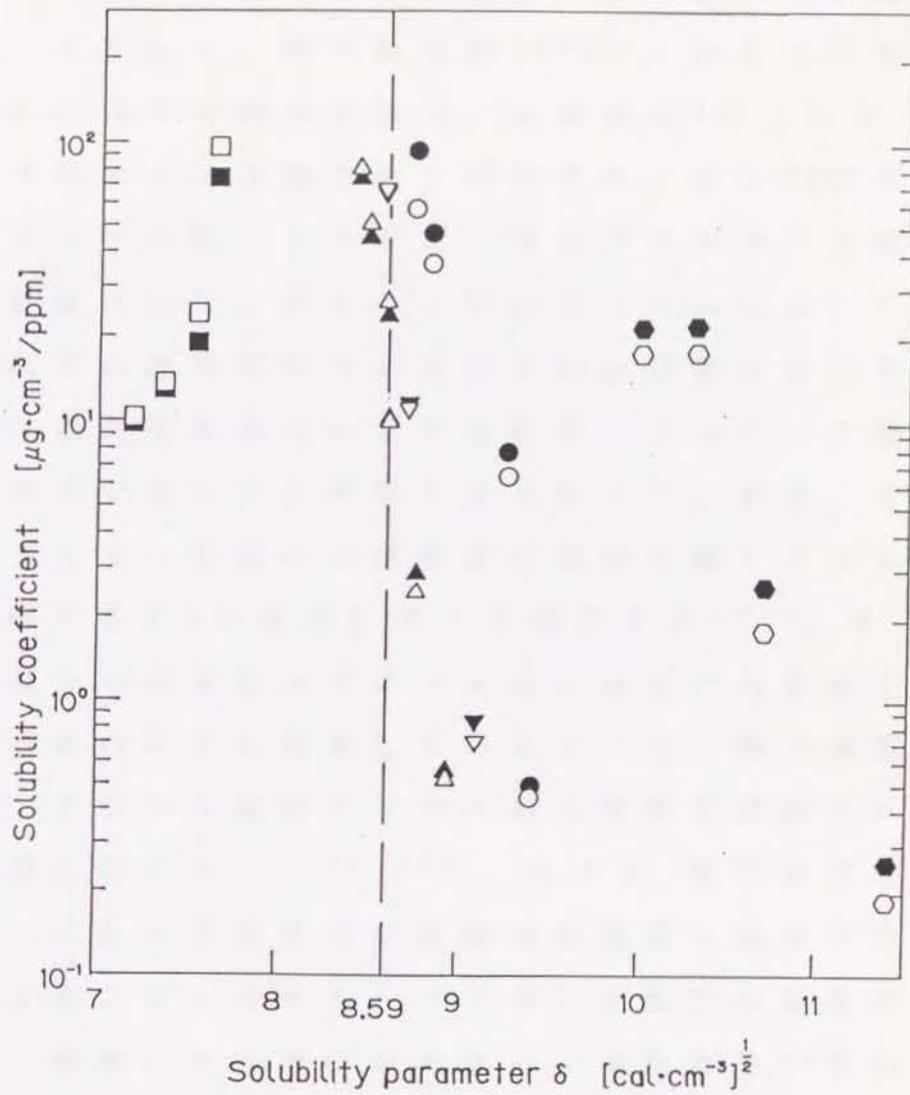


Fig.6-6 Relationship between the solubility parameter and solubility coefficient of volatile compounds into irradiated LDPE film at 25°C for liquid phase.

Irradiation dose: *n*-hydrocarbons; 0Mrad(□), 20Mrad(■)
 methyl esters; 0Mrad(▽), 20Mrad(▼)
 ethyl esters; 0Mrad(△), 20Mrad(▲)
n-aldehydes; 0Mrad(○), 20Mrad(●)
n-alcohols; 0Mrad(○), 20Mrad(●).

いても揮発性成分のSP値によって相反する挙動が明瞭に認められた。すなわち、電子線照射LDPEフィルムへの収着は、SP値8.59以下の炭化水素類、炭素数が7以上のメチル及びエチルエステル類で全て抑制され、逆にSP値が8.59以上のエステル類、アルデヒド類及びアルコール類では収着が促進された。従って、照射フィルムにおいてはSP値8.59以下の揮発性成分に対してのみ収着抑制効果が発現し、収着が香气成分の有する凝集エネルギーに強く依存する因子であることが明らかとなった。本来、分子の収着はフィルム表面への吸着及び凝集を経てフィルム内部に溶解する3つの過程に従って進行する¹²⁵⁾。従って、香气成分の収着は分子のフィルム表面での凝集によってhole形成のために凝集しているポリマー鎖が崩壊されるとき、すなわち隣接ポリマー鎖の束縛が開放されるとき引き起こされる^{27, 100, 142)}。それ故、電子線照射LDPEフィルムにおける特異的な収着抑制効果の発現は次のように考えることができる。フィルム表面での凝集過程において、凝集エネルギーの大きい、すなわちSP値の高い化合物(本実験ではSP値8.59以上)はポリマー鎖同士の凝集相互作用を打ち消すのに十分なエネルギーを有していることから、架橋によるポリマー鎖の緩やかな束縛にはあまり影響されることなく、自由体積すなわち収着可能領域の増大に伴ってフィルムへの収着が促進されるものと考えられる。一方、SP値が8.59以下の化合物は表面での凝集により分子鎖の束縛を軽減させるほどのエネルギーを有しないことから、架橋の効果が強く現われ、

その結果収着が抑制されるものと考えられる。

次に、テルペン系化合物の収着抑制効果発現に対するSP値の適用を試みた。Table 6-8は照射LDPEフィルムに対するリモネン、ミルセン及びシトラールの収着挙動を

Table 6-8 Application of the concept of SP value for sorption of terpenes in irradiated LDPE(L150) film at 25°C for liquid phase

SP value	d-limonene ¹⁾		myrcene ¹⁾		citral ²⁾	
	7.36		7.78		8.95	
Dose(Mrad)	0	20	0	20	0	20
D×10 ⁹	5.80	6.05	6.22	7.23	3.29	3.17
P×10 ⁷	1.62	1.51	1.53	1.66	1.60	1.72
S	27.88	24.90	24.61	22.91	48.80	54.40

D; diffusion coefficient (cm²·sec⁻¹),

P; permeability coefficient (μg·cm⁻¹·sec⁻¹/ppm),

S; solubility coefficient (μg·cm⁻³/ppm),

Surfactant: 1) 3.0% SDS, 2) 0.3% Sugar Ester.

示したものである。この結果、照射フィルムへの収着はリモネン及びミルセンで抑制され、シトラールで促進された。リモネン、ミルセン及びシトラールのSP値は各々7.36、7.78、8.95であり、SP値8.59以下の化合物に対してのみ照射LDPEに対する収着抑制効果が発現したことは、上述した結果 (Fig. 6-6) と一致するものであった。以上のように、SP値の概念を適用することによって電子線照射LDPEフィルムにおける収着抑制効果の発現機構を解明し得た。

3. 電子線照射EVA及びLDPEフィルムのSP値と香気成分のSP値との関係

第5章で既に述べたように、EVAフィルムに電子線を照射することにより香気成分に対してかなりの収着抑制効果が発現することが明らかとなった。しかしながら、Table 5-2で示したように、オクタノールに対してのみ収着が促進されていたことから、照射EVAフィルムにおける香気成分の収着抑制効果の発現は照射LDPEフィルムと同じくSP値の影響を強く受けるのではないかと推測された。そこでまず、照射EVAフィルムでの収着抑制効果の発現に及ぼす揮発性成分のSP値の影響について検討を行った。Fig. 6-7は照射EVAフィルム内での拡散に及ぼす揮発性成分のSP値の影響を示したものである。なお、フィルムは酢酸ビニル含量15.0wt%、照射量10Mradのものを用い、揮発性成分はエチルエステル類及びアルデヒド類を用いた。この結果、エチルエステル類では全て照射フィルムで拡散が促進されたのに対し、アルデヒド類では明らかに抑制された。すなわち、揮発性成分のSP値が8.93以下の化合物では拡散は促進され、それ以上のSP値では逆に抑制されることが判明した。

次に、照射EVAフィルムへの収着に及ぼす揮発性成分のSP値の影響を検討した(Fig. 6-8)。溶解度係数についても拡散係数の場合と同様に収着逆転現象が認められ、照射EVAフィルムではSP値が8.93以下の化合物に対してのみ収着が抑制された。以上のように、電子線照射フィルムにおいてもLDPEフィルムと同様特異的な収着挙動が

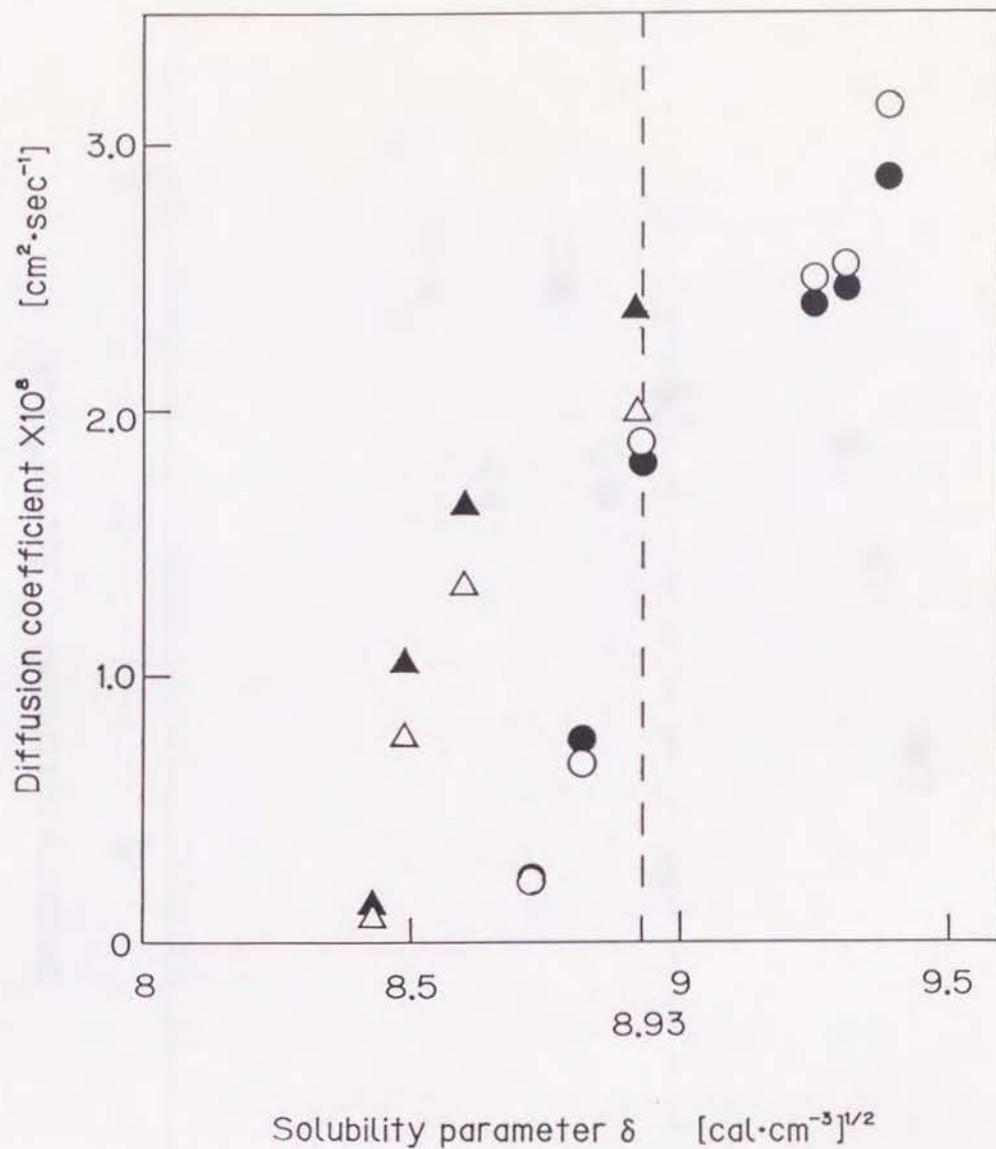


Fig.6-7 Relationship between the SP Value and diffusion coefficients of volatile compounds in irradiated 15.0wt% EVA film at 25°C for liquid phase
 Penetrant, ethyl esters; 0Mrad(Δ):10Mrad(▲),
 n-aldehydes; 0Mrad(○):10Mrad(●).

