九州大学学術情報リポジトリ Kyushu University Institutional Repository

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) 一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11)、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、周知のとうりLDPEフ イルムはEVAフィルムと同様にガスバリヤー性に非常に 劣り、例えば02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125)。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

- 159 -

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)。

- 160 -

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40μm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。

- 161 -

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 イ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 I R スペクトルの 測定は積算回数 50回、分解能 2.0 cm⁻¹の条件で行った。また、 A T R 法 (全反射減光 I R 法)は、プリズム K R S - 5を使用し、積算回数 500回、分 解能 4.0 cm⁻¹で行った。

3. 自由体積分率 (f₀)

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ー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。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、

- 162 -

$f_{\alpha} = f_{\kappa} + \alpha \quad (T - T_{\kappa}) \quad \cdots \quad (22)$

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 $\alpha^{58}=4.8\times10^{-4}$ 、T_g⁵⁴⁾ =-75℃、f_g=0.025⁵⁸⁾とした。なお、fo(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。

 $f_0 = f_a (1 - \phi_a) \cdots (23)$

ここで、 *φ*。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。

 $f_{o} = [f_{\kappa} + \alpha (T - T_{\kappa})] (1 - \phi_{c}) \cdots (24)$

すなわち、ゆ。を求めることによりfo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⁾。

 $\delta = (C E D)^{1/2} \cdots (25)$

- 163 -

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)、② SP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/cm³)、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、Mangara j¹³⁴⁾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(る =7.0~11.9)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 $[1/V \ln(Q_{max}/Q)]^{1/2}$ (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。

164 -

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(po/go)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CH3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 (Mw/Mn)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

- 165 -

grade	r]	L33	L:	150	I	137	Ml	12	Ml	.34	LL	DPE
dose [Mrad]	0	20	0	20	0	20	0	20	0	20	0	20
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 (×10 ⁴)	3	L.67	1	. 83	1	.73	1	.99	1	.92	0	.913
Mw (×10")	14	4.3	16	.5	9	.79	11	.9	7	.51	4	.23
Mw/Mn	8	8.5	9	.0	5	.7	6	.0	3	.9	4	. 6
structure (1/100C) 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
po/go3)		1.17	1	.06		1.24	1	. 23	1		0	.91

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

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

1 6 6

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

3) p_0/q_0 indicates the scission to cross-linking ratio.

ち、最も分子量分布の大きい (Mw/Mn=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、 po/qo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、 po/qo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(χ 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(f₀)が増大したことからもLDPEフィルム

- 167 -

Dose (Mrad)	Хс (%)	™ (°C)	σy (kg/cm²)	σ _B (kg/cm²)	٤ (१)	Q ¹)	v ²)	f ₀ ×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

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

1)Q; degree of swelling,

1 6 8

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 L D P E 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。

- 169 -





1 7 0 -

		Heat	seal stren	igth(g)		
(Mrad)	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

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

-

I.

1 7

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 PB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(CH₄、 C₂H₆、C₃H₈)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、2polybutadiene)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 気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 対する香気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

