プラスチックフィルムの 紫外線透過性

松 井 悦 造*

緒 言

紫外線のうち波長 $260\text{ m}\mu$ が殺菌線といわれる。食品をプラスチックフィルムに密封包装し、外部からこの波長の紫外線を照射して、内部の食品を（表面殺菌ではあるが）殺菌しようと考え、それに適するプラスチックフィルムは何がよからうかと文献を捜してみたが、あまり見当たらないので、筆者自身で種々のフィルムについて、紫外線の各波長における透過率を実際に測定したのがこれである。

測定装置は日立製の手動式 EPB-U 型分光光度計であって、水素放電管で、波長領域 $220\sim 380\text{ m}\mu$ の透過率を測った。

セ ロ ハ ン

セロハン[®]は再生繊維素であって、そのブドウ糖残基にはアルコール性の水酸基があるだけであるから、 $220\sim 380\text{ m}\mu$ の紫外線領域では平坦な透過曲線である。普通セロハンには軟化剤としてエチレングリコールなどが入っているが、これも紫外線の吸収はない。

第1図 セロハンの紫外線透過(その1)

* Etsuzo MATSUI 東洋食品工業短期大学教授・工博
Transmission of Ultraviolet Rays through Plastic Films

防湿セロハン[®]はセロハンの表面に防湿塗料が施されているために、第1図で見られるように短波長のところの透過は0に近い。

特に紫外線阻止の防湿セロハンがつくられている。即席ラーメンなどの包装には油の酸化を防止するのに役立つ。

セロハンの紫外線透過曲線のうち、波長 $300\text{ m}\mu$ のところに吸収が現われるものが、しばしば見受けられる。第2図のごとくである。筆者は種々の溶剤で抽出してみたりしたが、結局沸騰水につけるとその吸収が消えることがわかった。しかしこれはすでにダイセルの北村氏ら（北村竜太郎、市川正義、田中美照：織学誌，18，667（昭37））がビスコースの吸収曲線であることを指摘していることを、後で知った。すなわち凝固浴中でビスコースが完全に分解されず、その幾分かがセロハン中に残存するためであるという。

ポリオレフィン

ポリエチレンとポリプロピレンは炭化水素であるから、紫外線の吸収はなく、第3図にあるように平らな透過曲線である。しかし電子線または γ 線照射のポリエチレンは幾分酸化されてカルボニル基が生成するためか、短波長のところに吸収が現われる。

第2図 セロハンの紫外線透過(その2)

第3図 ポリオレフィンの紫外線透過

高圧法によるポリエチレンとポリプロピレンのフィルムは肉眼で透明であるが、紫外領域でも透明である。中圧法および低圧法によるポリエチレンフィルムは肉眼では半透明であるが、紫外部でもその透過率は劣り、平坦な曲線ではあるが低く位置する。

また高圧法によるポリエチレンフィルムを1枚、2枚、3枚……と15枚まで合わせて、それぞれの260 mμにおける透過率を測って見たら、第4図が得られた。フィルムの反射光線はほとんどない（これは別に測って見たら事実であった）から、枚数を厚さと便宜上考えてもよろしかろうと思う。この曲線より $\log I_0/I$ は入射光、 I は透過光の強さを求めると直線になり、Lambertの法則に従う。

第4図 ポリエチレンフィルムの枚数と透過率

高圧法によるポリエチレンフィルムをアルコール、エーテル、ベンゼン、ジオキサン、テトロヒドロフラン、メチルエチルケトン、モノクロロベンゼン、*n*-ヘプタン、

トリクロロエタンなどの溶剤で抽出しても透過曲線にはほとんど変化がなかった。ほとんど溶出物がなかったわけである。しかしポリプロピレンフィルムは製品によっては、かなりの凹凸のある曲線があった。これは耐寒性、耐光性などを改良するために種々のものが加えられているためであろうと推察される。

セロハン-ポリエチレンラミネート

波長 260 mμ のいわゆる殺菌線をセロハンもポリエチレンもよく通すことがわかったので、この二つを積層してポリエチレン側でヒートシールして袋をつくれれば、互いの欠点を補いあえるし、その中へ食品を入れ密封して外から紫外線を照射して殺菌できると考えられたが、実際に市販のセロハン-ポリエチレンラミネートを測定してみると、短波長のところの紫外線透過が悪いことがわかった(第5図)。これはプライマー（アンカー剤ともいう）または接着剤が介在し、それが影響するのであろう。

