

食品包装用プラスチックフィルムと ガスバリア性発現メカニズム

永井 一 清*

1. はじめに

日本では、コロナ禍においても食品ロス（フードロス）削減のキャンペーンが盛んである。理由の一つとして、SDGs がブームになっていることが挙げられる。SDGs の正式名称は「Sustainable Development Goals」であり、日本語では「持続可能な開発目標」と訳されている。2016 年 1 月 1 日に発効した国際連合の「我々の世界を変革する：持続可能な開発のための 2030 アジェンダ（Transforming our world: the 2030 Agenda for Sustainable Development）」に掲げられた 17 の目標とその目標を成し遂げるための 169 の達成基準からなる、人間、地球および繁栄のための行動計画である。この中の「目標 12. つくる責任 つかう責任」で食品ロス削減が謳われている。

日本では、「食品ロスの削減の推進に関する法律（略称食品ロス削減推進法）」が、2019 年 10 月 1 日から施行された。この法律は、食品ロスの削減に関し、国、地方公共団体等の責務等を明らかにするとともに、基本方針の策定その他食品ロスの削減に関する施策の基本となる事項を定めること等により、食品ロスの削減を総合的に推進することを目的としている。

日常生活の中での食品ロス（フードロス）削減の対応は、一般家庭、飲食店、スーパー、コンビニ、食品企業、農家等、幅広い場所で取り行う必要がある。本解説では、一般消費者に身近なプラスチック包装に焦点を当て、容器包装に用いられるプラスチックフィルムとガスバリア性発現メカニズムについて主に解説する。

2. フードロスと容器包装

農林水産省は食品リサイクル法と廃棄物処理法に基づく平成 30 年度（2018 年度）統計データから、フードロスは 600 万トンと割り出している^{[1], [2]}。内訳は、事業系 324 万トン（54%）、家庭系 276 万トン（46%）である。前者

では野菜等の規格外品、納品後の返品、お弁当の売れ残りやレストランでの食べ残しが、後者では自宅での食べ残しや冷蔵庫にしまっておいて結局食べなかったものが主のことである。「国民 1 人 1 日あたりのフードロス量は約 130 グラムで、お茶碗 1 杯のごはんの量に相当する」と示している。そして、「国内フードロス量 600 万トンは、国連 WFP による 2019 年の世界全体の食料援助量約 420 万トンよりも 1.4 倍も多い」と述べている。

食品衛生法によると、消費期限は「製造又は加工日を含めておおむね 5 日以内の期間で、品質が急速に劣化しやすい食品に表示」とし、賞味期限は「期限表示をする食品であって消費期限を表示する食品以外の食品に表示」とされる。図 1 に消費期限と賞味期限のイメージ図を示す^[3]。すなわち食品は大きく二つに分類されており、お弁当やサンドイッチ等のいたみやすいものには消費期限を、スナック菓子やカップ麺のように長くもつものには賞味期限を表示しているということである。

プラスチック包装と一括りにされがちだが、その役割は多岐にわたり適材適所の考え方で使用されている。消費期限と賞味期限の視点から説明してみる。

消費期限が表示されているお弁当やサンドイッチ等のいたみやすいものでは、食べるまでの衛生面や安全面が重視されている。例えば、調理してから輸送中に異物が混入されないか、店頭で不特定多数の人が触っても中身が保護されるか、飛来してきた虫・微生物・ほこりから中身が保護されるか、透明フィルムで中身の変化を目視で確認できるかが挙げられる。夏場は暑いので食品が腐り易く、梅雨の

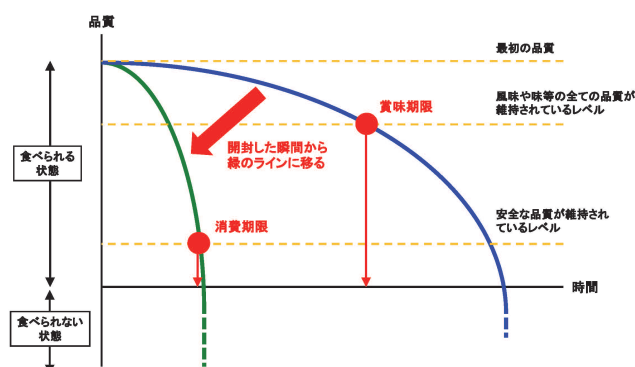


図 1 消費期限と賞味期限のイメージ図^[3]