- 172 -

					The second se						
Ll	33	L1	50	L1	37	M1	12	M1	34	LLD	PE
0	20	0	20	0	20	0	20	0	20	0	20
3.99	3.89	3.53	4.00	3.10	3.39	2.98	3.07	3.15	3.53	3.03	2.20
3.37	3.51	2.69	2.70	1.76	1.74	1.87	1.69	2.46	2.59	2.11	1.92
8.44	9.03	7.62	6.72	5.68	5.14	6.27	5.52	7.80	7.35	6.98	8.75
	L1 0 3.99 3.37 8.44	L133 0 20 3.99 3.89 3.37 3.51 8.44 9.03	L133 L1 0 20 0 3.99 3.89 3.53 3.37 3.51 2.69 8.44 9.03 7.62	L133 L150 0 20 0 20 3.99 3.89 3.53 4.00 3.37 3.51 2.69 2.70 8.44 9.03 7.62 6.72	L133 L150 L1 0 20 0 20 0 3.99 3.89 3.53 4.00 3.10 3.37 3.51 2.69 2.70 1.76 8.44 9.03 7.62 6.72 5.68	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	L133 L150 L137 M1 0 20 0 20 0 20 0 3.99 3.89 3.53 4.00 3.10 3.39 2.98 3.37 3.51 2.69 2.70 1.76 1.74 1.87 8.44 9.03 7.62 6.72 5.68 5.14 6.27	L133 L150 L137 M112 0 20 0 20 0 20 20 3.99 3.89 3.53 4.00 3.10 3.39 2.98 3.07 3.37 3.51 2.69 2.70 1.76 1.74 1.87 1.69 8.44 9.03 7.62 6.72 5.68 5.14 6.27 5.52	L133 L150 L137 M112 M1 0 20 0 20 0 20 0 0 20 0 3.99 3.89 3.53 4.00 3.10 3.39 2.98 3.07 3.15 3.37 3.51 2.69 2.70 1.76 1.74 1.87 1.69 2.46 8.44 9.03 7.62 6.72 5.68 5.14 6.27 5.52 7.80	L133 L150 L137 M112 M134 0 20 0 20 0 20 0 20 3.99 3.89 3.53 4.00 3.10 3.39 2.98 3.07 3.15 3.53 3.37 3.51 2.69 2.70 1.76 1.74 1.87 1.69 2.46 2.59 8.44 9.03 7.62 6.72 5.68 5.14 6.27 5.52 7.80 7.35	L133 L150 L137 M112 M134 LLE 0 20 0 20 0 20 0 20 0 20 0 3.99 3.89 3.53 4.00 3.10 3.39 2.98 3.07 3.15 3.53 3.03 3.37 3.51 2.69 2.70 1.76 1.74 1.87 1.69 2.46 2.59 2.11 8.44 9.03 7.62 6.72 5.68 5.14 6.27 5.52 7.80 7.35 6.98

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

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

1 7 3

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

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

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、ペネトラント 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 ント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。ペネトラント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

- 174 -

	octa	ane	ethyl hexai	noate	octa	nal	octa	nol	d-lim	onene
dose [Mrad]	0	20	0	20	0	20	0	20	0	20
D×10 ⁹	3.35	3.59	3.56	4.00	1.96	2.39	1.75	1.89	1.54	1.6
P×104	0.61	0.60	2.69	2.70	3.98	3.88	4.86	4.30	3.96	3.4
S×10-4	1.82	1.68	7.62	6.74	20.30	16.24	27.80	22.75	26.00	21.7

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

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

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

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

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 香気成分の収着を有意に逓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、エチルへキサノエート、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

