各種プラスチックフィルムの低温における 防湿性に関する研究

渡 辺 渉*・小 林 晃**・竹 村 邦 夫**

食品を冷蔵または冷凍貯蔵を行なう場合に、各種ガス、香臭気の透過性のほかに、防湿性すなわち水蒸気透過防止性の皆無、または低い材質で包装することが必要である。現在ではいまだ一部のフィルムの種類以外は使用されていないが、すでに数種類かのプラスチックフィルムが市販され、これらが使用されることは早時間の問題である。

各種フィルムの防湿性についてはすでに幾多の報告があるが¹⁾²⁾、これらは全て透湿カップを使用し、38°C 付近の恒温器中における水分の消失を測定するものであり、袋の形状に製袋し、しかも不規則な分子構造を含有する加熱接着部を、少なくとも2カ所にもつ実状とは著しく条件を異にし、しかも、その温度での結果を全てに拡大することは早計であり、この事実 Davis も指摘するところである³⁾。著者らは過去において、この実状に適合した袋状での防湿性の比較を行なった⁴⁾が、今回は、同様の理由から冷蔵、冷凍温度における防湿性を検討することとした。これは室温におけるフィルムの防湿性の優劣および差が低温においても同様であるか否かを確認するためである。

実 験 方 法

1 使用プラスチックフィルム

老化性および貯蔵中のビンホールを考慮して実験には全て新しく入手したものを使用した。すなわち、種類は11種類であるが、同一種類に属するうち、メーカー、製法を異にするものは別種とした。すなわち、高圧法ポリエチレン（市販品）、中圧法ポリエチレン（ショーレックスー昭和油化）、低圧法ポリエチレン（ハイゼックスー三井化学）、ポリプロピレン（東洋レーヨン）、塩化ビニール（理研ビニール）、無可塑塩化ビニール（クレファンー呉

羽化工）、塩化ビニリデンA（クレハロンー呉羽化工）、塩化ビニリデンB（サランー旭ダウ）、ポリアミドA（シート）、同B（インフレーション）（東洋レーヨン）、ポリエステル（ルミラーー東洋レーヨン）、ポリカーボネート（江戸川化工）、ポリセロ（藤森工業）の13種類である。

2 製袋の方法

接着機は国際電気製 C-400 型インパルスシーラーを使用し、各々のフィルムの厚さに適合するよう接着時間を調節して適正強度での製袋、接着を行なった。各種フィルムの厚さおよび接着条件を第1表に示す。時間の項に示す数字はダイヤル目盛であって、秒数ではなく、大のものは長い時間がかかったことを示す。したがって目盛の比率は実際の接着時間の比率となり、40は20の2倍の時間を意味する。

袋は原則的に3方接着（コの字型）で、縦横11×8cm

第1表 各種フィルムの製袋、接着条件

フ ィ ル ム 名	厚 さ mm	電 圧 Volt	時 間 目 盛
高圧法ポリエチレン	0.08	100	40
中圧法 "	0.05	100	40
低圧法 "	0.05	100	50
ポリプロピレン	0.035	100	30
塩 化 ビ ニ ー ル	0.04	100	30
無可塑塩化ビニール	0.035	100	30
塩 化 ビ ニ リ デ ン A	0.05	100	30
" B	0.04	100	20
ポ リ ア ミ ド A	0.035	110	50
" B	0.05	110	50
ポ リ エ ス テ ル	0.035	110	80
ポ リ カ ー ボ ネ ー ト	0.04	110	80
ポ リ セ ロ	0.065	100	50

* 東京教育大学農学部（東京都目黒区駒場町 862）、株式会社二幸研究室（東京都中央区銀座東7-4）

** 株式会社二幸研究室（東京都中央区銀座東7-4）

Studies on Water Vapor Transmission Ratio of Various Types of Plastics Films Stocked at Low Temperature. By WATARU WATANABE, AKIRA KOBAYASHI and KUNIO TAKEMURA.

とした。したがって内側の面積は $11 \times 8 \times 2 = 176 \text{cm}^2$ である。

3. 測定用袋体の調整

内容物はポリウレタン製スポンジを $5 \times 6 \times 2 \text{cm}$ に切断したものを前記袋中に入れ、水 20ml を注入、吸収せしめて、袋の内側が前記面積になるように密封した。とくに真空排気は行わず、含気状態での密封である。

4. 重量の測定

全サンプルを密封したのちに化学天秤で秤量し、 38°C 恒温器の場合は、一定時間経過後に直ちに秤量し、冷蔵の場合は冷蔵庫から取出し、室温に1時間放置し、品温を室温に到達せしめてから、冷凍の場合には、庫内で密閉容器に入れて取出し、室温に24時間放置後にそれぞれ秤量した。

測定の時間は、0時間を参考とし、貯蔵条件に投入後48時間経過後の重量を対照とし、さらに164時間（6日

間）放置後の重量と比較した。これは NINNEMAN らが実験によって0時間重量の不安定を指摘しているのにもとずいた⁶⁾。冷凍の場合は解凍および温度調節のための24時間を加えた。