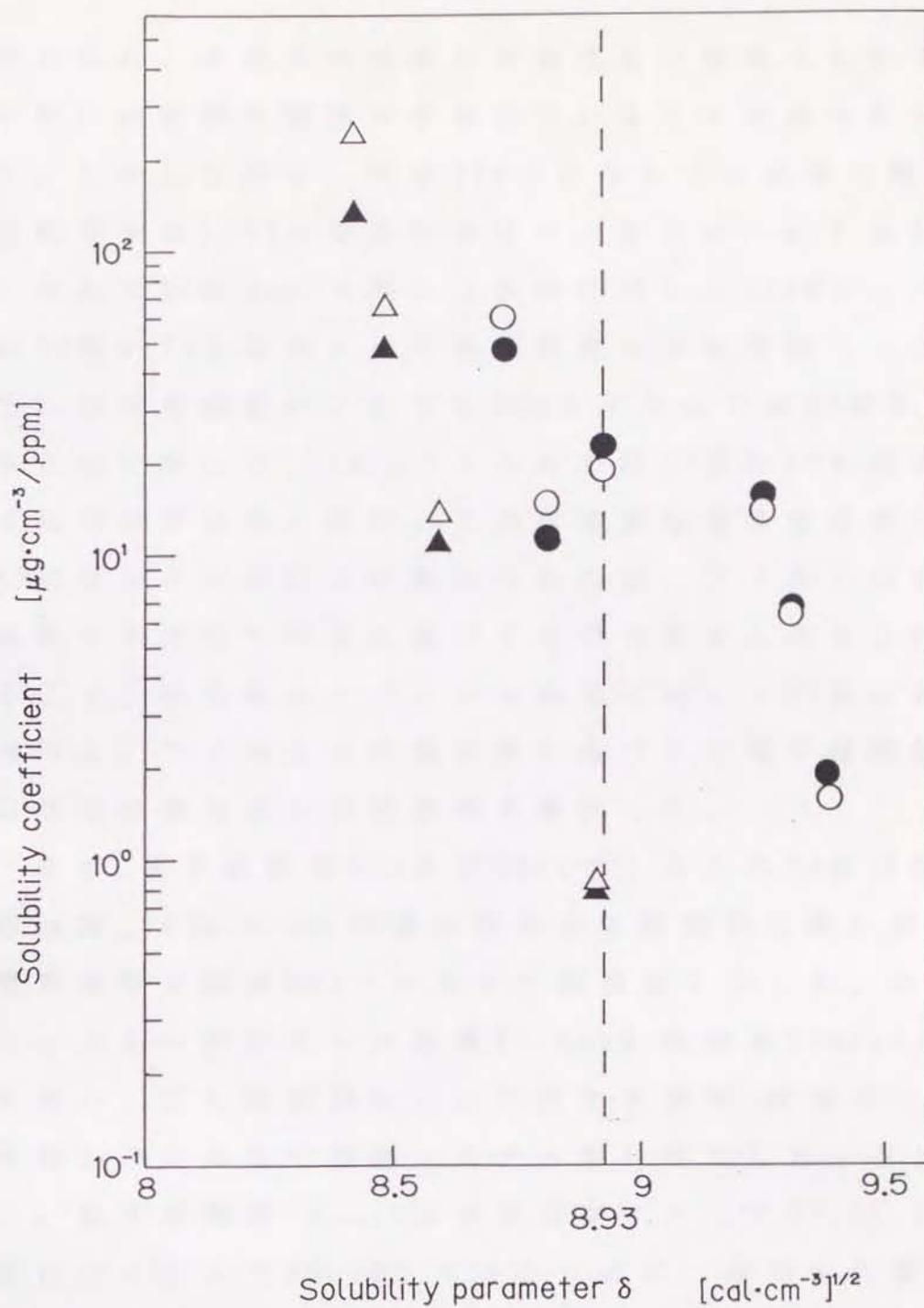


Fig.6-8 Relationship between the SP value and solubility coefficients of volatile compounds in irradiated 15.0wt% EVA film at 25°C for liquid phase; symbols as in Fig.6-7.

認められ、本効果の発現と香気成分の凝集エネルギーとの間には密接な関係が存在していることが明らかとなった。しかしながら、照射EVAフィルムでの収着に関する逆転現象はLDPEの場合と異なり、拡散についてはEVAフィルムでSP値8.93で起こったのに対し、LDPEフィルムではSP値8.72を境界として拡散速度の逆転が起こった。また、溶解度係数についてもEVAフィルムではSP値8.93であるのに対して、LDPEフィルムではSP値8.59を境として逆転現象が認められた。この収着逆転現象が認められるSP値がフィルムにより異なったのは、フィルムの有する凝集エネルギーの差に基づくものであると考えられる。そこで、香気成分とフィルム両者に対してSP値の概念を適用し、フィルムとの親和性に基づいて電子線照射による収着抑制効果の発現機構を検討した。

まず、電子線照射EVA及びLDPEフィルムのSP値の測定を行った。Fig.6-9にSP値の異なる各種膨潤溶媒に対する照射及び未照射EVAフィルムの膨潤度を示した。なお、フィルムは酢酸ビニル含量15.0wt%、照射量10Mradのものを、また膨潤溶媒として炭化水素類、直鎖状ケトン、酢酸エステル及び酪酸エステル類を使用した。グラフより、最大膨潤度(Q_{max})は未照射フィルムで37.5%、10Mrad照射フィルムで39.5%となった。次に、使用した膨潤溶媒のSP値に対して $[1/V \ln(Q_{max}/Q)]^{1/2}$ をプロットすることによりフィルムのSP値を求めた(Fig.6-10)。この結果、未照射EVAフィルムのSP値は8.13、10Mrad照射EVAフィルムのSP値は8.20であり、エネルギー的にはほとんど

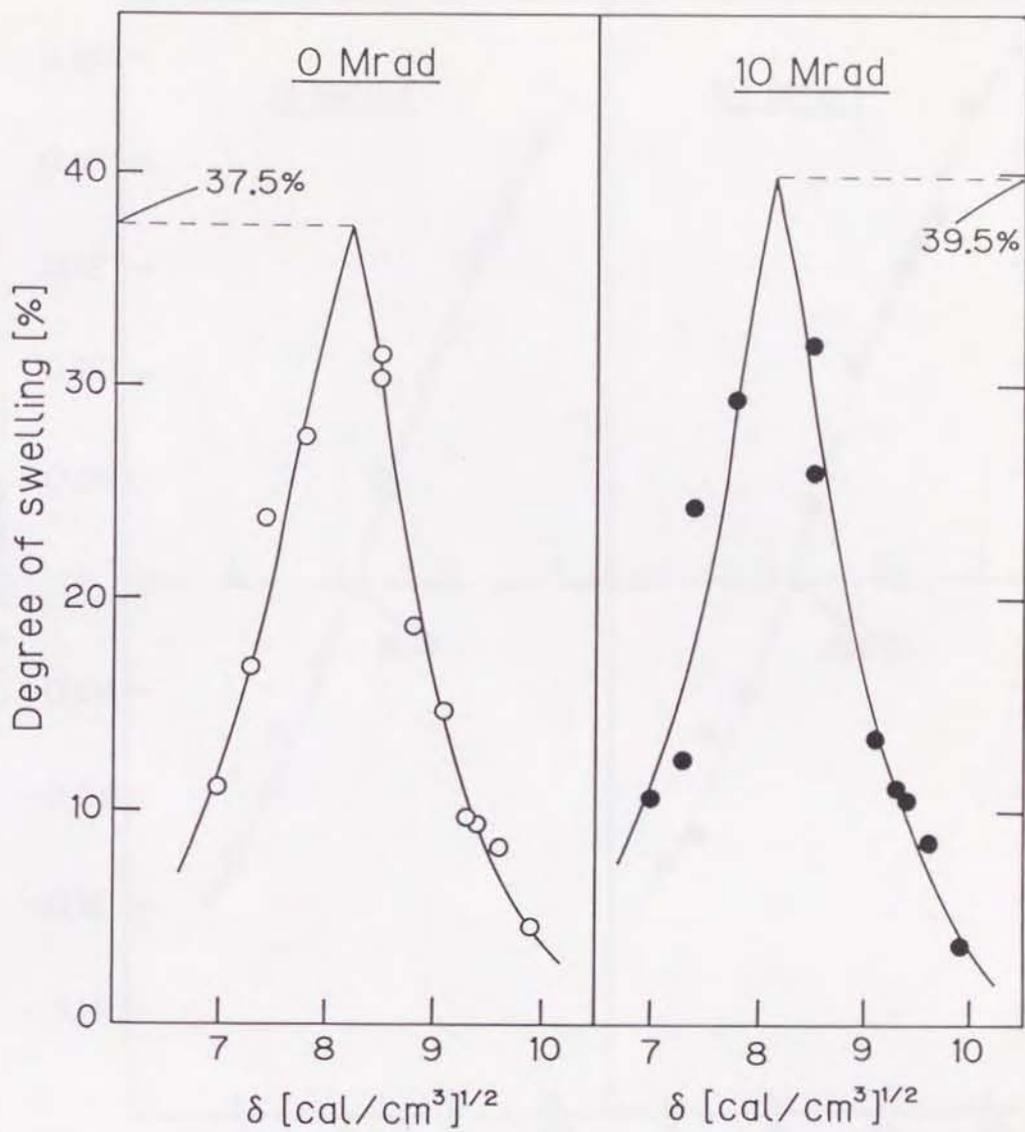


Fig.6-9 Changes in degree of swelling for 15.0wt% EVA film as a function of Solubility Parameter Value
Irradiation dose, 0Mrad(O) ; 10Mrad(●) .

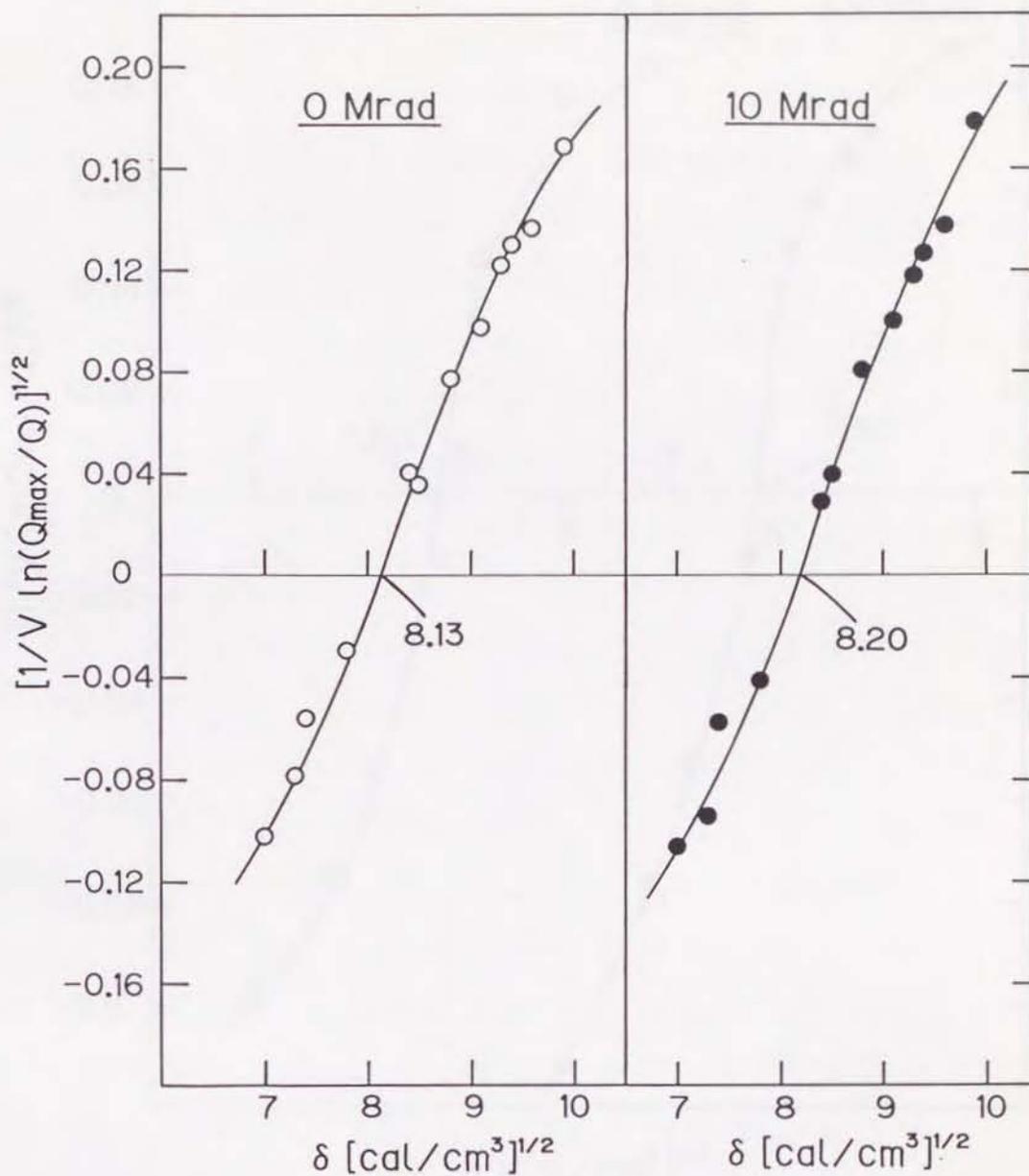


Fig.6-10 Plots of $[1/V \ln(Q_{\max}/Q)]^{1/2}$ against the Solubility Parameter Value for irradiated EVA film

Irradiation dose, 0Mrad (O); 10Mrad (●).