- 176 -

oct	ane ²⁾	ethyl hexa	noate ¹⁾	octa	nal ¹⁾	octa	nol ¹⁾	d-lim	onene ²⁾
0	20	0	20	0	20	0	20	0	20
10.4	13.1	11.3	13.1	6.07	5.15	5.16	4.62	5.80	6.05
2.52	2.49	5.75	5.97	1.74	1.60	0.91	1.02	1.62	1.51
24.2	19.0	50.9	45.6	28.7	31.1	17.7	22.1	27.9	24.9
	oct 0 10.4 2.52 24.2	octane ²⁾ 0 20 10.4 13.1 2.52 2.49 24.2 19.0	octane ²) ethyl hexa 0 20 0 10.4 13.1 11.3 2.52 2.49 5.75 24.2 19.0 50.9	octane ²) ethyl hexanoate ¹) 0 20 0 20 10.4 13.1 11.3 13.1 2.52 2.49 5.75 5.97 24.2 19.0 50.9 45.6	$\begin{array}{c c} octane^{2} \\ \hline \\ 0 \\ 20 \\ \hline \\ 0 \\ \hline 0 \\ \hline \\ 0 \\ \hline 0$	$\begin{array}{c c} octane^{2} \\ \hline \\ 0 \\ 20 \\ \hline \\ 0 \\ 0 \\ 20 \\ \hline \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ $	$\begin{array}{c cccc} octane^{2} & \begin{array}{c} ethyl \\ hexanoate^{1} \end{pmatrix} & \begin{array}{c} octanal^{1} \end{pmatrix} & \begin{array}{c} octa \\ \end{array} & \begin{array}{c} octa \\ \end{array} & \begin{array}{c} \end{array} \\ 0 & 20 & 0 & 20 & 0 & 20 & 0 \end{array}$	$\begin{array}{c ccccc} octane^{2} & e^{thyl}_{hexanoate^{1}} & octanal^{1} & octanol^{1} \\ \hline 0 & 20 & 0 & 20 & 0 & 20 & 0 & 20 \\ \hline 10.4 & 13.1 & 11.3 & 13.1 & 6.07 & 5.15 & 5.16 & 4.62 \\ \hline 2.52 & 2.49 & 5.75 & 5.97 & 1.74 & 1.60 & 0.91 & 1.02 \\ \hline 24.2 & 19.0 & 50.9 & 45.6 & 28.7 & 31.1 & 17.7 & 22.1 \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{c ccccc} octane^{2} \\ \hline \\ 0 \\ 20 \\ \hline \\ 0 \\ \hline \hline \\ 0 \\ \hline \\ 0 \\ \hline \hline \\ 0 \\ \hline \\ 0 \\ \hline \\ 0 \\ \hline \hline \hline \hline$

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

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

D; diffusion coefficient [cm²·sec⁻¹],

7 7

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

- 178 -

	octa	ne²)	ethyl hexan	oate ¹⁾	octa	nal ¹⁾	octa	nol ¹⁾	d-lim	ionene ²
dose [Mrad]	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
AH [kcal/mol]	-10.08	-7.11	-9.92	-9.34	-6.31	-7.11	-4.75	-5.71	-8.38	-5.89

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

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

 ${\rm E}_{\rm D}\,;$ activation energy for diffusion,

 ${\tt E}_{\rm p};$ activation energy for permeability,

 ΔH ; enthalpy change in sorption.

7 9

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。グラフから明らかな 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に依存するな 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

- 180 -





Irradiation dose, OMrad(O); 20Mrad().

1

00

-

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トの拡散可 能領域が照射により有意に増大した。従って、拡散はペ ネトラント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 ント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

- 182 -





1-



Molar volume [m³/mol]x10°



Film: L150(OMrad),

volatile compound: hydrocarbons(\Box); ethyl esters(\bigcirc); aldehydes(\triangle); alcohols(\bigcirc).

- 184 -

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90~160 m³/molX10⁶) 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に依存するなら 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⁵⁷⁾はキシレン類のLDPEフィルム内での拡散挙動を検 討し、 0-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、こののー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 イズのみに依存するので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

- 1 8 5 -



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

ose: n-hydi	cocarbons;	0Mrad(□),20Mrad(■)
methy	l esters;	$OMrad(\nabla), 2OMrad(\mathbf{V})$
ethy	1 esters;	$OMrad(\Delta), 20Mrad(\Lambda)$
n-a	aldehydes;	OMrad((),20Mrad())
n-	-alcohols;	0Mrad((),20Mrad())
	ose: n-hydn methy ethy n-a n-a	<pre>ose: n-hydrocarbons; methyl esters; ethyl esters; n-aldehydes; n-alcohols;</pre>

- 186 -

. .

