

香氣成分吸着ポリエチレン系フィルムにおけるガス透過促進^{*1}

外川 純也^{*2}・菅野 亨^{*3}・小林 正義^{*3}

(平成10年4月30日受理)

Acceleration of Gas Permeation in Polyethylene Group Films by Aroma Component Absorption

Junya TOGAWA^{*2}, Tohru KANNO^{*3} and Masayoshi KOBAYASHI^{*3}

Abstract

Characteristics permeability variation of gases (H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 , C_2H_4 , and C_3H_6) in polyethylene group films (HDPE, LLDPE, LDPE, EVA 5 and EVA 7) swollen by d-Limonene (DL) absorption has been evaluated as a function of the crystallinity of the test films. Based on the evidence that the permeability of all the gases and DL vapor increased with decreasing crystallinity of the films. It was concluded that the permeability of all the gases and DL vapor positively depends on the proportion of amorphous domain in the films. The rate of permeation for all the gases was drastically accelerated by the DL absorption into the films and the permeability of CO_2 and C_3H_6 , was particularly, increased as 5-7 times higher than the virgin films. The diffusivity of all the gases, in contrast, was clearly decreased by the DL-absorption in the films.

1. 緒 言

ポリエチレンフィルムは経済性、利便性、加工性などに優れた膜材料のひとつであり特に食品包装材として大変多く用いられている。たとえば紙パック容器の内包材として内容物の品質低下を防ぐためポリエチレンフィルムが使用されている。しかし果汁飲料等の場合、香氣成分がフィルムへ吸着を起し外気中へ散逸していくため香の損失が起ることが知られている。この様な観点からこれまでポリエチレンフィルムと香氣成分吸着との相関性の研究が数多く行われてきた。¹⁻¹¹⁾ しかしこの香氣成分の吸着はフィルム自体のガス透過特性を変化させてしまうという新たな問題を誘起させる。例えば外気からの容器内部への酸素流入を促進し内容物の酸化などの品質低下を加速させることである。¹²⁾ これは包装材を設計するうえで極めて重要な問題であるが、これまでその定量的評価を行ったものは見あたらない。前報において我々は低密度ポリエチレンに対して

^{*1} 本研究の一部は化学工学会第30回秋季大会(1997年9月)で発表した。

^{*2} 北見工業大学大学院博士後期課程 物質工学専攻

^{*3} 北見工業大学 化学システム工学科

柑橘系香気成分である d-Limonene (DL) を着着させた場合の各種ガスの透過性評価について報告した。本研究では結晶化度の異なるポリエチレン系フィルム 5 種類を用いて DL 着着により引き起こされた各種ガスの透過性、拡散性の変化について検討することを目的としている。

2. 実験方法

2.1. 食品包装膜材料

膜材料としては株式会社タマポリより提供されたポリエチレンフィルム 2 種類 (LDPE, LLDPE, HDPE) とポリエチレン-酢酸ビニル共重合フィルム 2 種類 (EVA7, EVA5) を用いた。Table 1 に用いた膜材料の膜厚、密度、結晶化度などの物性値を示す。

Table 1 各種ポリエチレンフィルムの物性値

Name	DCSmp [°C]	Thickness [μm]	Density [g/cm ³]	Heat of Fusion [J/g]	Crystallinity
HDPE	131	55	0.952	-149.9	0.534
LLDPE	126	60	0.930	-107.2	0.382
LDPE	112	60	0.923	- 78.9	0.281
EVA5	107	70 or 50	0.928	- 68.6	0.244
EVA7	100	70 or 60	0.928	- 54.8	0.195

融点の測定には示差走査熱量計 (DSC: Differential Scanning Calorimeter, 理学電気8001) を用いた。結晶化度は DSC より得られた融解熱から以下の式を用いて算出した。

$$Crystallinity = \frac{\Delta H}{\Delta H_0} \quad (1)$$

ΔH : 使用した高分子フィルムの融解熱 [J/g]

ΔH_0 : 結晶高分子の融解熱 [J/g], $\Delta H_0 = 280.8$ [J/g]

2.2. 香気成分及び透過目的ガス

香気成分としてミカンやレモンなどの柑橘系の主要香気成分である d-Limonene (和光, 95% 以上, 比重0.837~0.847) を用いた。

透過目的ガスにはほくさん社製の H₂ (99.99%), N₂ (99.7%), O₂ (99.5%), CO₂ (99.5%) と住友精化社製の C₂H₄ (99.5%), C₃H₆ (99.5%) を純化することなくそのまま用いた。