5. 貯蔵条件

まず、恒温器は細菌培養用のもので $37^\circ \pm 1^\circ\text{C}$ の恒温、相対湿度 $55 \sim 60\%$ のなかの金網上に汚紙を敷き、重ね合わせることなく露出して放置し、これを対照透過量とした。

冷蔵庫はユニットクーラー付き牛乳貯蔵用冷蔵庫の隅を利用し、段ボールに穴をうがったものに重ね合わせることなく並べて放置した。温度は $5^\circ \pm 1.0^\circ\text{C}$ で相対湿度は $80 \sim 82\%$ である。秤量の目的で室温へ出す場合は有孔段ボールのまま室温に1時間放置し、その間の水蒸気の出入は表面に露を生ずる程度であるので、袋からの水蒸気の逸出は無視した。

第2表 各種フィルムの恒温器中における水蒸気透過量
 $37^\circ \pm 1.0^\circ\text{C}$ $55 \sim 60\%$ R.H.

フ イ ル ム 名	厚 さ mm	袋の大きさ cm^2	6日間貯蔵 における水 蒸気透過量 g	平 均 値 g	水 蒸 気 透 過 量 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$	フィルムの 厚さ 0.04 mmに換算 した値 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$
高圧法ポリエチレン	0.05	$(11 \times 8 \times 2)$ 176	$\left\{ \begin{array}{l} 0.6548 \\ 0.5912 \end{array} \right.$	0.6230	5.9	7.6
中圧法 //	0.04	"	$\left\{ \begin{array}{l} 0.3121 \\ 0.3215 \end{array} \right.$	0.3168	3.0	3.0
低圧法 //	0.04	"	$\left\{ \begin{array}{l} 0.4217 \\ 0.4018 \end{array} \right.$	0.4118	3.9	3.9
ポリプロピレン	0.04	"	$\left\{ \begin{array}{l} 0.4835 \\ 0.5091 \end{array} \right.$	0.4963	4.7	4.7
塩化ビニール	0.05	"	$\left\{ \begin{array}{l} 3.8711 \\ 5.6191 \end{array} \right.$	4.2451	40.2	50.2
無可塑塩化ビニール	0.03	"	$\left\{ \begin{array}{l} 3.1934 \\ 3.1004 \end{array} \right.$	3.1469	29.8	22.3
塩化ビニリデンA	0.05	"	$\left\{ \begin{array}{l} 0.2700 \\ 0.3002 \end{array} \right.$	0.2851	2.7	3.4
// B	0.04	"	$\left\{ \begin{array}{l} 0.6148 \\ 0.5890 \end{array} \right.$	0.6019	5.7	5.7
ポリアミドA	0.035	"	$\left\{ \begin{array}{l} *16.9212 \\ *14.9276 \end{array} \right.$	15.9244	150.8	132.0
// B	0.035	"	$\left\{ \begin{array}{l} *28.7130 \\ *28.8390 \end{array} \right.$	28.7760	272.5	238.0
ポリエステル	0.04	"	$\left\{ \begin{array}{l} 1.1504 \\ 1.1516 \end{array} \right.$	1.1510	10.9	10.9
ポリカーボネート	0.03	"	$\left\{ \begin{array}{l} 8.4361 \\ 7.5094 \end{array} \right.$	7.9728	75.5	56.6
ポリセロ**	0.065	"	$\left\{ \begin{array}{l} 0.5936 \\ 0.8214 \end{array} \right.$	0.7075	6.7	10.8

注: * 2日間(48時間)貯蔵

** 高圧法ポリエチレン 0.045, セロファン 0.020mm

冷凍庫は強制通風型のアイスクリーム硬化室 $-30^{\circ}\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ の一隅で、通風量のもっとも少ない位置に有孔段ボール中に一重に並べて放置し、庫外に搬出する場合は金属罐に格納して密封し、室温に24時間放置し、解凍兼室温までの品温上昇を行なわしめた。その間の罐内における水蒸気の移動は無視した。

6. 追 試

ピンホール、密封不良のため追試を必要とする場合には、ポリエチレン類のうち、近以結果を得ているフィルムを対照に加えて、追試フィルムとともに測定し、結果に移動のあった場合は、貯蔵条件の誤差と見て、修正した。前記貯蔵条件は、複雑な要素を含むゆえ、各種フィルムが同一条件下で示した結果は、同一条件であると見なして比較可能と考えた。

実 験 結 果

1. 恒温中における透湿量

それぞれの厚さの異なるフィルムでの水蒸気透過量を第3日目より6日間の重量減を第2表に示す。ポリアミド（ナイロン）のみは著しく減量するので、6日間のかわりに2日間で測定した。表中の平均値が実測値であり、上下2層の総面積から 1m^2 当りの重量減を算出した。実際は主として上層の一面からの蒸出であるが、同一条件と見なして総面積で除した。しかし、フィルムの厚さが一定でないので、これを直ちに比較することは誤解を生ずる。フィルムの厚さと透湿量の関係は双曲線を示すが、 $0.03\sim 0.05\text{mm}$ （ポリセロは例外）の厚さの範囲で近似的に防湿性は厚みに反比例するので⁴⁾、同一の厚みすなわち 0.04mm の厚さに修正して比較した。

この結果、中圧法ポリエチレンが最低重量で、僅少の差で塩化ビニリデンA、低圧法ポリエチレンが続き、ポリプロピレン、塩化ビニリデンB、高圧法ポリエチレンの順で、ポリエステル、ポリセロまでは防湿性良好で、続く無可塑塩化ビニール、塩化ビニール、ポリカーボネ

第3表 各種フィルムの冷凍庫中における水蒸気透過量
 $5^{\circ}\pm 1.0^{\circ}\text{C}$ $80\sim 82\%$ R.H.