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 ト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「39)。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ト(マクロペネトラント)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トとしての揮 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

- 187 -





Irradiation	dose:	<i>n</i> -hydrocarbons;	0Mrad(), 20Mrad()
		methyl esters;	$OMrad(\nabla)$, 20Mrad(∇)
		ethyl esters;	$OMrad(\Delta), 20Mrad(\Delta)$
		n-aldehydes;	<pre>OMrad((),20Mrad())</pre>
		n-alcohols;	<pre>OMrad((), 20Mrad())</pre>

188 -

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、収着が香気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、香気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逓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、

1 8 9 -

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)

	d-limonene ¹)		my	rcene ¹)	cit	tral ²)
SP value	7	.36	7	.78	8	.95
Dose(Mrad)	0	20	0	20	0	20
D×109	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 $(cm^2 \cdot sec^{-1})$,

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。

190 -

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 イ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

- 191 -



Solubility parameter $\delta = [cal \cdot cm^{-3}]^{1/2}$

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; $0Mrad(\Delta):10Mrad(\Lambda)$, n-aldehydes; $0Mrad(O):10Mrad(\bullet)$.

> > - 192 -





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.

193 -
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 イルムで 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 を用い、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 (Qmax)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(Qmax/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

- 194 -



Fig.6-9 Changes in degree of swelling for 15.0wt% EVA film as a function of Solubility Parameter Value

Irradiation dose, OMrad(O); 10Mrad().

1 9 5 -



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

Irradiation dose, OMrad(O); 10Mrad(•).

- 196 -



δ [cal/cm³]^{1/2}

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

Irradiation dose, OMrad(O); 20Mrad().

- 197 -

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 イ ル ム で は SP値 7.90、 20Mrad 照 射 LDPEフ イ ル ム で は SP値 7.92と な り 、 EVAフ イ 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 イ ル ム を 比 較 す る と EVAフ イ ル ム の 方 が よ り 高 い SP値 を 有 し た 。 こ れ は 、 EVAフ イ 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_{P})の比(δ_{P}/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 $\delta_{P}/\delta_{P}=1.089$ 、LDPEフィルムでは $\delta_{P}/\delta_{P}=1.085$ 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($\delta_{P}/\delta_{P}=1.09$)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。

- 198 -

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 イ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 イルムにおける特異的な収着挙動発現機構を解明するた

- 199 -

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 マー鎖の束縛を逓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。 ⑧

- 200 -

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

202 -

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 イ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。

- 203 -

第 3 項 実験材料

1. 供試フィルム

本実験では、厚さ40μmの高密度ポリエチレン(HDPE、ρ =0.953 g/cm³)及び低密度ポリエチレン(LDPE、ρ =0.916 g/cm³) 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、1.0wt%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1.0wt%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リゼー ション

- 204 -

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MicroPDP11-73(DEC Co.Ltd.)を用い、結合エネルギーは高分子中の(-CH₂-)のC₁s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 渡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気成分の収着挙動 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気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気成分の収着に及ぼす界

- 205 -

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(H₂0,CO₂,O₂,N₂)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

206 -





Sorption behaviors of ethyl hexanoate into antistatic film containing Sugar Ester

Diffusion coeff.(cm²·sec⁻¹), immediately(O); 6 months after molding(•): Solubility coeff.(µg·cm⁻³/mmHg), immediately(Δ);

6 months after molding (\blacktriangle).

- 207 -

Sugar Ester	Water vapor permeability ¹)	Gas permeability ²)					
content(wt%)		CO2	02	N ₂			
0	4.9	2852	1351	479			
0.1	4.0						
0.5	4.3						
1.0	3.4	2350	1017	363			

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

 Water vapor permeability(g/40µm·m²·day); 37.8°C: 90RH%,
 Gas permeability(ml/40µm·m²·day bar); 23°C.