Plastic Films for Food Packaging Applications and Their Gas Barrier Mechanisms

* Nagai, Kazukiyo

明治大学 理工学部 応用化学科

川崎市多摩区東三田 1-1-1 (〒214-8571)

nagai@meiji.ac.jp

2021.12.6 受理

<https://doi.org/10.4325/seikeikakou.34.118>

時期は湿度が高いので食中毒が起こり易いというように温度と湿度が影響してくるが、この点では消費期限が表示されている商品向けのプラスチック包装はあまり効果がない。むしろ輸送中や店頭・倉庫での温度と湿度の管理をしっかりし、買ったらずめに食べることが大切である。

一方、賞味期限が表示されているスナック菓子やカップ麺のように長くもつものも、同じく食べるまでの衛生面や安全面が重視されている。それに加えて、長く保存できるバリア機能が付与されている。ほとんどの場合、製造・加工時に微生物の繁殖を抑えるために殺菌、静菌か除菌のいずれかの処理が施されている。お弁当やサンドイッチ等のようにテープで留めてあるのではなく、どれも密封されている。袋状のパウチといわれるものとトレイ状やカップ状の容器での利用が一般的である。

乾燥食品を湿気からバリアする、逆に含水食品の乾燥をバリアするものから、真空保存で酸化を引き起こす酸素をバリアするもの、乾燥食品に不活性ガスの窒素ガスを充填し酸素や湿気からバリアするものがある。図2にプラスチック包装の基本スタイルの例を示す^[3]。乾燥したものは湿気てしまうと食感に影響するだけでなく、水蒸気が入ると微生物が繁殖しやすくなるためバリアしている。食品は有機物のため、中には紫外線等の光に弱いものもあり、光をバリアするものもある。お弁当のカレーは1日でいたんてしまうが、殺菌処理を施したレトルトカレーはバリア機能で1年以上もつようになる。しかし開封したらそこからお弁当のカレーと同じようにいたみだすので、早めに食べることが大切である。賞味期限は開封しない状態で大丈夫な期間を示しているということである。

また、発酵食品やフルーツも時間と共に変わっていくが、「食べごろ」があり、個人の好みが変わってくるので、適切な包装のあり方の議論は難しくなる。

日本では、単身者の増加や高齢化の進行などにより、お弁当や惣菜を購入して食べる人が増えている。結果として販売される品数も増加し、お店での売れ残りや賞味期限前の返品も増えてフードロスにつながってしまっている。気象情報や常連の嗜好（しこう）等の情報を基に、食品の品質や物流の管理を、IoT（Internet of Things）やAI（Artificial Intelligence）の導入でより効率的に管理をし、フードロスの削減につなげる活動も活発化している。

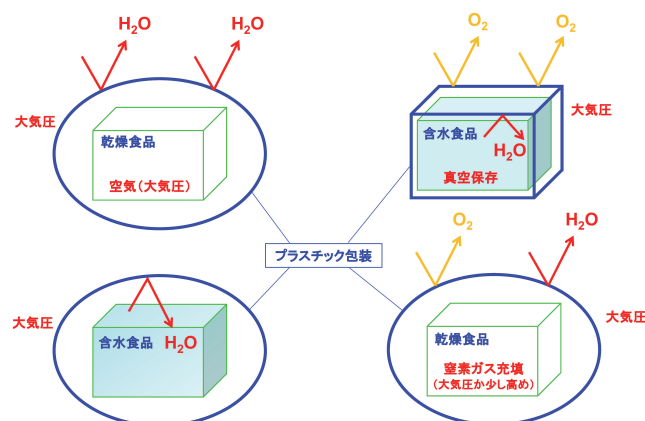


図2 プラスチック包装の基本スタイルの例^[3]

表1 プラスチック包装に使用されている基本ユニット構造の例^[3]

分類	基本ユニット構造	バリア性	透明性
プラスチックフィルムのみ	プラスチックフィルム	小	有
紙を貼合せ	紙 プラスチックフィルム	小	無
別のプラスチックフィルムを貼合せ	プラスチックフィルム プラスチックフィルム	小～中	有
無機薄膜層を形成	無機薄膜層 プラスチックフィルム	中～大	有
アルミ箔を貼合せ	アルミ箔 プラスチックフィルム	大	無