2.3. 実験方法及び操作法

Fig. 1 に実験装置模式図を示す。膜を設置したステンレス製の拡散セルは、ガス透過用の空間を有した上下二つの部屋に分かれており、その間に高分子薄膜を挟み込み、さらに経路内への水の浸入を防ぐために高分子膜とセルの間にシリコンゴムを挟めて、ボルトで均一に絞める構造になっている。薄膜とガスの有効接触面積は18[cm²]であり、拡散セルは精密な温度制御が可能な恒温槽に設置されており、その温度は25°Cである。

バブリング装置は拡散セルと同様の恒温槽に設置されており、その温度は30°Cである。窒素(ま

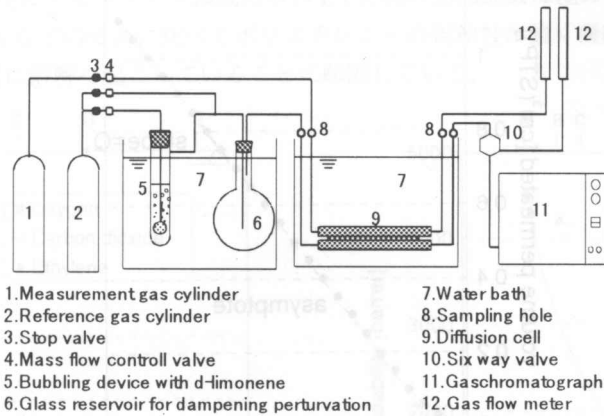


Fig. 1 実験装置模式図

たは He)で DL 液中をバブリングして得られた混合気体の DL 濃度を790ppm (±100)に調整し拡散セルの下部室へ、同時に窒素(または He)純ガス流を上部室へそれぞれ導入する。DL 混合気体を約3時間膜へ取着させた後、上部室のガスを透過目的ガス(CO₂, C₂H₄, C₃H₆, O₂, N₂, H₂)流に置き換える。こうして DL とは逆向き(向流)に下部室(リモネン混合ガス流側)へ透過してきた目的成分をガスクロにて分析した。DL の膜接触時間は透過定常値の90%以上に達する3時間とし、目的ガス透過実験開始後も同じ濃度で接触を続けた。この時ガス透過実験前後において上部室 DL の濃度にほとんど変化のないことを確かめた。送入ガス流速は上下部室とも大倉電気社製質量流量調節器にて75(±3)[ml/min]に制御した。

2.4. 透過目的ガス分析

ガス分析には島津 GC-8A(TCD, FID)を使用した。ガスクロ充填材には CO₂, H₂ の定量に Porapak Q を、O₂, N₂ に Molecular sieve 5A, C₂H₄, C₃H₆及び DL には Thermon-1500を用いた。カラムはステンレス製、長さ100cm, 外径0.3cm であり、ガスクロ分析温度条件は TCD: INJ/DET 80°C, COL 60°Cであり FID: INJ/DET 180°C, COL 160°Cであった。

2.5. 各種係数算出法

透過係数 P は(2)式を用いて算出した。(詳細は研究報告第29巻第1号¹³⁾を参照)

$$P = \frac{Q_s \cdot L}{A \cdot (P_1 - P_2)} \quad (2)$$

P : 透過係数 [cm³(STP)cm/cm² cmHg・sec]

Q_s : 定常透過速度 [cm³(STP)/sec]

L : 膜厚 [cm]

A : 有効接触面積 [cm²]

p : ガス分圧 [atm]

1, 2 : 拡散セル上部室, 下部室

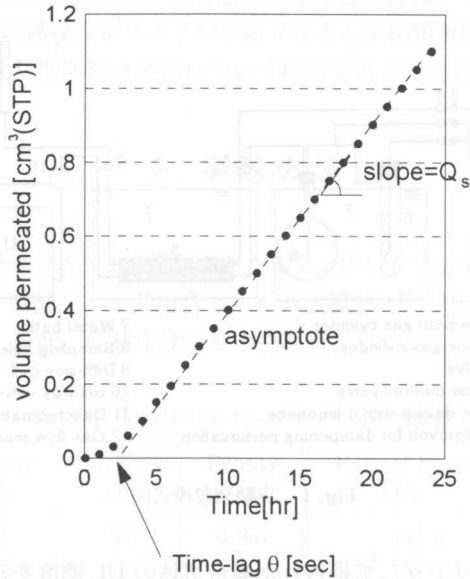


Fig. 2 Time-lag 法

拡散係数 D は Fig. 2 に示されるように実験で得られた積分透過曲線に図のように漸近線を引き、時間軸との交点から得られる拡散遅れ時間 θ から(3)式の Time-Lag 法¹⁴⁾を用いて導出した。

$$D = \frac{L^2}{6\theta} \quad (3)$$

D : 拡散係数 [cm²/sec]