第5図 ポリエチレン-セロハンラミネートの紫外線透過

塩化ビニル樹脂

塩化ビニル樹脂粉末を溶剤に溶かし、ガラス板上に流延して、フィルムをつくる。このフィルムの紫外線透過曲線はおおよそ平坦であって、波長 260 mμ をよく通す。

可塑剤は多くはフタル酸の誘導体であって、ベンゼン核を有し、短波長側の紫外線を通さない。

この粉末樹脂の溶液に可塑剤（ブチル・フタル・ブチル・グリコレート）を加え流延してつくったフィルムの紫外線透過曲線の例を第6図に紹介する。

市販の硬質塩化ビニルフィルムには加熱軟化を容易にするためと、熱光に対して安全であるためなどの目的で、種々の助剤が最小必要量は加えられている。したがってその紫外線透過曲線は平坦ではなく、短波長のところで

第6図 塩化ビニル樹脂の紫外線透過 (可塑剤の影響)

第7図 塩化ビニル樹脂の紫外線透過 (二軸延伸フィルムとその溶剤抽出)

透過の悪い曲線になっており、曲線の中ほどで屈曲があるものもある。第7図は市販品の一例である。エーテルで処理すると抽出されるものがあるが曲線は変わってくる。

また、いわゆる内部可塑化の塩化ビニル樹脂には溶剤による抽出物はほとんどないらしく、紫外線透過曲線を変えることはあまりなかった。

塩化ビニリデン樹脂

外国製の塩化ビニリデンの特別な共重合体のフィルムであって、その袋に、たとえば裸の雞体を入れ、真空ポンプに連結して排気してから熱湯に瞬時つけて収縮させ、雞体に密着して凍結保蔵する目的で販売されているものがある。第8図はそれの溶剤抽出の結果を示す。溶剤処理によってもあまり紫外線透過曲線は変わらなかった。

わが国で製造されている塩化ビニリデン重合体のフィ

ルムで熱収縮性ソーセージ袋の紫外線透過曲線の3例を第9, 10, 11図にあげる。元のフィルムの透過曲線も特異な形であるが、溶剤抽出によって曲線が著しく変わるものがあった。第10図のものは特に紫外線を阻止するようにつくられたのかも知れぬ。

第8図 塩化ビニリデン樹脂の紫外線透過 (その1) (外国製熱収縮性食品包装フィルムとその溶剤抽出)

第9図 塩化ビニリデン樹脂の紫外線透過 (その2) (わが国製熱収縮性ソーセージ袋とその溶剤抽出)

これらのフィルムの紫外線透過曲線はその形がおおいに違ってもかかわらず、それぞれの赤外線吸収曲線はあまり差異が認められなかった。しかし筆者は赤外スペクトルの知識がないので深く追究はしなかった。

その他のプラスチックフィルム

第12図で見られるように、一塩化三フッ化エチレン重合体とポリビニルアルコールは全域にわたって紫外線

第 10 図 塩化ビニリデン樹脂の紫外線透過 (その 3) (わが国製熱収縮性ソーセージ袋とその溶剤抽出)

第 11 図 塩化ビニリデン樹脂の紫外線透過 (その 4) (わが国製熱収縮性ソーセージ袋とその溶剤抽出)

透過率が高い。ポリアミドは波長 $260\text{ m}\mu$ を半分ほどしか通さない。ポリメチルメタクリレート (有機ガラス) は紫外線をほとんど通さない。ポリスチロール、ポリカーボネート、ポリエステルはいずれもその化学構造にベンゼン核を有し、 $260\text{ m}\mu$ の波長は全く透過しない。ここにあげた各種のプラスチックはいずれも溶剤で処理しても、ほとんど曲線を変えることはなかった。すなわち可塑剤のようなものは入れていないのである。ただしポリカーボネートだけはベンゼン、アセトンに可溶、エーテルで白化変質した。

総 括

各種のフィルムについて、その紫外領域 (波長 $220\sim$

$380\text{ m}\mu$) における透過率を実測した結果

(1) 始めの目的である波長 $260\text{ m}\mu$ の殺菌線をよく透過するフィルムとしては、まず普通セロハンがあげられる。普通セロハンは乾燥時における通気性は小であるが、透湿性は大きく、ヒートシールができない欠点がある。そのため単独使用は不可能である。

(2) 高圧法によるポリエチレンとポリプロピレンのフィルムも殺菌線をよく通す。ヒートシール可能であって単独使用ができる。ただし透湿性は小、通気性大の特性があって、密封包装の後、空気、酸素などの外気を透過して食品の酸化変質を促す欠点がある。