3. 包装用プラスチックフィルムとバリア性、透明性

プラスチック包装は、ポリエチレンやポリプロピレンのような一つの材料だけで利用するだけでなく、複数の材料のフィルムを貼り合わせて積層させるラミネート加工がされているものがある。表1にプラスチック包装に使用されている基本ユニット構造の例を示す^[3]。この基本ユニットを組み合わせて積層されている。イメージとしてはミルフィーユのような構造で、個々の材料の機能を合体させて単独では得られない特性を発現させており、中には5層以上積層させているものもある。プラスチック同士だけでなく、冷凍食品向けのようにアルミ蒸着もしくはアルミ箔を貼り合わせているものや、牛乳パックのように紙を貼り合わせているものもある。単一材料と比べてリサイクル工程が増えるので、リサイクルし易い包装デザインに変更していく等の効率的なリサイクル方法について議論がなされている。

金属が加わることでバリア性は高まるが、透明性は失われていく。透明性により虫等の有機体が混入していないのか、食品が腐食変敗していないかを目視で確認できる。ライフスタイルの変化からレトルト食品にも電子レンジ対応が求められ、アルミを含まない組み合わせに変更されてきている。薄膜蒸着は透明性が維持できるが、現在の技術では欠陥やピンホールが存在してしまうため、100%のバリア性を発現できていない。

4. ガスバリア性発現の基礎理論

ガラスや金属は完全なバリア性を有しているが、プラスチック等の有機材料はガスを透過させてしまう。つまり有機材料におけるバリア性は「低い透過性」と言い換えることができ、透過度が小さいものをバリア性が高いと表現している。中身が食品であったならば透過度は何に利用されるのかと言えば、保存可能期間（shelf life）の計算である。食品がその包装材料により1週間持つのか、1か月持つのかを見極めなければならない。光の様に何パーセント遮蔽されたかというよりも、食品の腐食変敗を見積もるためには透過した水蒸気や酸素の絶対量が必要となる。そのため、透過度が利用され始めたのである。

以下にガスバリア性発現の基礎理論をまとめる¹⁾。面積

A のバリア材料を通しての単位時間あたりのガスや蒸気の透過量 Q を、透過流束 J (flux) という。単位は、物質量/(透過面積×時間)を示す $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$, $\text{cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 等が使用されている。これは製品特性であるため慣用的な単位が用いられ、国際ジャーナル誌においても SI 単位で表されることは稀である。特に水蒸気や有機蒸気の場合、物質量としてグラム等の質量を用いる場合が多い。また水蒸気の場合、透過流束を水蒸気透過度 WVTR (Water vapor transmission rate) と呼ぶ場合もある。

$$J = \frac{Q}{A} \quad (1)$$

透過流束 J を単位圧力差 (分圧差) $p_1 - p_2$ あたりの透過量に換算した透過度 GTR (Gas transmission rate) が用いられる。ここで p_1 と p_2 は、それぞれ供給側と透過側のガスの圧力である。

$$\text{GTR} = \frac{J}{p_1 - p_2} = \frac{Q}{A(p_1 - p_2)} \quad (2)$$

これは、透過速度ともいわれる。英語では、Pressure normalized flux, Permeation rate, Permeance, Gas transmission rate と表現されている。ここでも日本語では透過度という用語が用いられているが、上述した水蒸気透過度 WVTR では圧力差 (分圧差) の項が含まれていない点に注意する必要がある。測定条件として測定温度と共に相対湿度を記載することが求められている。ここで供給側と透過側の相対湿度が異なる場合は、両方の条件を示すのが望ましい。単位は、物質量/(透過面積×時間×分圧差)を示す $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, $\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$, $\text{cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$ 等が使用されている。

実験に供しているバリア材料が高分子非多孔材である場合、透過度 GTR に材料の厚さ l を換算した透過係数 (透過率) P を用いて、高分子材料同士の透過性の比較に用いている。英語では、Permeability, Permeability coefficient と表現されている。

$$P = \text{GTR} \times l \quad (3)$$

バリア材料は非多孔材が用いられるが、無機蒸着層の欠陥・欠損部分は多孔材と見て取れる。多孔材中の物質移動は、孔径と経路により Hagen-Poiseuille 流れ (ハーゲン・ポアズイユ流れ), Knudsen 流れ (クヌーセン流れ), 表面拡散, Knudsen 流れと表面拡散が共存した複合流れ, 毛管凝縮が起こる。