L : 膜厚 [cm]

θ : 拡散遅れ時間 [sec]

3. 実験結果及び考察

3.1. ポリエチレンフィルムの化学構造とガス透過特性

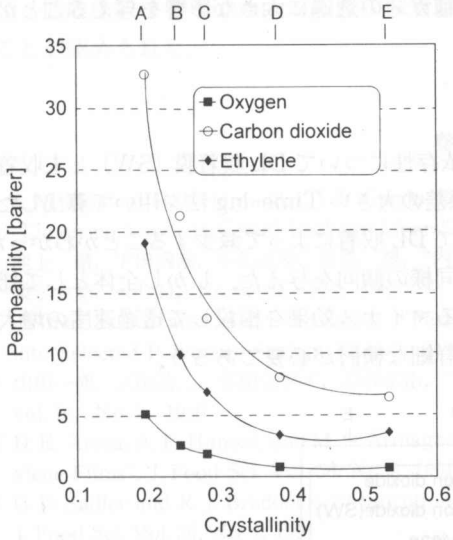
一般にポリエチレンフィルムは結晶相とアモルファス相の二つからなっており、結晶相はアモルファス相にランダムに分散した構造になっている。そのアモルファス相は均一で液体のような性質を示すため、フィルムを通過する物質はアモルファス相へ溶解を起こす。Michaels と Bixler¹⁵⁾ はフィルムのアモルファス領域の減少、すなわち結晶化度の増加とともにガスの透過量が減少することを実験的に証明した。

Fig. 3 は O₂, CO₂, C₂H₄ の 298K における透過係数を各種フィルムの結晶化度の関数として示したものである。結晶化度の増加とともに各種ガスの透過係数は減少しており、他のガス成分においても同様の結果が得られた。この結果は EVA を含めたポリエチレン系膜のガス透過機構はアモルファス相の性質に大きく依存することを示唆している。

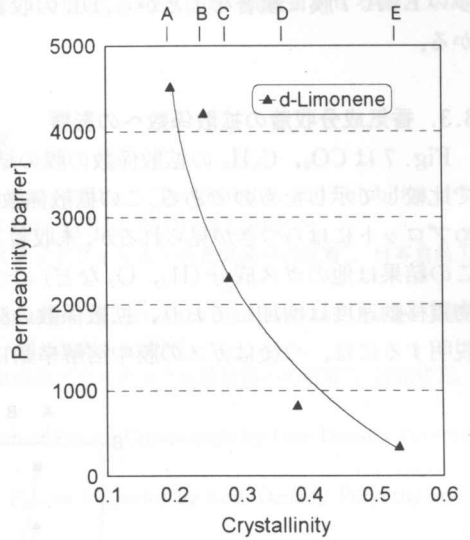
3.2. 香氣成分吸着とガス透過の相関性

Fig. 4 は DL の透過係数を結晶化度の関数として示したものである。結晶化度の増加に伴い DL

の透過係数は減少する。ここで透過係数の絶対値に注目するとそのオーダーは前述のガスに比べて二桁以上大きく、特にアモルファス領域の多いEVA膜の透過係数は極めて大きい値を与える。これはDLがH₂, O₂などのガスに比べてポリエチレンとの親和性が強く凝縮しやすいため、アモルファス領域へ多量に溶解を起こしていることに起因している。



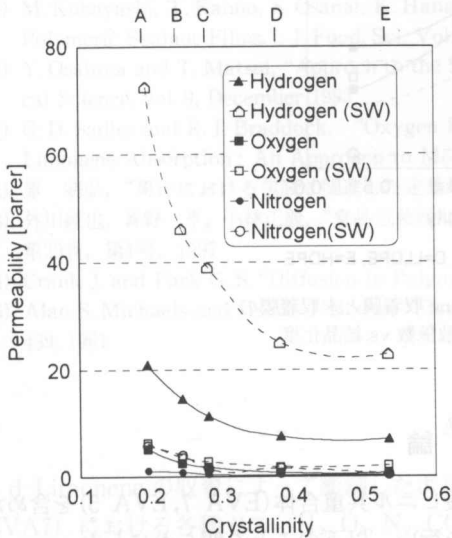
A=EVA7, B=EVA5, C=LDPE, D=LLDPE, E=HDPE
barrer = 10⁻¹⁰ [cm³(STP) cm/cm² cmHg sec]