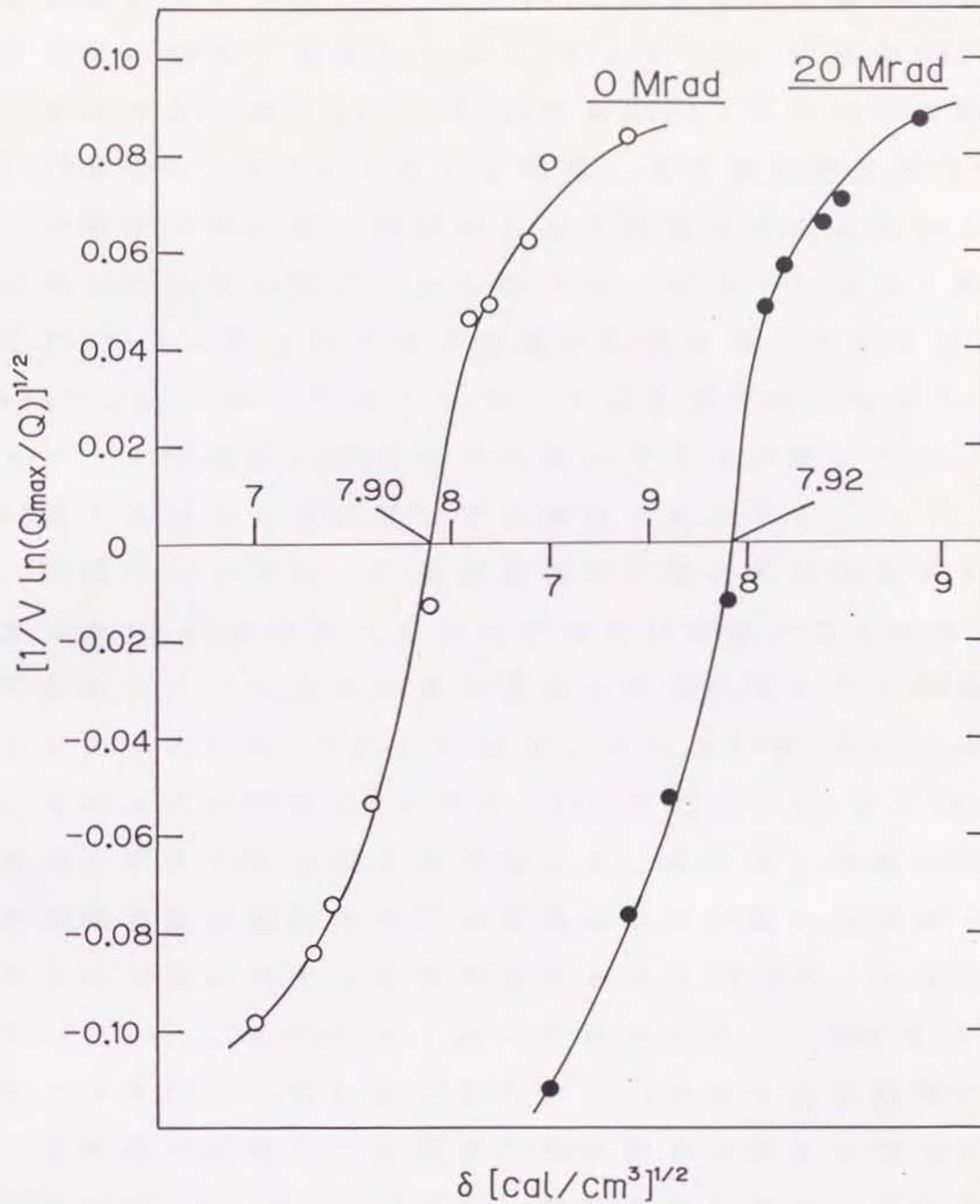


Fig.6-11 Plots of $[1/V \ln(Q_{\max}/Q)]^{1/2}$ against the Solubility Parameter Value for irradiated LDPE film

Irradiation dose, 0Mrad(○); 20Mrad(●).

有意差はなかった。LDPE(L150)に対しても同様のプロットを行いSP値を求めたところ(Fig.6-11)、未照射LDPEフィルムではSP値7.90、20Mrad照射LDPEフィルムではSP値7.92となり、EVAフィルムと同様、電子線照射はポリマーの凝集エネルギーにはほとんど影響を及ぼさないことが明らかとなった。しかしながら、両フィルムを比較するとEVAフィルムの方がより高いSP値を有した。これは、EVAフィルムはビニルアセテート基を有することからポリマーの極性がLDPEと比べて高いことを示唆しており、SP値の概念を十分に反映する結果であった。

前述したように、SP値は異種成分間の相溶性を表す尺度であり、SP値の近いものほど相溶性が高いことになる。すなわち、フィルムと香気成分の収着に関しても同様であると考えられ、このことはフィルムのSP値(δ_p)に対する香気成分のSP値(δ_f)の比(δ_f/δ_p)が1.0に近いほど親和性が高くなることを意味する。そこで、特異的な収着逆転現象が認められた揮発性成分のSP値の各照射フィルムのSP値に対する比を求めたところ、EVAフィルムでは $\delta_f/\delta_p=1.089$ 、LDPEフィルムでは $\delta_f/\delta_p=1.085$ となり、両比は良好に一致した。すなわち、フィルムの種類によって収着が抑制される限界SP値が異なったにも拘らず、SP値の比($\delta_f/\delta_p=1.09$)が一致したことから、電子線照射によるEVA及びLDPEフィルムでの収着抑制効果の発現はフィルムと香気成分両者の有する凝集エネルギーの相互作用力に基づいていることが初めて明らかとなった。

第 4 節 小 括

EVAフィルムと同様に内面材フィルムとして多用されているLDPEフィルムに対して低線量の電子線照射を行い、①物性変化について検討した。LDPEフィルムにおいては分子量分布の大きいものほど架橋密度が増大した。また、照射による結晶化度、降伏強度の低下、自由体積の増大及び切断・架橋比が1.0以上であったことから、LDPEフィルムは切断優先型のポリマーであることが判明した。②ヒートシール性を検討したところ、10Mradの照射で十分実用に供し得ることが明らかとなった。③気相及び水溶液相両系で照射LDPEフィルムに対する香気成分の収着挙動を検討した。気相系測定において、最も分子量分布の大きいL150フィルムで最大約12%エチルヘキサノエートの収着が抑制された。化合物の官能基の影響を検討した結果、LDPEフィルムにおいてもEVAフィルムと同様に高極性化合物ほど収着が抑制されることが判明した。また、拡散は照射フィルムで全て促進された。

一方、水溶液系においてはかなり特異的な挙動を示し、炭素数8の化合物ではオクタン、エチルヘキサノエートで収着が抑制されたのに対し、オクタナール、オクタノールでは逆に促進された。また、拡散はオクタン、エチルヘキサノエートで促進され、オクタナール、オクタノールでは逆に抑制された。なお、この特異的な収着挙動は熱力学的測定によっても裏付けられた。④電子線照射LDPEフィルムにおける特異的な収着挙動発現機構を説明するた

めに溶解度パラメーター (SP値) を導入して検討した。収着の増減は SP 値 8.59 を境として明らかに逆転し、SP 値が 8.59 以下の炭化水素類及び炭素数 7 以上のメチル及びエチルエステル類に対してのみ収着抑制効果が発現した。このことから、電子線照射フィルムでの特異的な収着挙動は次のように考えられた。フィルム表面での凝集過程において、凝集エネルギーの大きいすなわち SP 値の高い化合物は架橋によるポリマー鎖の緩やかな束縛を開放するのに十分なエネルギーを有していることから、主鎖の切断による自由体積の増大に伴う収着可能領域の増大に起因して収着が促進されるものと考えられる。一方、SP 値が 8.59 以下の化合物は表面での凝集過程においてポリマー鎖の束縛を軽減させるほどのエネルギーを有しないことから、収着が抑制されるものと考えられる。同様に、拡散に対しても SP 値を適用したところ、SP 値 8.72 を境として明らかな逆転が認められ、SP 値 8.72 以下の化合物では拡散は全て促進された。これは、SP 値の低い化合物は無極性フィルムである LDPE 内でモノマーとして拡散するのに対して、SP 値の高い化合物はフィルム内で会合体を形成することによりマクロペネトラントとして拡散するためであると推察された。⑤ 電子線を照射した EVA フィルムに対しても LDPE と同様にある SP 値を境にして逆転現象が認められた。すなわち、照射 EVA フィルムへの収着は SP 値 8.93 を境として明瞭に区別され、SP 値 8.93 以下の化合物に対してのみ収着が抑制された。また、拡散についても SP 値 8.93 以下の化合物に対してのみ促進された。⑥

本収着抑制効果の発現機構をフィルムと香気成分両者のSP値に基づいて検討した。EVA及びLDPEフィルムともにフィルムのSP値と香気成分のSP値の比が1.09以下の場合にのみ収着が抑制されることが判明した。すなわち、電子線照射によるEVA及びLDPEフィルムでの香気成分に対する収着の抑制は、フィルムと香気成分両者の有する凝集エネルギーの相互作用力に基づいて発現していることが初めて明らかとなった。

第 7 章 保香性に優れた内面材フィルムの開発(Ⅲ)

— LDPEフィルムへの極性基導入 —

第 1 節 緒言

合成高分子に対する香気成分の収着はポリマーの有する諸性質、すなわち①結晶化度、②配向性、③自由体積、④凝集エネルギー密度に大きく依存している¹²⁵⁾。しかしながら、①、②、③の因子において優れたフィルムは、逆にガラス転移温度が高くなることから、ヒートシール性及び加工性が低下し、内面材フィルムとして適用し難いという矛盾が生じる。従って、高品質食品の供給に対してより合目的な食品用内面材フィルムを開発するには、最終的にその食品を特徴付けている香気成分に対応した包装設計、すなわちポリマーの多機能化(ポリマーアロイ)が前提となる。

ポリマーアロイとは個々の高分子の持つ性質を効果的に複合化し、バルクのポリマーに対して機能性を付与させた多成分系高分子材料¹⁴³⁾のことであり、現在様々な分野で研究が行われている。例えば、ポリ塩化ビニリデン(PVDC)の衝撃強度、耐熱性の向上を目的としたEVA及びABS樹脂とのブレンド¹⁴³⁾、さらに、医用高分子材料の生体適合性向上を目的としたグリシジルメタクリレートや抗血栓剤であるヘパリンの基材へのグラフト化^{144, 145)}などが既に試みられている。

電子線照射EVA及びLDPEフィルムにおける、極めて特

異的な収着抑制効果の発現は、フィルムと香気成分の凝集エネルギー密度と密接に関係していることが前章で明らかとなった。このことは、ポリマーの極性を増大し香気成分との親和性を低下させることにより、収着をある程度抑制し得ることを示唆するものである。それ故、香気成分に対する収着抑制効果が高く、なおかつ内面材フィルムとしての性質を保持した機能性フィルムを開発するには、フィルム表面に対して極性基の導入が必要であると考えられる。