非多孔材は、高分子では溶解拡散機構に従う。物質移動が材料表面への溶解性と内部の拡散性に依存するという考えである。透過係数を P , 溶解度係数を S , そして拡散係数を D と表記すると、次式のような関係が成り立つ。バリア性を高めるためには、材料の溶解度係数と拡散係数を小さくする必要があることがわかる。

$$P = S \times D \quad (4)$$

溶解拡散機構は、ゴム状高分子に対して Henry の法則に従う溶解と Fick の法則に従う拡散に対して理論的に導

かれたものである。溶解性が Henry の法則ではなく Flory-Huggins の法則を示すゴム状高分子もある。ガラス状高分子では二元収着型の溶解挙動をとる。また、Fick の法則に従わない non-Fickian 型拡散等の異常拡散挙動をとる高分子もある。

実際の包装用プラスチックフィルムでは延伸処理が施されているものが多い。これにより結晶化度を高める効果がある。結晶性高分子へのガスの溶解は非晶領域の体積分率 ϕ_a に比例することが知られており、溶解度係数 S は 100% 非晶部分に対する溶解度係数 S_a を用いて次式で示される。

$$S = S_a \phi_a \quad (5)$$

この式で表されるようにガスは結晶領域には溶解しないとされている。また、結晶性高分子でのガスの拡散は非晶領域で起こるとされる。拡散係数 D は、無定形な高分子に対する拡散係数 D_a , 曲路率 τ , 不動化因子 β を用いて次式で示される。

$$D = \frac{D_a}{\tau \beta} \quad (6)$$

しかし、結晶性高分子中でのガスの拡散は結晶構造が複雑に影響し合うため、明瞭に決定することは困難である。

S と D の積から、結晶性高分子の P は次式で示される。

$$P = \frac{S_a D_a \phi_a}{\tau \beta} = \frac{P_a \phi_a}{\tau \beta} \quad (7)$$

これらの理論においては、相境界における高分子とガスの相互作用や境界相の存在や境界相におけるボイドの存在は考慮されていないため、差異が生じる場合もある。

また、プラスチック包装の中には、脱酸素剤などのガス吸収剤を添加する手法や青果物向けの MA 包装 (Modified Atmosphere Packaging) があるが、主題のプラスチックフィルムのガスバリアとは別の概念であるため、本稿では取り扱わない。

5. プラスチックフィルムを用いた容器包装の設計

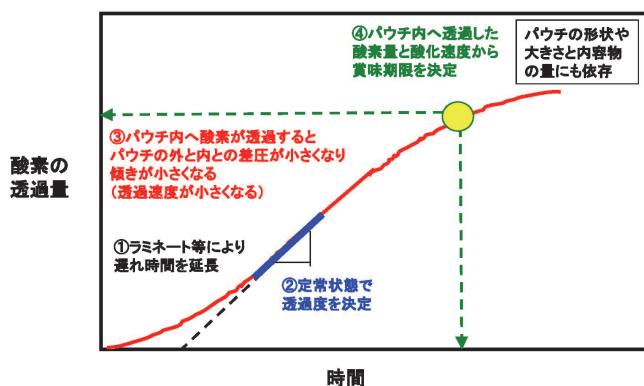
容器包装に用いられるプラスチック材料は限られている。低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、エチレンビニルアルコール共重合体、ポリ塩化ビニリデンなどである。表 2 に、これらの酸素、二酸化炭素および水蒸気の透過係数の一覧をまとめる²⁾。いずれにおいても、水蒸気が一番速く透過する。その次は二酸化炭素で、酸素が一番遅く透過する。表には載せていないが、窒素は酸素よりも遅い。すなわち、高分子材料の化学構造に依らずに、ガス透過係数は、水蒸気 > 二酸化炭素 > 酸素 > 窒素の順序となる。

近年のリサイクル推進の観点から充填剤の使用を控える動きがあり、各種高分子の多層化で対応している。この際に表面処理を施して密着性を向上させたり、アルミ蒸着層を加えたりしている。また、バリア性を高めるためには肉厚化すればよいが、減容化の流れの中ではむしろ薄肉化、シール部の小面積化などが求められている。このようになり限定された条件下で容器包装が設計されている。また