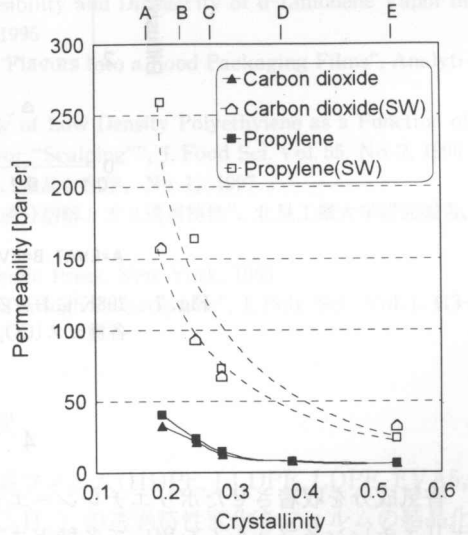
A=EVA7, B=EVA5, C=LDPE, D=LLDPE, E=HDPE
barrer = 10⁻¹⁰ [cm³(STP) cm/cm² cmHg sec]

Fig. 3 298Kにおける各種ガスの透過係数 vs. 結晶化度

Fig. 4 298Kにおけるd-Limoneneの透過係数 vs. 結晶化度



A=EVA7, B=EVA5, C=LDPE, D=LLDPE, E=HDPE
barrer = 10⁻¹⁰ [cm³(STP) cm/cm² cmHg sec]



A=EVA7, B=EVA5, C=LDPE, D=LLDPE, E=HDPE
barrer = 10⁻¹⁰ [cm³(STP) cm/cm² cmHg sec]

Fig. 5 298Kにおけるd-Limonene 収着膜と未収着膜の各種ガス(H₂, O₂, N₂)透過係数 vs. 結晶化度

Fig. 6 298Kにおけるd-Limonene 収着膜と未収着膜の各種ガス(CO₂, C₃H₆)拡散係数 vs. 結晶化度

Fig. 5 (H_2 , O_2 , N_2) 及び Fig. 6 (CO_2 , C_3H_6) はそれぞれ DL 取着膜 (SW) と未取着膜について各種ガスの透過係数の膜結晶化度依存性を比較して示したものである。膜中への DL 溶解によって O_2 , N_2 では 1.2~3 倍, H_2 では 2~3.5 倍程度増加したのに対し, 凝縮性の強い CO_2 , C_3H_6 では 5~7 倍の透過係数の増加が見られた。その増加割合は全てのガスを通して DL 取着量の最も多い EVA 7 膜に顕著なことから, DL の取着量は各種ガスの透過に大きな影響を与えることが分かる。

3.3. 香気成分取着の拡散係数への影響

Fig. 7 は CO_2 , C_3H_6 の拡散係数の膜の結晶化度依存性について DL 取着膜 (SW) と未取着とで比較して示したものである。この拡散係数は実験誤差の大きい Time-lag 法を用いて算出したためプロットにばらつきが見られるが, 未取着と比較して DL 取着によって減少することがわかった。この結果は他のガス成分 (H_2 , O_2 など) についても同様の傾向を与えた。しかし全体として総括物質移動速度は増加しており, 拡散係数の減少によるマイナス効果を相殺して透過速度の増大を説明するには, 今後はガスの膜中溶解挙動に対する詳細な検討が必要であろう。

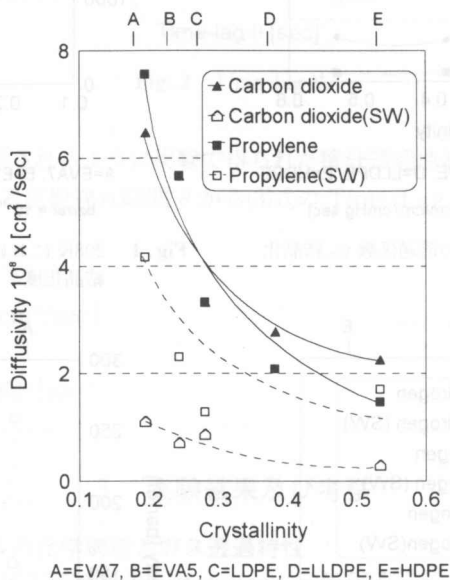


Fig. 7 298K における d-Limonene 取着膜と未取着膜の各種ガス (CO_2 , C_3H_6) 拡散係数 vs. 結晶化度

4. 結 論

香気成分を取着させたポリエチレン-エチレン酢酸ビニル共重合体 (EVA 7, EVA 5) を含めたポリエチレン系フィルムを用いて各種ガス透過実験を行い, 以下のことを明らかにした。