そこで本章では、内面素材としてのLDPEフィルムの保香性の向上を目的として、界面活性剤練り込みフィルム(帯電防止フィルム)を作製し、香気成分の収着に及ぼす接液面での極性基導入効果を検討した。

第 2 節 実験方法

第 1 項 装置

X線光電子分光装置(ESCA):Kratos Co.Ltd.,XSAM800
ガスクロマトグラフ、サーミスター、流量計、膜厚計は第 3 章(21頁参照)と同じものを用いた。

第 2 項 収着関連因子の測定

気相及び水溶液相両系における香気成分の拡散・透過・溶解度係数の測定及び算出は第 2 章に準じて行った(14頁参照)。なお、測定は全て25℃で行った。

第 3 項 実験材料

1. 供試フィルム

本実験では、厚さ $40\ \mu\text{m}$ の高密度ポリエチレン (HDPE、 $\rho = 0.953\ \text{g/cm}^3$) 及び低密度ポリエチレン (LDPE、 $\rho = 0.916\ \text{g/cm}^3$) フィルムを用いた (昭和電工製)。

2. 香気成分及び試薬

ペネトラントとして用いた揮発性成分は、構成炭素数が 8 であるオクタン、エチルヘキサノエート、オクタナール、オクタノール及びテルペン系炭化水素であるリモネンを用いた。

界面活性剤は非イオン性界面活性剤であるシュガーエステル (S-1170s、H.L.B. 値 = 11; 三菱化成食品工業製) を使用した。

第 4 項 内部練り込み法による極性基の導入

帯電防止 HDPE フィルムの作製は、HDPE 樹脂に対して S-1170s シュガーエステルを 0.1、0.5、1.0 wt% の濃度となるよう混和し、インフレーション法で成形して作製した。また、帯電防止 LDPE フィルムについては、LDPE 樹脂に対して各々 1.0 wt% の濃度となるようにシュガーエステル S-170AC (S-170 をアセチル化したもの)、S-270、S-570、S-1170s、S-1670 を混和し、成形した。

第 5 項 帯電防止フィルムのキャラクターゼーション

X線光電子分光法 (ESCA) :

フィルム表面(深度; 100Å)の界面活性剤及びアクリル酸存在量を求めるためにESCA測定を行った。X線出力は12kV、20mAであり、wide及びnarrow scanは各々5scans/300sec、5scans/60secで行った。また、波形解析はMicro PDP11-73(DEC Co.Ltd.)を用い、結合エネルギーは高分子中の(-CH₂-)のC_{1s}ピークを285.0eVとして補正した。

第3節 実験結果及び考察

高分子材料は透明性、加工性に優れている反面、帯電しやすいという欠点を有している。この帯電現象は、高分子のような絶縁体では摩擦などにより生じた電荷が漏洩しないために起こる。一般には、帯電防止策として界面活性剤をフィルムに塗布もしくは練り込むことにより表面に極性基を導入し、導電層を形成する方法が採られる^{79, 146)}。本実験は内面フィルムとしての適用を目的とすることから、浸出時の食品に対する安全性を考慮して、食品添加物として認可されている各種シュガーエステルをPEフィルムに練り込むことにより帯電防止フィルムを作製し、表面極性の増大に伴う香氣成分の収着挙動の相違を検討した。なお、予備実験の結果、水溶液系での本帯電防止フィルムの使用はシュガーエステル分子が水溶液へ溶出してしまうため香氣成分の収着に全く影響を及ぼさなかったことから、気相系に対してのみ収着挙動を検討した。

まず、HDPEフィルムを用いて香氣成分の収着に及ぼす界

面活性剤練り込み効果を経時的に検討した。Fig. 7-1は成形直後及び6ヵ月経過後のフィルムに対するエチルヘキサノエートの収着に及ぼすシュガーエステル(S-1170s)含量の影響を示したものである。グラフから明らかなように、成形直後では溶解度係数、すなわち帯電防止フィルムへの収着量はシュガーエステル混入濃度の増加とともに顕著に減少し、かなりの収着抑制効果が発現することが明らかとなった。特に1.0wt%混入フィルムでは未混入フィルムと比べ約70%収着が抑制された。それに対して成形後6ヵ月を経過したフィルムを用いて再度検討したところ、溶解度係数は全く逆の傾向を示し、シュガーエステル含量の増加に伴い顕著に収着が促進された。一方、エチルヘキサノエートの拡散はシュガーエステル含量の増加とともに僅かに減少する傾向にあったが、シュガーエステル混入の影響はほとんど認められなかった。また、6ヵ月間エージングした後のフィルムにおいても成形直後とほぼ同様の拡散挙動を示した。これは、混入濃度が1.0wt%と低いため、非結晶領域でのシュガーエステル分子の可塑剤効果が顕著に現われなかったためであると考えられる。

さらに、成形直後の帯電防止フィルムに対する低分子物質(H_2O 、 CO_2 、 O_2 、 N_2)の透過挙動についても検討したところ(Table 7-1)、いずれの分子もシュガーエステルを混入することにより透過が抑制された。従って、PEフィルム表面に対する導電層の形成、すなわち表面への極性付与は成形直後においてのみ低分子化合物に対して透過

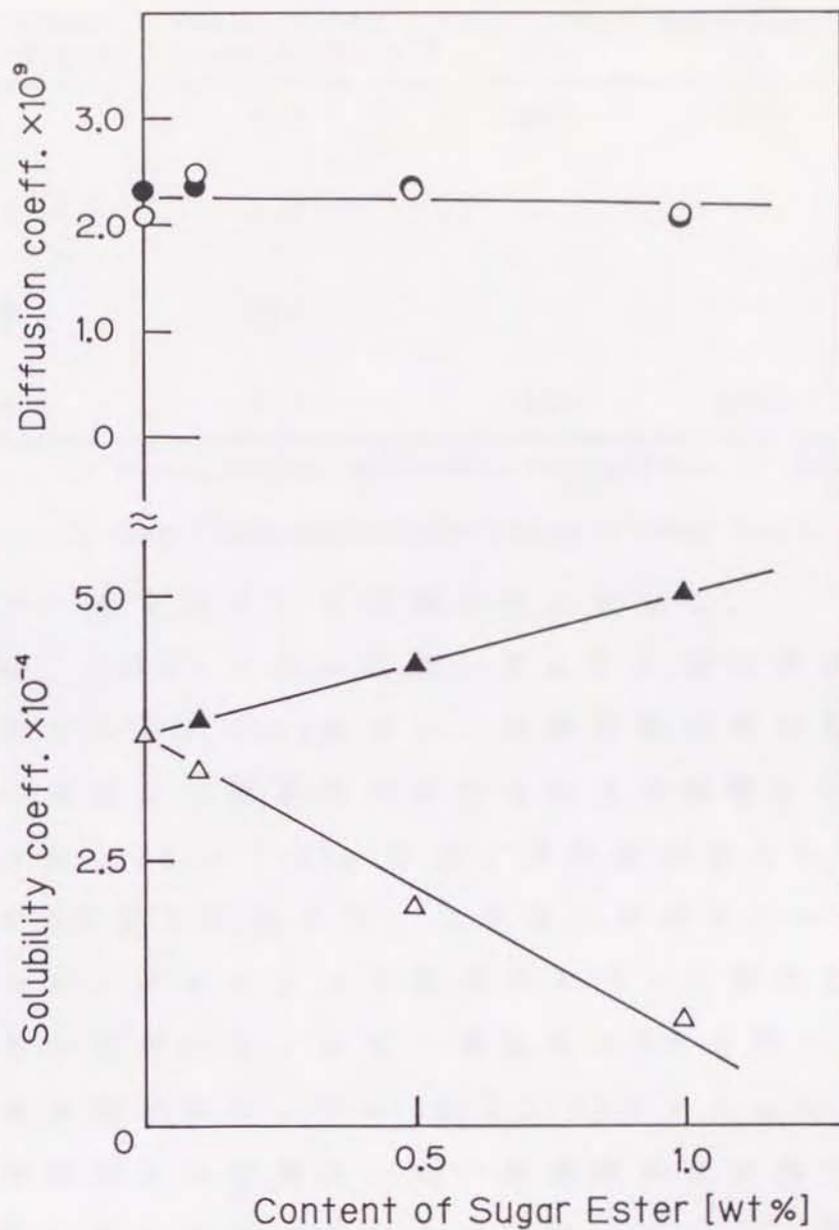


Fig.7-1 Sorption behaviors of ethyl hexanoate into antistatic film containing Sugar Ester
 Diffusion coeff. ($\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$), immediately (\circ);
 6 months after molding (\bullet);
 Solubility coeff. ($\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3} / \text{mmHg}$), immediately (\triangle);
 6 months after molding (\blacktriangle).

Table 7-1 Gas permeability for antistatic HDPE film containing Sugar Ester(S-1170s)

Sugar Ester content(wt%)	Water vapor permeability ¹⁾	Gas permeability ²⁾		
		CO ₂	O ₂	N ₂
0	4.9	2852	1351	479
0.1	4.0	--	--	--
0.5	4.3	--	--	--
1.0	3.4	2350	1017	363

1) Water vapor permeability(g/40 μ m \cdot m² \cdot day); 37.8°C: 90RH%,

2) Gas permeability(ml/40 μ m \cdot m² \cdot day bar); 23°C.

バリアー性を示すことが明らかとなった。

次に、LDPEフィルムに対してH.L.B.値の異なるシュガーエステルを1.0wt%混入し、収着抑制効果の大きなフィルムの検索及び揮発性成分の官能基の影響について検討を行った(Table 7-2)。なお、揮発性成分として構成炭素数が8であるオクタン、エチルヘキサノエート、オクタナール、オクタノール及びテルペン系炭化水素であるリモネンを用いた。また、括弧内は6ヵ月間エージングした後の値である。S-570混入LDPEフィルムに対する各種揮発性成分の収着は、同一炭素数の化合物ではオクタン、エチルヘキサノエート、オクタナールで収着が抑制されたのに対し、オクタノールでは逆に促進される結果となった。また、未混入フィルムに対する収着減少率はオクタン、エチルヘキサノエートで37%、オクタナールで21%となり、本帯電防止フィルムでは低極性化合物ほど収着が抑制されることが判明した。オクタノールの収

Table 7-2 Sorption behaviors of volatile compounds into antistatic LDPE films containing of a series of 1.0wt% Sugar Esters for vapor phase

	octane			ethyl hexanoate			octanal			octanol			d-limonene		
	D	P	S	D	P	S	D	P	S	D	P	S	D	P	S
LDPE	7.89	1.05	1.33	3.53	2.69	7.62	1.96	3.98	20.3	1.75	4.86	27.8	1.54	3.96	26.0
S-170AC ¹⁾	8.02	1.01	1.26	3.41	2.48	7.50	1.63	2.87	17.2	1.88	6.58	35.1	1.53	3.30	22.1
S-270	8.91	1.09	1.15	4.80	2.79	5.81	2.10	2.17	10.3	1.68	5.93	35.0	1.74	2.90	17.9
S-570	7.48 (8.17)	0.62 (0.91)	0.84 (1.11)	3.62 (3.24)	1.74 (2.12)	4.79 (6.55)	2.26 (1.89)	3.60 (4.37)	16.0 (22.9)	1.77 (2.01)	5.95 (5.57)	33.6 (27.7)	1.55 (1.27)	2.62 (3.95)	17.1 (31.1)
S-1170	7.92	0.97	1.23	3.40	2.32	6.84	1.59	2.43	15.0	1.69	6.84	40.5	2.01	2.55	12.8
S-1670	7.81 (6.11)	0.90 (1.03)	1.16 (1.68)	3.65 (3.10)	1.86 (2.19)	5.11 (7.06)	2.13 (2.03)	3.40 (4.24)	16.2 (21.0)	2.11 (1.58)	7.49 (5.96)	35.5 (34.7)	1.70 (1.38)	4.38 (3.74)	25.9 (27.1)

$D \times 10^9$; diffusion coefficient ($\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$),

$P \times 10^4$; permeability coefficient ($\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} / \text{mmHg}$),

$S \times 10^{-4}$; solubility coefficient ($\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3} / \text{mmHg}$),

1) acetylated S-170 Sugar Ester,

Numbers in parentheses show the sorptions for antistatic LDPE films aged for 6 months.