表2 代表的な高分子材料の酸素 ($P(O_2)$), 二酸化炭素 ($P(CO_2)$) および水蒸気 ($P(H_2O)$) の透過係数²⁾

高分子名	温度(℃)	$P(O_2)^a)$	$P(CO_2)^a)$	$P(H_2O)^a)$
エチレン(30)－ビニルアルコール(70)共重合体	23-25	0.0001	－	－
ポリ塩化ビニリデン	30	0.0053	0.029	1.0
ポリエチレンテレフタレート	30	0.035	0.17	180
ポリ塩化ビニル(可塑剤未添加)	30	0.045	0.16	280
ポリ乳酸(結晶化度 25%)	35	0.34	1.3	－
高密度ポリエチレン(0.964 g/cm ³)	30	0.40	1.8	12
ポリプロピレン(0.907 g/cm ³)	30	2.2	9.2	65
ポリスチレン	30	2.6	11	1200
低密度ポリエチレン(0.922 g/cm ³)	30	6.9	28	90

a) 透過係数の単位: $\times 10^{-10} \text{cm}^3(\text{STP}) \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$



研究開発: ①、②、③、④を考慮(①、③、④は各社のノウハウが特許)
製品化後の品質検査: 検査項目として②を使用(②はJIS/ISO規格)

図3 食品用パウチ(袋状包装)の設計例^[4]

原料のバイオマス化が急務である。

プラスチックフィルムを用いた容器包装の設計を、食品用の袋状包装(パウチ)を例に説明してみる。酸化劣化しやすい食品の包装を設計する際には、パウチ内へ透過した酸素量と食品の酸化速度から賞味期限を決定することになる。図3に食品用パウチ(袋状包装)の設計例を示す^[4]。

酸素ガスが通らないようにバリアフィルムを用いて密封したパウチを作るとする。酸素ガスが通り難い材料をラミネート等で積層させるとパウチ内に酸素ガスが入るスピードが遅くなる。この際に、商品デザインを印刷し易い材料を挟み、最内面には密封するためにヒートシールするための材料も組み合わせる。

しばらくすると酸素ガスの透過する量が一定速度になる期間があり、ここで透過度を測定する。パウチ内に酸素が入り込むとパウチの外と内との酸素の分圧差が徐々に小さくなり透過速度も遅くなっていく。これらはパウチの形状や大きさや内容物の量にも依存してくるものである。

図3のグラフに当てはめてみると、研究開発では①、②、③、④を考慮する必要がある。この内、①、③、④は各社のノウハウが特許となっている。クローズな部分でいわゆる競争領域である。一方、製品化後の品質検査では検査項目として②を使用する。②はJIS規格やISO規格で規定されているものである。こちらはオープンな部分で非競争

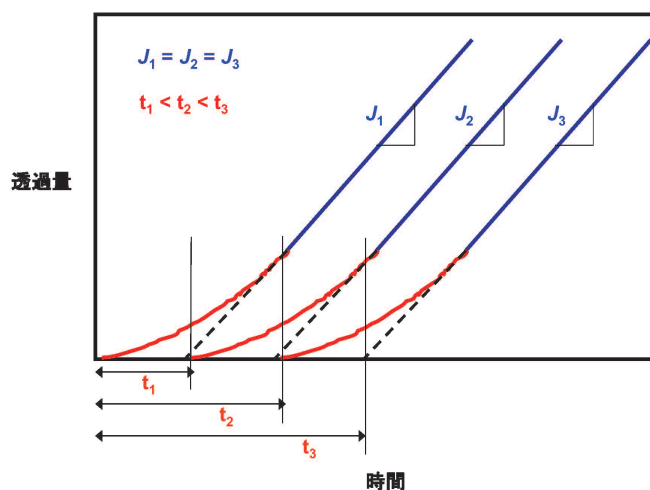


図4 複層構造化による遅れ時間の延長^[4]

領域となっている。

オープン&クローズ戦略といわれるように「&」でつながれている理由は、オープンな部分とクローズな部分を別々に捉えるのではなく、上手につないで戦略的に取り組んでいこうという考え方からである。つまりバリア機能層だけでなく容器包装全体として考える必要があるということである。