(1) 結晶化度の増加にともない各種ガスの透過係数は順に減少し, ガスの透過はフィルムのアモルファス領域の性質に大きく依存する。d-Limonene の透過係数も各種ガスのそれと同様な傾向を示したがそのオーダーはガスよりも二桁以上大きく, DL の膜透過はアモルファス領域への溶解主導型であることが分かった。

(2) d-Limonene の膜中吸着により各種ガスの透過性は促進され、d-Limonene 未吸着と比較して吸着膜では CO_2 、 C_3H_6 で 5～7 倍の透過係数値を与えた。特に DL 吸着量が最も大きい EVA7 膜でその増加が顕著なことから、DL のポリエチレン膜アモルファス領域への吸着量が各種ガスの透過に大きな影響をあたえることが示唆された。

(3) 拡散係数は d-Limonene の膜中吸着は各種ガスの向流ガス拡散係数を減少させる働きがあることが認められた。

参考文献

- 1) S. M. Mohney, R. J. Hernandsz, J. R. Giacini, B. R. Harte and J. Miltz. "Permeability and Solubility of d-Limonene Vapor in Cereal Package Liners". J. Food Sci., Vol. 53, No. 1, 253, 1988
- 2) 池上 徹, 下田満哉, 小山正奉, 箆島 豊, "内在面プラスチックフィルムへの香氣成分の吸着", 日本食品工業学会誌, vol.34, No.5, 267-273, 1987
- 3) T. Imai, B. R. Harte, and J. R. Giacini. "Partition Distribution of Aroma Volatiles from Orange Juice into Selected Polymeric Sealant Films". J. Food Sci., vol. 55, No. 1, 1990
- 4) 山田一樹, 三田浩三, 吉田企世子, 石谷孝佑, "果汁の香氣成分プラスチック包装材料への吸着", 包装研究, vol.10, No.2, 1990
- 5) D. K. Arora, A. P. Hansen, and M. S. Armagost, "Sorption of Flavor Compounds by Low Density Polyethylene Films", J. Food Sci, Vol. 56, No. 5, 1991
- 6) G. D. Sadler and R. J. Braddock, "Absorption of Citrus Flavor Volatiles by Low Density Polyethylene", J. Food Sci. Vol. 56, No. 1, 1991
- 7) K. Hirose, B. R. Harte, J. R. Giacini, J. Miltz, and C. Stine, "Sorption of d-Limonene by Sealant Films and Effect on Mechanism properties", Food and Packaging Interactions, American Chemical Society, 29-41, 1988
- 8) M. Moaddeb and W. J. Koros, "Effect of Orientation on the Transport of d-Limonene in Polypropylene", vol. 57, 687-703, 1997
- 9) M. Kobayashi, T. Kanno, S. Osanai, K. Hanada, "Permeability and Diffusivity of d-Limonene Vapor in Polymeric Sealant Films.", J. Food. Sci, Vol. 60, No. 1, 1995
- 10) Y. Osajima and T. Matsui, "Approch to the Sorption of Flavors into a Food Packaging Films", Analytical Science, vol. 9, December 1993
- 11) G. D. Sadler and R. J. Braddock. "Oxygen Permeability of Low Density Polyethylene as a Function of Limonene Absorption: An Approach to Modeling Flavor "Scalping"", J. Food Sci. Vol. 55, No. 2, 1990
- 12) 原 明弘, "果汁における包装と関連した定量的鮮度評価", 食品と化学, No.1, 1997
- 13) 外川純也, 菅野 亨, 小林正義, "食品包装材における香氣成分溶解とガス透過特性", 北見工業大学研究報告, 第29巻, 第1号, 1997
- 14) Crank J. and Park G. S. "Diffusion in Polymers", Academic Press, New York, 1968
- 15) Alan S. Michaels and Harris J. Bixler, "Flow of Gases Through Polyethylene", J. Poly. Sci., Vol. L 413-439, 1961

Abstract 訳

d-Limonene の吸着によって膨潤したポリエチレン系フィルム (HDPE, LLDPE, LDPE, EVA5, EVA7) における各種ガス (H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 , C_2H_4 , C_3H_6) の透過特性変化をフィルムの結晶化度の関数に対して評価した。すべてのガスの透過係数は結晶化度の増加とともに減少したという結果に基づき、このすべてのガスの透過はフィルムのアモルファス領域の割合に依存すると結論づけた。また DL 膜中吸着によりすべてのガスの透過速度は促進され、特に CO_2 と C_3H_6 で未吸着膜に対して 5～7 倍の増加が見られた。すべてのガスの拡散係数は反対に DL の膜中吸着によって