着が帯電防止フィルムに対して促進されたのは、オクタノールを除く他の4種類の揮発性成分のSP値が7.5~9.0であるのに対して、オクタノールのSP値は10.3と最も高い凝集エネルギーを有していた(第6章参照、P.186)ことから明らかかなように、混入したシュガーエステル中のOH基の存在によるフィルムとの親和性の増大に起因したものであると考えられる。

次に、各種帯電防止フィルム(エージング0日目)に対する揮発性成分の収着を検討したところ、いずれの帯電防止フィルムにおいてもオクタノールを除く全ての揮発性成分で収着抑制効果が発現した。最大収着抑制率はオクタン、エチルヘキサノエートで37%(S-570混入フィルム)、オクタノールで49%(S-270混入フィルム)、リモネンで51%(S-1170混入フィルム)であった。しかしながら、収着抑制効果の発現と混入したシュガーエステルのH.L.B.値間に比例関係は認められなかった。従って、帯電防止フィルムにおける収着抑制効果の発現は以下のように考えられる。①無極性ポリマーであるPEにシュガーエステルを練り込むことにより表面極性が付与され、この結果低極性化合物との親和性が低下して収着が抑制される。これは、S-170シュガーエステルのOH基をアセチル化し極性を低下させたS-170AC混入フィルムでは収着抑制効果がほとんど認められなかったことから、一部正しいと考えられる。しかしながら、本抑制効果の発現がシュガーエステル混入による表面極性の増大のみに依存するならば、最もH.L.B.値の大きいS-1670混入フィルムで最大の

収着抑制効果を得られるはずであるが、実際にはS-170ACとほぼ同程度の抑制効果であったことから、次のことが推察される。②本収着抑制効果の発現は表面極性の増大だけでなく、PEフィルムとシュガーエステル分子との相溶性にも関与している¹⁴⁷⁾。すなわち、フィルムとの相溶性に優れたシュガーエステル分子は表面へ滲出することなく収着バリアー層を形成するのに対して、相溶性に劣るシュガーエステル分子(S-1670等)ではフィルム表面への滲出によって分子同士が会合するためその効果が十分に発揮されないものと考えられる。なお、揮発性成分により最大の収着抑制効果を示す帯電防止フィルムが異なったのは②の推察によるものであると考えられる。また、6ヵ月間エージングした帯電防止LDPEフィルムへの各種揮発性成分の収着は、HDPEフィルムの場合と同様にいずれの化合物に対してもエージングによって促進される傾向が認められた。

そこで、ESCA測定によって表面シュガーエステル濃度を測定し、帯電防止フィルムの表面状態を詳細に解析した。Fig.7-2は成形直後の1.0wt%シュガーエステル混入HDPEフィルムのESCAスペクトル及び C_{1s} について波形解析を行った結果を示したものである。得られたスペクトルには新たに O_{1s} ピーク、C-OH(286.5eV)及びC-O(286.8eV)のピークが認められたことから、PEフィルム表面にはある程度のシュガーエステルが確かに存在していることが明らかとなった。

次に、成形直後及び成形後6ヵ月経過した帯電防止フ

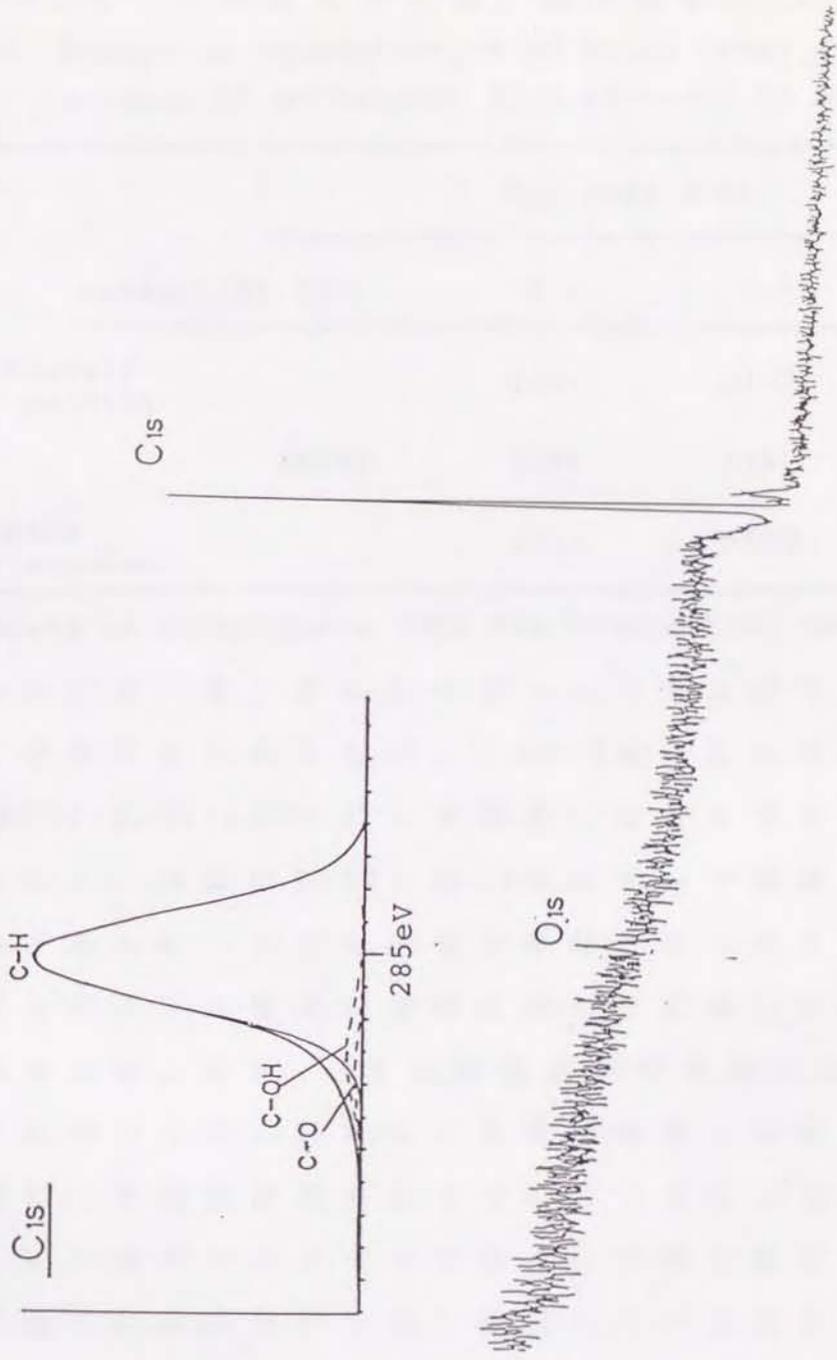


Fig.7-2 ESCA spectrum of antistatic PE film containing Sugar Ester

フィルムに存在するシュガーエステルの濃度を O_{1s} ピーク面積を基準として算出した。Table 7-3に各フィルムの O_{1s} ピーク面積を示した。成形直後の1.0wt%混入

Table 7-3 Change in concentration of Sugar Ester at the surface of antistatic film obtained by ESCA

	O_{1s} peak area			
	content (%) 100	0.1	0.5	1.0
immediately after molding		1334	2499	3337
	18988	(19)	(95)	(190)
6 months after molding		3164	5400	7741

Numbers in parentheses show the theoretical peak area.

フィルムにおいて、仮にシュガーエステルがフィルムに均一に分布しているならば、1.0wt%練り込んでいることから $18998 \times 0.01 = 190$ のピーク面積となるはずである。しかしながら、実際は3337と約18倍のピーク面積を示し、他のフィルムについても同様の挙動となったことから、シュガーエステル分子が表面にかなり局在していることが示唆された。また、6カ月経過後の帯電防止フィルムはいずれのフィルムにおいても成形直後と比較して約2倍程度ピーク面積が増大していたことから、日数の経過とともにシュガーエステルが徐々に表面に移行し、フィルム表面での局在化がさらに進行していることが明らかとなった。なお、エージング日数の経過とともに帯電防止フィルムの香り成分に対する収着抑制効果が低下した

のは、シュガーエステル分子の自己拡散によるフィルム表面移行し、表面密度が増大したにも拘らず、エージングに伴うシュガーエステル分子同士のフィルム表面での凝集もしくは滲出による収着バリアー層の崩壊に起因するものであると現在のところ考えている。

今後、これらの知見をもとにPEフィルム表面へ極性モノマーのUVグラフト化を行うことにより、極性基の分布を固定した収着抑制効果の高い内面材フィルムの開発が可能となるものと思われる。

第 4 節 小 括

内面材フィルムとしての性質をある程度保持し、なおかつ香氣成分を収着し難い内面材フィルムの開発を目的として、本章ではこれまでの知見をもとに無極性ポリマー表面への極性基の導入を試みた。まず、PE樹脂に対して最大1.0wt%のシュガーエステルを練り込み、表面に導電層を形成させた帯電防止フィルムに対する香氣成分の収着挙動を気相系で検討し、以下のことを明らかにした。

① 成形直後では帯電防止フィルムへの収着量はシュガーエステル混入濃度の増加とともに顕著に減少し、かなりの収着抑制効果が発現することが明らかとなった。特に1.0wt%混入HDPEフィルムでは未混入フィルムに比べ約70%収着が抑制された。それに対して成形後6ヵ月を経過したフィルムで再検討したところ、溶解度係数は全く逆の傾向を示し、シュガーエステルの濃度の増加に伴い顕著

に収着が促進された。② S-570混入LDPEフィルム（エージング0日目）に対する各種揮発性成分の収着は、オクタン、エチルヘキサノエート、オクタナールで収着が抑制されたのに対し、オクタノールでは逆に促進され、未混入フィルムに対する収着減少率はオクタン、エチルヘキサノエートで37%、オクタナールで21%であった。すなわち、本帯電防止フィルムでは低極性化合物ほど収着が抑制されることが判明した。③ H.L.B.値の異なるシュガーエステルを練り込んだ各種帯電防止フィルムに対する揮発性成分の収着を検討したところ、いずれの混入フィルムにおいてもオクタノールを除く全ての揮発性成分で収着抑制効果が発現した。各揮発性成分の最大収着抑制率はオクタン、エチルヘキサノエートで37%(S-570混入フィルム)、オクタナールで49%(S-270混入フィルム)、リモネンで51%(S-1170混入フィルム)であった。しかしながら、収着抑制効果発現と混入したシュガーエステルのH.L.B.値間に比例関係は認められなかった。④ 以上のことから、帯電防止フィルムにおける収着抑制効果は表面極性の増大により発現すると考えられ、その効果発現はシュガーエステル分子とPEフィルムとの相溶性にかなり影響されると推察された。なお、エージング日数の経過とともに帯電防止フィルムの香気成分に対する収着抑制効果が低下したのは、シュガーエステル分子が自己拡散によってフィルム表面へ移行し、表面密度が増大したにも拘らず、エージングに伴うシュガーエステル分子同士のフィルム表面での凝集もしくは滲出によって収着バリエーション層が崩壊したためであると推察された。

21世紀初頭までの食生活の変化動向として、“健康性”と“おいしさ”が専門家の80%という圧倒的多数によって指摘されている¹⁴⁸⁾。おいしさ、すなわち食品の色・味・香り・感触の中で香りは最も深く情緒と結び付いており、今後その重要性は一層増すと予想される。さらに、食品に対する消費者ニーズの多様化に伴う食品の高品質・高級化の潮流は、単に内容食品の品質向上だけでなく、食品品質の維持を第一義とする食品包材も含めた総合的な価値判断を惹起するようになった。

従来、食品の保存・包装手段の旗手であった罐・瓶容器は内容物保護性・便宜性など卓越した機能を有しているにも拘らず、公害防止の名の下に種々の制約を受け、今では加工性・輸送性・経済性・ファッション性に優れたプラスチック包装容器が時代の趨勢となりつつある。従って、内容食品の高品質化を促すためのプラスチック包装容器の機能性の向上はまさに日進月歩の勢いである。このような状況下、内容物保護性の強化並びに食品のシェルフライフ延長を目的とした各種バリアー性樹脂(PVDC、EVOH、PAN等)の開発及びラミネート・共押出成形技術の進歩、普及には目を見張るものがある。しかしながら、これら樹脂の用途はラミネートフィルムの内部バリアー層への適用にとどまり、最内層シーラント材としては依然としてヒートシール性・加工性に優れた汎用樹脂であるポリオレフィン系樹脂が独占的に用いられている。この

