

食品缶詰用ラミネート鋼板の皮膜設計に関する研究

山中, 洋一郎

<https://hdl.handle.net/2324/2236202>

出版情報：九州大学, 2018, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）

氏 名 : 山中 洋一郎

論 文 名 : 食品缶詰用ラミネート鋼板の皮膜設計に関する研究

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

食品缶詰分野においては、これまでは塗装鋼板が使用されてきたが、塗装に含まれるビスフェノール A が環境ホルモンに該当するため、欧米では規制が厳格化しつつある。食品缶詰は、内容物の腐敗を防ぐため、高温かつ長時間のレトルト殺菌処理が必要でありまた賞味期限が長いことなどから、塗料中のビスフェノール A が内容物中に溶出する懸念が大きく、ラミネート化が求められている。また、海外市場では、食品缶詰が大量に消費されており、国内の飲料缶市場をはるかに上回る規模であり、ラミネート鋼板への切り替えによる環境面での改善効果は極めて高い。地球環境保全の観点から、食品缶詰用途に適するラミネート鋼板のニーズが顕在化しているが、食品缶詰用素材に求められる特性については未検討の部分が多い。そこで、本研究では、最適な食品缶詰用フィルムラミネート鋼板を開発するために、食品缶詰用素材に求められる主要特性について解析を行い、特性を改善するための支配因子を特定するとともに、フィルムラミネート鋼板の構造および表面物性との関係を明らかにした。

本論文は全7章から成る。第1章では、本研究の背景となる容器用フィルムラミネート鋼板の工業的価値について述べるとともに、容器用フィルムラミネート鋼板の製造技術として、ポリエステルフィルム及びラミネート方法に関する従来知見をまとめた。

第2章では、PET フィルムラミネート鋼板の加工性に及ぼす製缶工程における PET フィルムの結晶化挙動の影響について論じた。結晶性の異なる PET フィルムを鋼板にラミネートし、これをストレッチドロー成形して缶体を作製することで、製缶加工後の耐食性、耐衝撃性を評価するとともに、ラマン分光法を用いて、PET フィルムの結晶構造変化を解析した。その結果、製缶工程における熱処理によってフィルム厚み方向の全域で結晶化度が上昇し、缶高さ方向へ PET 結晶の (100) 面に強く配向した構造に変化することが分かった。結晶性が高い二軸延伸ホモ PET フィルムは、この配向構造変化が大きく、缶高さ方向に平行なフィルム割れが発生し、バリア性が大幅に低下した。結晶性の低い無延伸共重合 PET フィルムの適用により、缶高さ方向への結晶化度の上昇が抑制され、優れた加工後耐食性、耐衝撃性が得られることを示した。

第3章では、PET フィルムラミネート鋼板の意匠性に関して、レトルト殺菌処理のような湿熱処理が及ぼす影響について論じた。PET フィルムは、湿熱環境下に長時間保持されるとフィルム表面に結晶性の析出物（オリゴマー）が生成して外観が白濁する懸念がある。また、フィルム内に添加した着色顔料がフィルム表面に移動して色落ちしやすく、缶詰の外観を劣化させる。そこで、オリゴマー含有量が異なる PET フィルムおよび結晶性が異なる PET フィルムをラミネートした鋼板を用いて、湿熱処理下におけるオリゴマーの析出挙動を明らかにすることで、その析出を抑制可能な

PET フィルムラミネート鋼板の構成を示した。また、PET フィルム中に複数の着色剤を添加したフィルムラミネート鋼板を用いて、湿熱処理下における着色顔料の移動現象を明らかにして、優れた意匠性が得られるフィルム構成を示した。

第4章では、PET フィルムラミネート鋼板の内容物取り出し性に関して、ラミネート鋼板の表面自由エネルギーに着目して、取り出し性に及ぼす影響を論じた。表面自由エネルギーを広範囲に変化させたフィルムラミネート鋼板を作製して、内容物取り出し性を評価した結果、表面自由エネルギーが 44mJ/m^2 以上の高い領域および 23mJ/m^2 以下の低い領域において内容物が缶内面に付着せず、取り出し性が良好となることを示した。内容物（加工食肉）取り出し性は、水中におけるタンパク質と供試材との間の接着仕事で整理でき、水中での接着仕事小さい供試材ほど、取り出し性が良好になることを示した。また、優れた内容物取り出し性を有する脂肪酸アミド添加樹脂被覆 PET ラミネート鋼板の表面特性について検討を行い、表面樹脂層への脂肪酸アミド添加量を $15\text{wt}\%$ 以上にするにより、内容物がほとんど残留しない状態となり、安定した取り出し性が得られることを示した。さらに、ベース樹脂であるポリエステル樹脂を熱軟化させ、脂肪酸アミドの分散状態を変化させることにより、表面自由エネルギーを $15\text{mJ/m}^2 \sim 40\text{mJ/m}^2$ の範囲に制御できることを示した。

第5章では、PET フィルムラミネート鋼板のフィルム欠陥部の耐食性の向上を目的として、自己修復機能を付与することを検討した。導電性ポリマーの酸化力を活用した鉄の不動態皮膜形成によるアノード型防食機能について検討を行った結果、ポリピロールを添加した樹脂層を PET フィルムと鋼板の界面に形成することで、欠陥部の耐食性が改善されることを示した。また、腐食環境下での沈殿皮膜形成による防食機能について検討を行った結果、カルシウムイオン交換シリカが優れた欠陥部耐食性を発現することを示した。

第6章では、環境適合性に加え、加工性、意匠性、内容物取り出し性、耐食性をはじめとする食品缶詰の要求特性に適合する食品缶詰用フィルムラミネート鋼板の開発について論じた。第2章から第5章において述べた技術を基に、PET フィルムの共重合組成、結晶構造および表面特性を最適化することにより、独自の食品缶詰用 PET フィルムラミネート鋼板を開発し、その品質特性を従来の塗装鋼板及び飲料缶用 PET フィルムラミネート鋼板と比較した。

第7章は結論であり、各章で得られた結果をまとめている。