バリヤ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で 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

208

	0	ctane		et he	hyl xanoat	e	oc	tanal		o	ctanol		d-	limone	ne
	D	Р	S	D	Р	S	D	Р	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	0.84 (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	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	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	35.5	1,70 (1.38)	4.38 (3.74)	25.9

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

D×10⁹ ; diffusion coefficient(cm²·sec⁻¹),

P×10⁴ ; permeability coefficient(µg·cm⁻¹·sec⁻¹/mmHg),

S×10⁻⁴; solubility coefficient(µg·cm⁻³/mmHg),

1) acetylated S-170 Sugar Ester,

2 0 9

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-170 AC 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

- 210 -

収着抑制効果が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 となく収着バリヤ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 C1s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 01sピーク、 C-OH(286.5eV)及び C-O(286.8 eV)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

- 2 1 1 -



- 212 -

イルムの表面に存在するシュガーエステルの濃度を0₁s 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0₁s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

and the second second	0 _{1s} peak area						
content(%) 100	0 0.1	0.5	1.0				
immediately after molding	1334	2499	3337				
1898	88 (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%練り込んであること から18998×0.01≒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ヵ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 止フィルムの香気成分に対する収着抑制効果が低下した

- 213

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ヤ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 かつ香気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気成分の 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

- 214 -

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。③H.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 リヤー層が崩壊したためであると推察された。

- 215 -

第 8 章 総括

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ヤー性樹脂(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ヤー層 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

- 216 -

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、 香気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気成分の収着はそのバランスを崩し、食品香気の変質、すなわち劣化を惹き起こす。このため、香気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、香気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-保香性に優れた一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気成分収着関連因子 測定法の確立 (第 2 章)

プラスチックフィルムに対する香気成分の収着挙動を

- 2 1 7 -

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 蒸気圧下一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、本章において香気成分 の 内 面 フィ ル ム ヘ 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況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、香気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 らの香気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気成分の 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

- 218 -

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、香気成分の収着は、まず第一にフィルム外部(食品 中)での香気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気成分と 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、気相系における香気成分の収着は高 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 気成分の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

- 219 -

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気的反発によるものであると 考えられ、SDSー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

- 220 -

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 着を逓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

- 221 -

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、香気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

- 222 -

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、香気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

- 223 -

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 イ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気 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気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 おける香気成分の収着の抑制は、架橋による高分子鎖の 束縛を逓減させるほどの凝集エネルギーを持たないSP値

- 224 -

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気成分両者の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。

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、なおかつ香気成分を収着し難い内面材フィルムの開発を目的

- 225 -

として、本章ではこれまでの知見をもとに無極性ポリマ 一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 イ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

226 -

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ヤ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 筬島 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。

- 228 -

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.
- 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.

- 229 -
- 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) 筬島 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・筬島 豊:日食工誌,31,697(1984).
- 22) 池上 徹 · 下田満哉 · 小山正泰 · 筬島 豊:
 日食工誌,34,267(1987).
- 23) 池上 徹 · 下田満哉 · 筬島 豊:日食工誌, 3.5, 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.

- 230 -

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, <u>68</u>, 1 (1986).
- 33) C. N. Blakesley: J. Food Technol., 9, 285(1974).
- 34) P. A. Pasternak, J. F. Schimschemer 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.*, <u>177</u>, 449(1976).
- 44) T. Usami and S. Takayama: Polymer J., 16, 731

- 231 -

(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. Zaitsu 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).

- 232 -

100

- 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., <u>B25(3)</u>, 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, <u>50</u>, 83(1977).

- 233 -

- 70) S. Muto, K. Deguchi, K. Kobayashi, E. Kaneko and
 K. Meguro: J. Colloid Interface Sci., <u>33</u>, 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).

- 234 -

- 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., <u>77</u>, 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. Agnivtseva, S. Ya. Khaikin and M. D. Pukshanskii: Vysokomol. soyed., A28, 106

- 235 -

(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.*, <u>10</u>, 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).

- 236 -

- 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., <u>22</u>, 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: プラスチックテータハンドブック(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., <u>10</u>, 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,

- 237 -

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. W -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, <u>45</u>, 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:

- 238 -