最内層シーラント、すなわち容器内面フィルムは食品と直接に、しかも長期間に渡って接触することから、内容食品の品質変化に様々な影響を及ぼす。これら影響の中でポリオレフィン系フィルムに対し最も注目すべきは、香氣成分のフィルムへの溶解(収着)の現象である。

一般に、食品の香りは特定のにおい成分によってもたらされるのではなく、その食品に含まれる多種類のにおい成分の微妙なバランス(量比)が正常に保たれることにより、はじめて発現される。従って、内面材フィルムへの香氣成分の収着はそのバランスを崩し、食品香氣の変質、すなわち劣化を惹き起こす。このため、香氣成分の包材への収着は高品質食品の提供に関して大きな障害となっているにも拘らず、収着挙動の定量的解析の困難さとも相俟って今日までほとんど研究されていなかった。

このような背景に鑑み、本研究では収着関連因子の定量的測定法を設定し、香氣成分とフィルムとの両面から収着挙動の動的掌握及び熱力学的解析を行うとともに、収着抑制—保香性に優れた—内面材フィルム開発に必要な要件をフィルムへの電子線照射及び極性基導入の両面から検討した。本研究論文の概要を各章ごとに要約すると以下のようである。

プラスチック包材に対する香氣成分収着関連因子 測定法の確立 (第2章)

プラスチックフィルムに対する香氣成分の収着挙動を

定量化しようとする試みは多くの研究者によってなされてきたが、いずれも実際食品と同様の条件下-すなわち低蒸気圧下-での測定が困難であり、被測定化合物の適用範囲及び感度に制約があることから、収着挙動の定量的解析は不可能であった。そこで、本章において香气成分の内面フィルムへの収着挙動を正確かつ簡易・迅速に解明することを目的として、また実際食品と同様の条件下で固体・液体食品に対しても広汎な適用が可能な測定装置を新たに考案した。本法により得られる微分透過曲線をもとに、収着関連因子、すなわちフィルム内での拡散、フィルムの透過、外界からフィルムへの溶解度係数が算出され、香气成分の収着挙動を動的に捉えることが可能となった。なお、本法は等圧法に基づく測定法であることから、両セルともほぼ大気圧であり、セルの接合部からの香气成分の漏れを最小限に抑えることができるばかりでなく、フィルムの支持も何等必要としなかった。また、一回の測定に要する時間も気相系、水溶液系ともに数分から数時間とかなり迅速であり、テルペン系化合物はもとより炭素数12の化合物まで測定可能であった。

各種ポリエチレンフィルムへの香气成分の 収着動態 (第3章)

第2章で考案した収着関連因子測定装置を用いて、密度のみが異なる4種類のポリエチレンフィルム(HDPE、MDPE、LLDPE、LDPE)に対する各種揮発性成分の収着挙動

を検討した。

まず、LDPEフィルムへの収着に及ぼす化合物の官能基の影響を検討したところ、固形食品での収着挙動と対応付けられる気相系での測定の結果、炭化水素類<エチルエステル類<アルデヒド類<アルコール類の順に溶解度係数が増加し、高極性化合物ほど収着が顕著であった。一方、液体食品に対応付けられる水溶液系では、気相系とは全く逆に低極性化合物ほど収着が促進された。従って、香氣成分の収着は、まず第一にフィルム外部(食品中)での香氣成分の化学ポテンシャルに、第二にフィルム中での化学ポテンシャル(親和性)に依存することが明らかとなった。また、収着は分子サイズの大きいものほど顕著であり、炭素数が2個増える毎に収着量は約10倍増加し、炭素数9あるいは10以上でフィルムと香氣成分との立体障害による収着の頭打ち傾向が認められた。LDPEフィルム内での拡散は、気相・水溶液相両系とも分子サイズの大きいものほど、また極性の高いものほど減少した。このことから、気相系における香氣成分の収着は高極性化合物ほど促進されるものの、収着平衡に達するまでに長時間を要するのに対し、水溶液系では低極性化合物ほど収着が促進され、短時間で収着平衡に達することが明らかとなった。なお、この収着挙動は熱力学的測定(拡散に必要な見掛けの活性化エネルギー、収着時のエンタルピー変化)の結果からも裏付けられた。また、香氣成分のPEフィルムへの収着は常にフィルムの密度に影響され、密度の高いものほど、すなわち結晶化度の高い

ものほど顕著に抑制された。

香気成分の収着に及ぼす外的因子の影響と 収着抑制因子の検索 (第4章)

液体食品中での香気成分の収着挙動を把握するには、溶液の性質も考慮に入れる必要がある。すなわち、界面活性剤の種類とその濃度、香気成分濃度並びに溶液のpHの影響を詳細に検討した。

陰イオン性界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム(SDS)水溶液におけるエチルヘキサノエートのPEフィルムへの収着は、CMC以上(0.25wt%)のSDS濃度で顕著に抑制され、1.0wt%濃度では無添加時の約15%に減少した。なお、この抑制挙動はエチルヘキサノエートの水溶液からの揮発度測定結果とも良好に一致するものであった。これは、SDSミセルの可溶化力が強いこと、並びにフィルム表面に吸着し、配向したSDSモノマーとミセルの電気二重層の間に生じる静電的反発によるものであると考えられ、SDS-シュガーエステル混合ミセル下での結果からも裏付けられた。それに対して、非イオン性界面活性剤であるシュガーエステル及び食品用乳化剤の添加効果はほとんど認められず、非イオン性界面活性剤は収着に何等影響を及ぼさないことが判明した。

収着に及ぼす香気成分濃度の影響を検討したところ、拡散係数は香気成分の濃度の増加とともに有意に増加し、明らかな濃度依存性が認められたが、溶解度係数には全

く濃度依存性は認められなかった。従って、フィルムの単位体積当たりの香気成分の収着量は水溶液中の濃度に比例することが明らかとなった。また、香気成分のフィルムへの収着に関して、シュガーエステルのH.L.B.値 (Hydrophile-Lipophile Balance) 及び溶液のpHの影響は全く認められなかった。次に、包接化合物であるシクロデキストリン (CD) を用いて溶液中での香気成分の包接化を試みたところ、イソエリート (マルトシル α -CD) 並びに β -CDの添加はエチルヘキサノエートの収着を顕著に抑制し得ることが明らかとなり、最大約85%の減少となった。以上の結果より、イオン性界面活性剤及びシクロデキストリンの添加によってある程度フィルムへの収着を減し得ることが判明した。

保香性に優れた内面材フィルムの開発 (I)

— エチレン・酢酸ビニル共重合 (EVA) フィルム

に対する電子線照射 — (第5章)

食品包装用フィルムのシーラント材として独占的に使用されているポリオレフィン系フィルムは、香気成分を収着し易く、香気の劣化を惹起することから、保香性に優れたシーラント材の開発が鶴首されている。そこで、本章ではEVAフィルムに対して低線量の電子線照射を行い、香気成分の収着挙動の変化を明らかにするとともに、照射によるフィルム構造並びに物性の変化の解明を試みた。

電子線照射EVAフィルムへの収着はフィルムのエージ

ング日数の経過とともに徐々に減少したことから、電子線照射によって収着が抑制されることが初めて明らかとなった。また、この収着抑制挙動の発現はラジカルの減衰挙動と良好に一致するものであった。照射フィルムへのエチルヘキサノエートの収着は、気相・水溶液相両系とも酢酸ビニル含量の多いフィルムほど顕著に抑制された。さらに、収着抑制効果の発現に及ぼす化合物の官能基の影響を検討したところ、本効果の発現は内容食品の形態によって大きく異なることが明らかとなった。すなわち、水溶液系では低極性化合物ほど収着が抑制され、酢酸ビニル含量15.0wt%、照射量10Mradフィルムに対してエチルヘキサノエートで25%、オクタンで45%、リモネンで60%の収着抑制率となった。それに対して、気相系では水溶液系とは全く逆に高極性化合物ほど収着が抑制され、その収着抑制率はオクタン、エチルヘキサノエートで15%、オクタナール、オクタノールで45%、リモネンで50%であった。また、両系とも分子サイズが増大するほど顕著に収着が抑制され、炭素数が2個増す毎に収着量は約18%減少した。一方、香氣成分の拡散速度は照射フィルムで顕著に増加し、電子線を照射することにより収着平衡に達する期間が短縮されることが明らかとなった。

次に、電子線照射に伴うフィルム物性の変化を検討した。EVAフィルムのヒートシール強度は照射量の増大とともに顕著に減少したが、5.0wt%フィルムでは15Mrad以下、9.5wt%フィルムでは10Mrad以下、15.0wt%フィルムでは5Mrad以下の照射量でシーラントとして十分なシー

ル強度を有することが明らかとなった。また、照射によって、結晶化度、降伏強度、架橋度が低下したこと、並びに切断・架橋比がPEと比べてかなり高かったことから、EVAフィルムは切断優先型のポリマーであることが明らかとなり、その切断反応はエチレン鎖ユニットから成る結晶領域で起こっていると考えられた。一方、融点が低下したこと、及び破断強度が増加したことから、非結晶領域において架橋による三次元網目構造化が形成されていることが示唆された。そこで、ESR、Py-GC、IR及び加水分解処理によって架橋構造を解析した結果、電子線照射EVAフィルム内での架橋反応は、アセトキシメチル基に生じたメチレンラジカルと主鎖に生じたメチンラジカルとの間で起こっていると推定された。

以上の結果、EVAフィルムに対して低線量の電子線を照射することにより、香氣成分の収着をある程度抑制し得ることが明らかとなり、この収着抑制効果の発現は三次元架橋構造の形成による高分子鎖の緩やかな束縛に起因するものであると考えられた。

保香性に優れた内面材フィルムの開発(II)

—低密度ポリエチレン(LDPE)フィルムに対する電子線照射と収着抑制効果発現機構の解明— (第6章)

EVAフィルムと同様に内面材フィルムとして頻用されているLDPEフィルムに対して20Mradまでの低線量の電子

線照射を行い、収着挙動の検討と同時に、EVA及びLDPEフィルムにおける収着抑制効果の発現機構の解明を行った。まず、物性変化について検討を行ったところ、LDPEフィルムは照射によって結晶化度、降伏強度が低下したこと、自由体積の増大及び切断・架橋比が1.0以上であったことから、EVAフィルムと同じく切断優先型のポリマーと判断された。ヒートシール性を検討した結果、10Mradの照射で十分実用に供し得ることが明らかとなった。次に、気相及び水溶液相両系で照射LDPEフィルムに対する香氣成分の収着挙動を検討したところ、気相系では電子線を照射することにより全ての香氣成分の収着が減少し、特に高極性化合物ほど収着が抑制されることが判明した。また、拡散は照射フィルムで全て促進された。それに対して、水溶液系ではかなり特異的な挙動を示し、炭素数が8の化合物ではオクタン、エチルヘキサノエートで収着が抑制されたのに対し、オクタナール、オクタノールでは逆に促進された。また、拡散はオクタン、エチルヘキサノエートで促進され、オクタナール、オクタノールでは逆に抑制された。そこで、この特異的な挙動を解明するために溶解度パラメーター(SP値)を導入して検討したところ、照射による収着の増減はSP値8.59を境にして明らかに逆転し、SP値が8.59以下の炭化水素類及び炭素数7以上のメチル及びエチルエステル類に対してのみ収着抑制効果が発現した。従って、電子線照射フィルムにおける香氣成分の収着の抑制は、架橋による高分子鎖の束縛を逡減させるほどの凝集エネルギーを持たないSP値

の低い化合物に対してのみ発現するものと考えられた。同様に、拡散に対してもSP値を適用したところ、SP値8.72を境として明らかな逆転現象が認められ、SP値8.72以下の化合物では拡散は全て促進された。これは、SP値の低い化合物は非極性フィルムであるLDPE内でモノマーとして拡散するのに対し、SP値の高い化合物はフィルム内で会合体を形成して拡散するためであると推察された。また、電子線を照射したEVAフィルムに対しても同様にSP値に基づいて解析を行ったところ、SP値8.93で収着の逆転現象が認められ、SP値8.93以下の化合物に対してのみ収着が抑制された。拡散についても、SP値8.93以下の化合物に対してのみ促進された。そこで、本収着抑制効果の発現機構をフィルムと香氣成分両者のSP値に基づき検討した結果、EVA及びLDPEフィルムともにフィルムのSP値に対する香氣成分のSP値の比が1.09以下の場合にのみ収着が抑制されることが判明した。すなわち、電子線照射によるEVA及びLDPEフィルムでの香氣成分に対する収着の抑制は、フィルムと香氣成分両者の有する凝集エネルギーの相互作用力に基づいて発現していることが初めて明らかとなった。