(3) 普通セロハンと高圧法ポリエチレンを積層して互いに欠点を補い長所を発揮することができるのであるが、市販のラミネートは実測によって殺菌線の透過が十分でないことがわかった。

(4) その他のフィルムについても、ヒートシール可能であって、かつ紫外線をよく通すものを捜し求めたが、適当なものは見あたらなかった。

(5) 種々のフィルムの紫外線透過率を測定した結果、派生的に知り得たことは、

- (a) セロハン中の残存ビスコース
- (b) ポリエチレンの放射線照射の効果
- (c) 塩化ビニルおよび塩化ビニリデン樹脂中の溶剤抽出物の存在

などが顕著に検出されることであった。

(6) 光安定剤、紫外線防止剤、酸化防止剤などは、樹脂自身の劣化を防ぐために必要なものであって、たいていのフィルムは恐らくこれらのものが適当に入れてあるはずであるが、実際に測定してみると長波長側の紫外線をよく通すことが、多数の実測図でわかった。

フィルムで包装したその内容食品に紫外線を当てない

第 12 図 各種プラスチックフィルムの紫外線透過

ようにするため、特に配慮されているフィルムがこの実測中に2例あった。

実際に食品を店頭で陳列するとき、室内照明または外光によって食品になるべく化学変化を起こさせないよう、肉眼では透明であって、かつ紫外線を遮断する包装材料が要求されつつあるのが現在のうす勢である。

(4) 硬い樹脂を柔軟にするためには、(i) 液状の可塑剤を加えてねり合わす方法、(ii) 軟質樹脂とねり合わ

す方法、(iii)硬質樹脂を与える単量体と軟質樹脂を与える単量体とを混ぜて共重合体をつくる方法などがある。しかし包装材料として食品と接触して食品へ移行して来ようなものがないのがよいことはいうをまたない。

終りに臨み、フィルムの紫外線透過についてご指導にあずかった福井大学鯨井忠五教授に深くお礼申し上げます。

接 着

—理論と応用—

改訂増補版完成

【内 容】

I 理論篇

総 論 東工大・日大 金丸 競
分子間力と接着 小林理研 押田 勇雄
帯電と接着 富士フィルム 竹中 治夫
ぬれと接着 東京都立大理 佐々木恒孝
単分子膜法による接着試験

お茶の水女大 立花 太郎
界面化学と接着 東大 山口文之助
金属表面と接着 日本電気 服部 浩彦
分子構造と接着 京大化研 辻 和一郎
接着と化学構造(合成の立場から)

京大工 岡村 誠三
化学結合による接着 東大工 岩倉 義男
接着の動力学 京工大 古川 淳二
接着のレオロジー 東京都立大理 岡 小天
接着の力学 阪工理 小島陽之助
試験法 前 東工大 故 井上 幸彦

II 応用篇

慶大工 荒井 溪吉
総 論 林業試 堀池 清
木材の接着(I) 農工大 堀岡 邦典
〃 (II) 大日本ガラス 関野 政一
ガラスの接着 日立 福村 勉郎
金属の接着

改訂増補にあたっては、座右の書としても役立つよう規格編に重点をおくとともに、利用者にとって便利のため総索引をも新たにに加え、資料編も新しい製品の紹介をいたしました。

体裁 A5判 890ページ

上製函入美装本

定価 2800 円 発売所 丸善株式会社

▶お問合せは 高分子学会 会員課 パックナンバー係
電話 東京 (03) (543) 3771 (代表)

プラスチックの接着 セメダイン 芝崎 一郎
ゴムと繊維の接着 藤倉ゴム 占部 誠亮
ゴムと金属の接着 明治ゴム 進藤吉三郎
プラスチックと金属の接着 東芝 間中 和夫
ポリエステルによる接着

理研合成樹脂 秋田 務
エポキシ樹脂による接着 小西儀助商店 沖津 俊直
合成樹脂エマルジョンによる接着

高分子化学工業 桑原富士雄
アイソトープの接着への応用

竹原化成 新保 正樹
粘着テープ(I) 積水化学 上野 透
〃 (II) ニチバン 前田邦夫、遠山三夫
各種工業分野における接着の応用
日大工 長井 潤

III 規格篇

第1章 接着強度の試験法
第2章 接着剤の試験法
第3章 木材の接着に関する規格
第4章 ゴムの接着に関する規格
第5章 粘着テープに関する規格

IV 資料篇

接着関係諸会社製品紹介
索 引

静電気ハンドブック

—高分子学会編—

地人書館刊

●本会会員に限り 3400 円

A5判, 上製函入美装本
3800 円,

本文 578 ページ, 資料篇 19 ページ