また、バリア性と一言でいっても、フィルムを使用する用途に対応した包装技法により、求められるバリア性が異なる。透過度(速度)だけでなく、測定から特定の時間までの透過量(透過した絶対量)、遅れ時間、ピンホールや欠陥の検出等が挙げられる。

図3に関連して、図4にプラスチックフィルム上への無機薄膜層の複層構造化による遅れ時間の延長の概念図を示す^[4]。定常状態においては、透過度は $J_1 = J_2 = J_3$ であり、違いはない。無機薄膜層は天井からの雨漏りの様に、無機薄膜層のピンホールや欠陥部位からガスは透過してしまうが、遅れ時間は $t_1 < t_2 < t_3$ と延びてくれる。賞味期限まで持ちこたえればよいため効果は大きい。この観点での包装設計では、透過度は意味を成さなくなる。

つまり透過度はバリア性評価の一つの指標にすぎなく、産業界では「材料設計の思想」と、材料を用いる先の「包装設計の思想」を考えて、材料評価する必要があるという

ことである。以上のことは永井研ゼミナール YouTube 動画で解説しているので、さらに深く学びたい方はご覧ください^[5]。

6. おわりに

プラスチックフィルムは単独で用いられることはほとんど無く、それを用いる用途で求められる複数の特性を満たす必要がある。一般にある特性を活かすと他の特性が損なわれる。ガスバリア性を究極まで高めることは十数年前から可能となっているが、製品化の際の他の仕様が満たすために、ガスバリア性を落としている。複数の特性を同時に満たす材料設計が求められているということである。

また、食品や飲料の容器包装は、様々な場所で不特定多数の人が触れることを念頭に作られている。最後に手にした人が飲食するまでの衛生面などの安全安心が求められる。そのため容器包装は、飲食後にすぐ捨てる。つまり1回だけの使用でリサイクルに回す設計である。そのため識別マークが付けられ、各自治体で資源ごみとして回収されている。

しかし今、使い捨て製品は悪い物とされて問題視されている上に、生活水準が上がり衛生面での要求が厳しくなっている現代社会においては、社会システムやライフスタイルも含め議論を深めていく必要があると考える。つまり科学技術面以外も含めて材料設計することが求められているということである。

筆者が委員長として取りまとめた「平成30年度特許庁技術動向調査：ハイバリアフィルム」の報告書が特許庁から公開されている。今までの技術開発の流れが分かるので、興味のある方はご覧いただければ幸いである^[6]。

参考文献

- 1) 谷口奈織美, 永井一清: 包装技術便覧 (日本包装技術協会編), 日本包装技術協会, 2114(2019)
- 2) 永井一清: 最新バリア技術～バリアフィルム, バリア

容器, 封止材・シーリング材の現状と展開～(永井一清, 黒田俊也, 山田泰美, 狩野賢志, 宮嶋秀樹編), シーエムシー出版, 1(2011)

後注:

- [1] 農林水産省, 食品ロス・食品リサイクル [Online]. Available : <https://www.maff.go.jp/j/shokusan/recycle/syokuloss/index.html> [Accessed : 23-Nov-2021]
- [2] 農林水産省, 食品ロス量 (平成30年度推計値) の公表令和3年 (2021年) 4月27日 [Online]. Available : <https://www.maff.go.jp/j/press/shokusan/kankyoi/210427.html> [Accessed : 23-Nov-2021]
- [3] 明治大学高分子科学研究所, 時事問題の解説シリーズ, フードロスとプラスチック包装 [Online]. Available : <http://www.isc.meiji.ac.jp/~polymer/topics/topic2.html> [Accessed : 23-Nov-2021]
- [4] 明治大学高分子科学研究所, 時事問題の解説シリーズ, 国際標準化とプラスチック製品 [Online]. Available : <http://www.isc.meiji.ac.jp/~polymer/topics/topic3.html> [Accessed : 23-Nov-2021]
- [5] 永井研 YouTube 動画, ゼミナール動画, ガスバリア材料の研究を始めるにあたり [Online]. Available : https://www.youtube.com/channel/UCDFKNR_XTuF8i_Nc5yndb0Q [Accessed : 23-Nov-2021]
- [6] 特許庁, 平成30年度特許庁技術動向調査報告書, 化学, ハイバリアフィルム [Online]. Available : https://www.jpo.go.jp/resources/report/gidouhoukoku/tokkyo/document/index/30_08.pdf [Accessed : 23-Nov-2021]