保香性に優れた内面材フィルムの開発(Ⅲ)

— LDPEフィルムへの極性基の導入 — (第7章)

内面材フィルムとしての性質をある程度保持し、なおかつ香氣成分を収着し難い内面材フィルムの開発を目的

として、本章ではこれまでの知見をもとに無極性ポリマー表面への極性基の導入を試みた。すなわち、PE樹脂に対してシュガーエステルを練り込み、表面に導電層を形成させた帯電防止フィルムに対する香気成分の収着挙動を気相系で検討した。この結果、成形直後では帯電防止フィルムへの収着量はシュガーエステル含量の増加とともに顕著に減少し、かなりの収着抑制効果が発現することが明らかとなった。特に、1.0wt%混入PEフィルムでは未混入フィルムに比べ約70%エチルヘキサノエートの収着が抑制された。また、本帯電防止フィルムでは低極性化合物ほど収着が抑制されることが判明した。それに対して成形後6ヵ月を経過したフィルムで再度検討を行ったところ、溶解度係数は全く逆の挙動を示し、シュガーエステルの濃度の増加に伴い顕著に収着が促進された。さらに、H.L.B.値の異なるシュガーエステルを練り込んだ各種帯電防止フィルム（エージング0日目）に対する揮発性成分の収着を検討したところ、いずれの混入フィルムにおいてもオクタノールを除く全ての揮発性成分で収着抑制効果が発現した。しかしながら、収着抑制効果の発現と混入したシュガーエステルのH.L.B.値間に比例関係は認められなかった。以上のことから、帯電防止フィルムにおける収着抑制効果は、表面極性の増大により発現すると考えられ、その効果発現はシュガーエステル分子とPEフィルムとの相溶性にかなり影響されると推察された。なお、エージング日数の経過とともに帯電防止フィルムの収着抑制効果が低下したのは、シュガーエス

テル分子が自己拡散によってフィルム表面へ移行し、表面密度が増大したにも拘らず、エージングに伴うシュガーエステル分子同士のフィルム表面での凝集もしくは滲出によって収着バリアー層が崩壊したためであると推察された。今後、これらの知見をもとにPEフィルム表面へ極性モノマーのUVグラフト化を行うことにより、極性基の分布を固定した収着抑制効果の高い内面材フィルムの開発が可能となるものと考察される。

本研究では、香気成分の食品容器内面材フィルムへの収着挙動を解析するとともにその抑制機作についても物理化学的に検討を加え、収着抑制フィルムの開発に具体的な指針を与えた。すなわち、香気成分の収着を抑制するには、緩やかな三次元架橋構造もしくは凝集力の高い極性基の導入、さらにはガラス転移温度を上昇させることなく高分子鎖を束縛することが必須となる。本研究によって得られたこれら諸知見をもとに新規内面材が開発されることを期待する。

後 記

終に臨み、御懇切なる御指導と御高関の労をとられた九州大学 箴島 豊教授に対し衷心より謝意を表します。

また、本研究にあたり終始御懇篤な御指導を賜った九州大学 下田満哉助教授に深甚なる感謝の意を表します。

また、本研究にあたり多大なる御鞭撻を下さいました松本 清教授、受田浩之助手、中島正利教務員をはじめ食品分析学教室の教室員の方々に感謝の意を表します。

また、試料を提供し、研究に御協力下さいました昭和電工株式会社大分研究所、大日本インキ化学工業株式会社東京工場の方々に深甚なる謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 伊藤賀夫：食品包装事典，解説編（産業調査会）
1987，P.15.
- 2) 吉井詢二：食品と科学，8，89(1986).
- 3) 高分子学会編：高分子科学の基礎（東京化学同人）
1985，P.17.
- 4) 包装産業懇話会：包装技術，27(6)，57(1989).
- 5) 角田裕孝：食品工業，33(5)，33(1990).
- 6) 浅田精利：包装技術，21(7)，523(1983).
- 7) 小山正泰：包装技術，28(5)，550(1990).
- 8) J. H. Hotchkiss, "Food and Packaging Interaction"
ACS, Washington(1988), P. 8; P. S. Taoukis,
A. EI Meskine and T. P. Labuza, *ibid.*, P. 243.
- 9) 山添修志：食品工業，30(11)，45(1987).
- 10) 吉井詢二：食品と科学，9，93(1990).
- 11) 葛良忠彦・平和夫：新しい包装材料（共立出版）
1988，P.10.
- 12) H. C. Hollifield, R. C. Synder, T. P. McNeal and
T. Fazio, "Food and Packaging Interaction", ACS,
Washington(1988), P. 136; C. V. Breder, *ibid.*,
P. 159.
- 13) C. G. Vom Bruck, W. D. Bieber and K. Figge, "Food
Packaging and Preservation - Theory and
Practice", Elsevier Applied Science,
London(1986), P. 39.

- 14) 茂木幸夫：包装技術，24(3)，228(1986)。
- 15) C. H. Mannheim and M. Havkin: *J. Food Proc. and Preserv.*, 5, 1(1981)。
- 16) von K. Becker, J. Koszinowski and O. Piringer: *Dtsh. Lebensm. Rundsch.*, 79, 257(1983)。
- 17) O. Y. Kwapong and J. H. Hotchkiss: *J. Food Sci.*, 52, 761(1987)。
- 18) M. A. Gianturco, R. E. Biggers and B. H. Ridling: *J. Agric. Food Chem.*, 22, 758(1974)。
- 19) 箴島 豊：ぶんせき，10，815(1989)。
- 20) Ann L. Hriciga and D. J. Stadelman, "Food Packaging and Preservation - Theory and Practice", Elsevier Applied Science, London(1986), P. 59.
- 21) 下田満哉・二反田貴浩・門田直明・太田英明・末綱邦男・箴島 豊：日食工誌，31，697(1984)。
- 22) 池上 徹・下田満哉・小山正泰・箴島 豊：日食工誌，34，267(1987)。
- 23) 池上 徹・下田満哉・箴島 豊：日食工誌，35，457(1988)。
- 24) 横山理雄：食品工業，33(5)，20(1990)。
- 25) 古閑 進：食品と科学，2，110(1989)。
- 26) 永山隆一：食品工業，32(9)，1(1989)。
- 27) 仲川 勤：膜のはたらき(共立出版)1985，P. 27。
- 28) 里見弘二・西野 甫：包装技術，27(7)，848(1989)。
- 29) R. J. Pace and A. Datyner: *J. Polym. Sci. Polym.*

- Phys. Ed.*, 18, 1103 (1980).
- 30) E. A. Tavvs, J. Santalucia, R. S. Robinson and D. R. Carroll, *J. Chromatography*, 438, 281 (1988).
- 31) 日本包装技術協会：包装技術，21(8)，618 (1983)。
- 32) 木下健児・木村伊佐保： *The Yanaco news*, 68, 1 (1986)。
- 33) C. N. Blakesley: *J. Food Technol.*, 9, 285 (1974)。
- 34) P. A. Pasternak, J. F. Schimschmer and J. Heller: *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 8, 467 (1970)。
- 35) 日本化学会編：新実験化学講座，高分子化学 [2] (丸善) 1978, P. 1006。
- 36) R. R. Chao and S. H. Rizvi, "Food and Packaging Interaction", ACS, Washington (1988), P. 217。
- 37) G. S. Hartley and J. Crank: *Trans. Faraday Soc.*, 45, 801 (1949)。
- 38) 渡辺 涉・小林 晃・竹村邦夫：日食工誌 10, 4 (1963)。
- 39) 細井 勉・高橋 亨：包装技術，24(12)，1172 (1986)
- 40) G. Erickson: *Packaging* Aug. 97 (1988)。
- 41) 近藤 保・鈴木四郎：コロイドと界面の科学 (三共出版) 1983, P. 43。
- 42) P. L. Bolden, J. C. Hoskins and A. D. King, Jr: *J. Colloid Interface Sci.*, 91, 454 (1983)。
- 43) M. A. McRae and W. F. Maddams: *Macromol. Chem.*, 177, 449 (1976)。
- 44) T. Usami and S. Takayama: *Polymer J.*, 16, 731

- (1984).
- 45) G. R. Ray, P. E. Johnson and J. R. Knox: *Macromolecules*, 10, 773 (1977).
 - 46) 西岡篤夫・向井康雄・大内宗城・今成 司: 分化, 29, 774 (1980).
 - 47) W. R. A. Moore and W. Millus: *Br. Poly. J.*, 1, 81 (1968).
 - 48) J. A. Cote and M. Shida: *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 9, 421 (1971).
 - 49) G. L. Slonismskii, A. Askadskii and A. I. Kitaigorodskii: *Vysokomol. soyed.*, A12, 494 (1970).
 - 50) J. T. Edward: *J. Chem. Educ.*, 47, 261 (1970).
 - 51) N. Kusumoto, S. Sano, N. Zaitzu and Y. Motozato: *Polymer*, 17, 448 (1976).
 - 52) A. T. Bullock, G. G. Cameron and I. S. Miles: *Polymer*, 23, 1536 (1982).
 - 53) J. Bartos and Z. Hlouskova: *Colloid Polym. Sci.*, 266, 624 (1988).
 - 54) P. Manaresi and V. Giannella: *J. Appl. Polym. Sci.*, 4, 251 (1960).
 - 55) F. W. Billmeyer, Jr, "Textbook of Polymer Science" Third Ed., John Wiley & Sons, New York (1984), P. 312.
 - 56) M. Shimoda, T. Ikegami and Y. Osajima: *J. Sci. Food Agric.*, 42, 157 (1988).

- 57) M. Saleem, A. F. A. Asfour, D. De Kee and B. Harrison: *J. Appl. Polym. Sci.*, 37, 617 (1989).
- 58) A. F. A. Asfour, M. Saleem, D. De Kee and B. Harrison: *J. Appl. Polym. Sci.*, 38, 1503 (1990).
- 59) F. De Candia, V. Vittoria, G. Rizzo and G. Titomanlio: *J. Macromol. Sci., Phys.*, B25(3), 365 (1986).
- 60) J. B. Smith, G. R. Davies, G. Capaccio and I. M. Ward : *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 13, 2231 (1975).
- 61) 高山 森・宇佐見隆生・後藤幸孝：化学の領域、増刊140号（赤外・ラマン振動Ⅱ）（南江堂）1983, P. 73.
- 62) H. C. Ng, W. P. Leung and C. L. Choy: *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 23, 937 (1985).
- 63) A. Peterlin and F. L. McCrackin: *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 19, 1003 (1985).
- 64) L. G. F. Stuk: *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 28, 127 (1990).
- 65) 福田義夫：食品と開発, 24, 50 (1989).
- 66) 山口文衛：食品と科学, 5, 110 (1982).
- 67) 小田恒郎・小暮靖夫・原 構三・高久 肇・奥 重機：フードケミカル 7, 2 (1987).
- 68) D. French, M. L. Levine, J. H. Pazur and E. Norberg: *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 353 (1949).
- 69) K. Hayase and S. Hayano: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 50, 83 (1977).

- 70) S. Muto, K. Deguchi, K. Kobayashi, E. Kaneko and K. Meguro: *J. Colloid Interface Sci.*, 33, 475 (1970)
- 71) K. Deguchi and K. Meguro: *J. Colloid Interface Sci.*, 38, 596 (1972)
- 72) C. Samsonoff, J. Daily, R. Almog and D. S. Berns: *J. Colloid Interface Sci.*, 109, 325 (1986)
- 73) M.ゴードン: 高分子概論 (培風館) 1970, P.153.
- 74) W. R. Brown, R. B. Jenkis and G. S. Park: *J. Polym. Sci. Symposium No. 41, 45 (1973).*
- 75) S. S. Kulkarni and S. A. Stern: *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 21, 441 (1983).
- 76) 北原文雄・古沢邦夫: 分散・乳化系の化学 (工学図書) 1979, P. 60.
- 77) W. Prapaitrakul, A. Shwikhat and A. D. King: *J. Colloid Interface Sci.*, 115, 443 (1987).
- 78) A. K. Jain and R. P. B. Singh: *J. Colloid Interface Sci.*, 81, 536 (1981).
- 79) 北原文雄・玉井康勝・早野茂夫・原 一郎: 界面活性剤 (講談社) 1981, P. 19.
- 80) M. Abe, N. Tubaki and K. Ogino: *Colloid Polym. Sci.*, 262, 584 (1984).
- 81) M. Abe, N. Tubaki and K. Ogino: *J. Colloid Interface Sci.*, 107, 503 (1985).
- 82) K. Ogino, N. Tubaki and M. Abe: *J. Colloid Interface Sci.*, 107, 509 (1985).

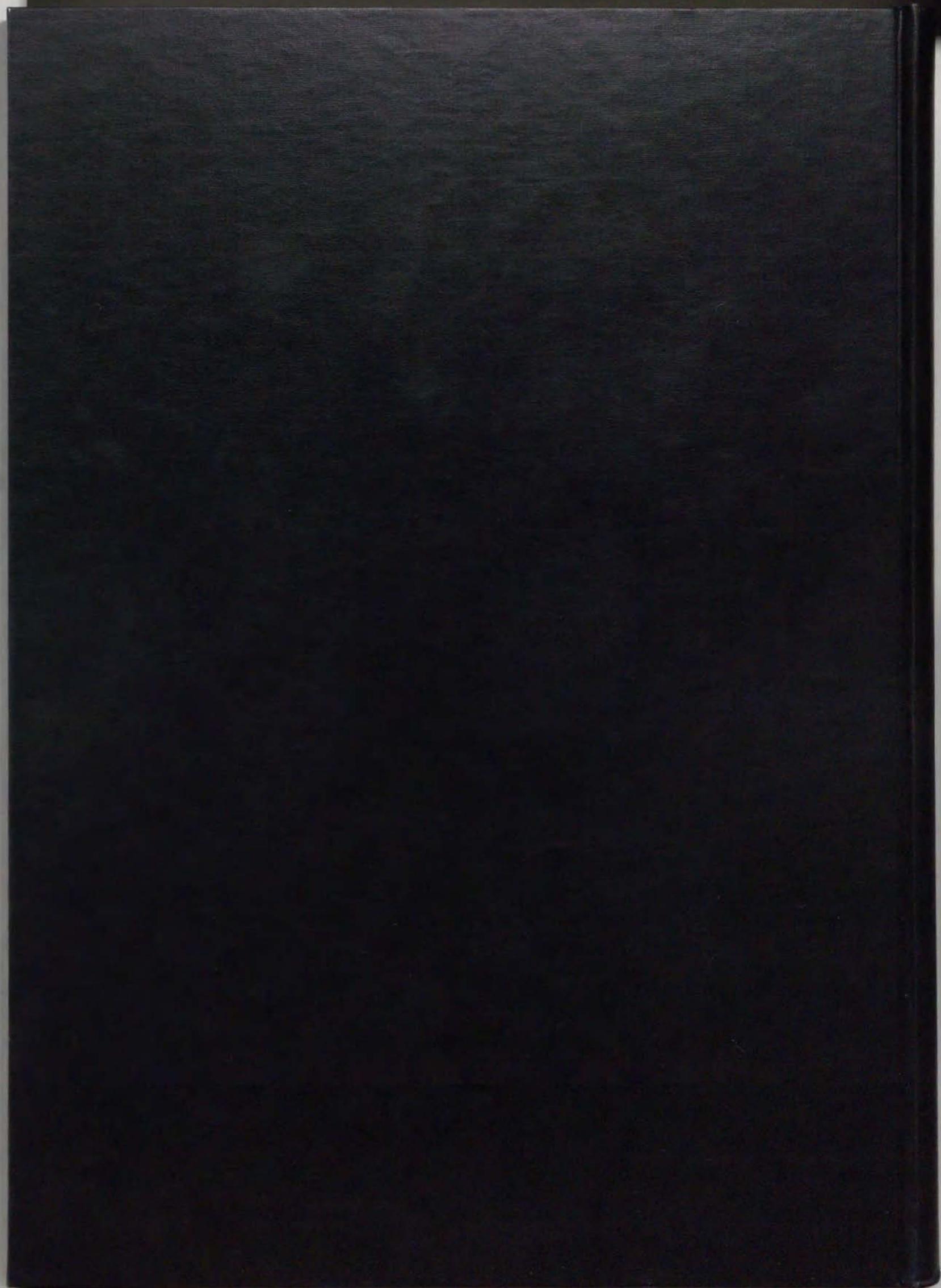
- 83) 伊藤 清・蓮尾徹夫・宮野信之：醸協，83，201
(1988).
- 84) 衣笠 仁・竹尾忠一：農化，63，29(1989).
- 85) P. S. Holden, G. A. J. Orchard and I. M. Ward:
J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 23, 709(1985).
- 86) C. L. Kiplinger, D. F. Persico, R. J. Lagow and
D. R. Paul: *J. Appl. Polym. Sci.*, 31, 2617(1985).
- 87) 清水 明：包装技術，28(3)，284(1990).
- 88) 本石靖夫：ジャパンフードサイエンス，29(9)，65
(1990).
- 89) 厚生省通知環食第160号 昭和54年
- 90) P. G. Klein, D. W. Woods and I. M. Ward: *J. Polym.*
Sci. Polym. Phys. Ed., 25, 1359(1987).
- 91) D. Malcolm: *J. Polym. Sci., Part C*, 18, 57(1967).
- 92) Charlesby: *Proc. Roy. Soc., A*, 215, 187(1952).
- 93) 坂本良憲：電子線加工（高分子刊行会）1989, P. 5.
; P. 63.
- 94) 玉井紀行：食品工業，3，28(1989).
- 95) E. J. Lawton, J. S. Balwit and R. S. Powell: *J. Chem.*
Phys., 32, 395(1960).
- 96) T. Seguchi and N. Tamura: *J. Phys. Chem.*, 77, 40
(1973).
- 97) 大槻哲夫：フリーラジカル化学の基礎（丸善）
1981, P. 27.
- 98) V. L. Maksimov, T. G. Agnivitseva, S. Ya. Khaikin
and M. D. Pukshanskii: *Vysokomol. soyed.*, A28, 106

- (1986).
- 99) C. A. Kumins: *J. Polym. Sci., Part C*, 10, 1 (1965).
- 100) R. W. Macdonald and R. Y. M. Huang: *J. Appl. Polym. Sci.*, 26, 2239 (1981).
- 101) Patel and H. H. Keller: *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 13, 303 (1975).
- 102) A. Charlesby and S. H. Pinner: *Proc. Roy. Soc., A*, 249, 367 (1959).
- 103) M. Narkis, I. Raiter, S. Shkolnik, A. Siegmann and P. Eyerer: *J. Macromol. Sci. Phys.*, B26(1), 37 (1987).
- 104) J. P. Luongo: *Polymer Letters*, 1, 141 (1963).
- 105) C. W. Wilson and G. E. Pake: *J. Polym. Sci.*, 10, 503 (1953).
- 106) M. Dole: *J. Polym. Sci., Part C*, 18, 57 (1967).
- 107) C. Birkinshaw, M. Buggy, S. Daly and M. O'Neill: *J. Appl. Polym. Sci.*, 38, 1967 (1989).
- 108) SK. Bhateja, E. H. Andrews and S. M. Yarbrough: *Polymer J.*, 21, 739 (1989).
- 109) K. G. Elyashevich, V. G. Baranou and S. Ya. Frenkel : *J. Macromol. Sci. Phys.*, 13, 255 (1977).
- 110) M. Sumita, K. Miyasaka and K. Ishikawa: *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 15, 837 (1977).
- 111) E. H. Andrews: *Pure Appl. Chem.*, 31, 91 (1972).
- 112) W. Oraby and W. K. Walsh: *J. Appl. Polym. Sci.*, 23, 3227 (1979).

- 113) P. J. Flory and J. Rehner: *J. Chem. Phys.*, 11, 512
(1943).
- 114) G. Ungar: *J. Mater. Sci.*, 16, 2635 (1981).
- 115) A. Keller and G. Unger: *Radiat. Phys. Chem.*, 22,
155 (1983).
- 116) A. G. Kiselev, M. A. Mokulsky and Yu. S. Lazurkin:
Visokomol. soyedin., 2, 1678 (1960).
- 117) 石津和彦: 実用 ESR 入門 (講談社) 1986, P. 114.
- 118) 栗田雄喜生: 電子スピン共鳴入門 (講談社) 1978,
P. 41.
- 119) 吉田令子・渡辺悠二・佐藤憲一・風間成孔:
分化, 36, 862 (1987).
- 120) 伊藤公正: プラスチックデータハンドブック (工
業調査会) 1980, P. 80.
- 121) A. R. French, J. V. Benham and T. J. Pullukat:
Appl. Spectroscopy, 28, 477 (1974).
- 122) S. H. Hamid and W. H. Prichard: *Polym. -Plast.*
Technol. Eng., 27(3), 303 (1988).
- 123) J. R. Roland and L. M. Richards: *J. Polym. Sci.*, 9,
61 (1953).
- 124) S. Nozakura, Y. Morishima and S. Murahashi: *J.*
Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 10, 2853 (1972).
- 125) 山添修志: 包装技術, 27(7), 839 (1989).
- 126) M. L. Williams, R. F. Landel and J. D. Ferry: *J.*
Am. Chem. Soc., 77, 3701 (1955).
- 127) 妹尾 学・荒井 健: 溶媒効果 (産業図書) 1970,

P. 70.

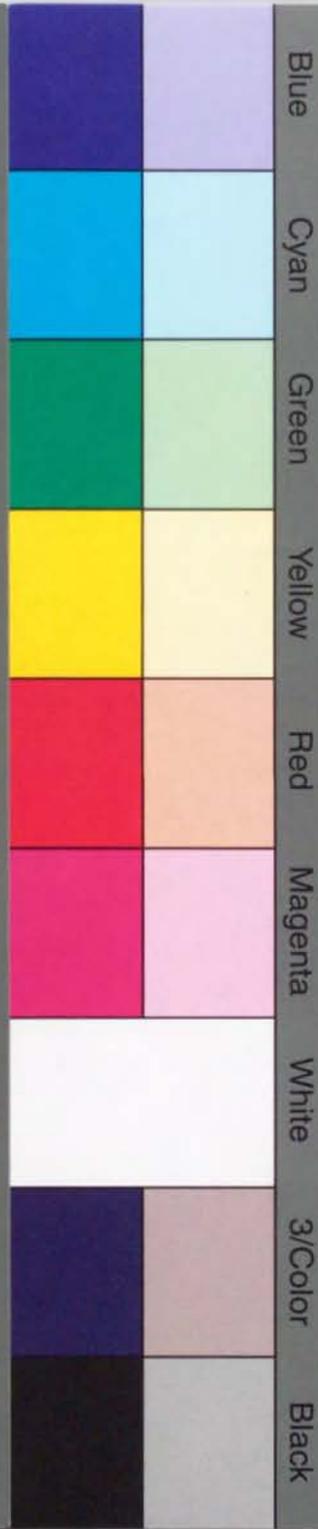
- 128) 向井淳二・金城徳幸：実学高分子（講談社サイエ
ンティフィック）1987，P.66.
- 129) P. A. Small: *J. Appl. Chem.*, 3, 71(1953).
- 130) J. Brandrup and E. H. Immergut, "Polymer Handbook
2nd Ed.", John&Wiley, New York(1975), P. IV -341.
- 131) A. Bottino, G. Capannelli, S. Munari and
A. Turturro: *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 26, 785
(1988).
- 132) T. Nose: *Polymer J.*, 3, 1(1972).
- 133) 辰巳正和・山口善輝・森脇史郎・宇佐見迅一・
山本清香：高分子論文集，45, 161(1988).
- 134) D. Mangaraj: *Makromol. Chem.*, 67, 29(1963).
- 135) 白山健三：高分子の characterization と物性（化
学同人）1970，P.131.
- 136) 高分子学会：放射線高分子化学（高分子工学講座）
1966，P.92.
- 137) O. Gal, D. Kostoski, D. Babic and V. T. Stannett:
Radiat. Phys. Chem., 28, 259(1987).
- 138) H. Kita, M. Muraoka, K. Tanaka and K. Okamoto:
Polymer J., 20, 485(1988).
- 139) 古川淳二：高分子物性（化学同人）1985，P.97.
- 140) 桑原宣彰・尾畑納子・陶智子：高分子論文集，
44, 15(1987).
- 141) T. A. Orofino, H. B. Hopfenberg and V. Stannett:



Inches 1 2 3 4 5 6 7 8
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak



Blue Cyan Green Yellow Red Magenta White 3/Color Black

Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19