フ ィ ル ム 名	厚 さ mm	袋の大きさ cm^2	6日間貯蔵 における水 蒸気透過量 g	平 均 値 g	水 蒸 気 量 透 過 量 $\text{g}/\text{m}^2\cdot 24\text{hr}$	フィルムの 厚さ 0.04mm に換算 した値 $\text{g}/\text{m}^2\cdot 24\text{hr}$
高圧法ポリエチレン	0.08	$(11\times 8\times 2)$ 176	$\begin{cases} 0.0034 \\ 0.0059 \end{cases}$	0.0047	0.043	0.087
中圧法 "	0.05	"	$\begin{cases} 0.0016 \\ 0.0011 \end{cases}$	0.0014	0.012	0.015
低圧法 "	0.05	"	$\begin{cases} 0.0031 \\ 0.0023 \end{cases}$	0.0027	0.025	0.032
ポリプロピレン	0.035	"	$\begin{cases} 0.0029 \\ 0.0030 \end{cases}$	0.0030	0.027	0.024
塩 化 ビ ニ ー ル	0.04	"	$\begin{cases} 0.0483 \\ 0.0450 \end{cases}$	0.0467	0.441	0.441
無可塑塩化ビニール	0.035	"	$\begin{cases} 0.0706 \\ 0.0457 \end{cases}$	0.0577	0.547	0.478
塩 化 ビ ニ リ デ ン A	0.05	"	$\begin{cases} 0.0027 \\ 0.0042 \end{cases}$	0.0035	0.032	0.040
" B	0.04	$(11\times 6.2\times 2)$ 136.4	$\begin{cases} 0.0023 \\ 0.0050 \end{cases}$	0.0037	0.044	0.044
ポ リ ア ミ ド A	0.035	$(11\times 8\times 2)$ 176	$\begin{cases} 1.6760 \\ 1.8624 \end{cases}$	1.7292	16.7	14.6
" B	0.05	"	$\begin{cases} 0.9666 \\ 2.8366 \end{cases}$	1.9016	18.0	22.5
ポ リ エ ス テ ル	0.035	"	$\begin{cases} 0.0532 \\ 0.0513 \end{cases}$	0.0523	0.495	0.432
ポ リ カ ー ボ ネ ー ト	0.04	"	$\begin{cases} 0.3394 \\ 0.3153 \end{cases}$	0.3274	3.1	3.1
ポリセロ (ポリ 0.045) (セロ 0.02)	0.065	"	$\begin{cases} * \\ - \end{cases}$	—	—	—

注：* セロファンが冷蔵中に水分を吸収するの重量増あり。

ートは防湿性やや不良に属し、2種のポリアミドは防湿性不良と見なし得る。塩化ビニールは無可塑剤のものが高可塑剤含有のものより防湿性にすぐれる(約2倍)ことは注目すべきである。

2. 冷蔵庫中における透湿量

冷蔵庫中に保存した場合の各フィルムからの重量減を第3表に示す。前項と同様に0.04 mmの厚みの場合に修正して示した。全般的に恒温器中における場合よりも透湿量が減少し、低温における防湿性の増大を示した。中圧法ポリエチレンが最低であることは同様で、ポリプロピレン、低圧法ポリエチレン、塩化ビニリデンA, B, 高圧法ポリエチレンの順に変わり、低温による防湿性改良の傾向がフィルムの種類によって異なることが判明する。ポリセロは重量増を示したが、冷蔵中の吸湿によるものか不明であるので省略した。塩化ビニール類、ポリエステルは1桁大きい数値を示し、ポリカーボネート、ポリアミド類はやはり透湿性は大きであった。

3. 冷凍庫中における透湿量

同様に凍結6日間中における昇華透湿量を第4表に示す。大部分のフィルムは冷蔵の結果に近しい、わずかな減量を示したが、ポリカーボネート、ポリアミド類の透湿量大な種類の改良は著しいものがある。いずれの場合も、冷蔵中の防湿性よりも冷凍中のほうが防湿性大となることは注目に値する。概略1/2~1/7に減量するのである。

4. 各条件下による透湿量の比較

室温(恒温器)、冷蔵および冷凍温度における0.04 mmの厚みに修正した透湿量を一覧表にして示せば、第5表である。いずれの場合も同一条件での比較では各種ポリエチレン、ポリプロピレン、塩化ビニリデンが透湿性少なく、2種の塩化ビニール、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリセロは中等であり、ポリアミドは多い。また冷凍時に透湿量が少なく、冷蔵時は中等であり、恒温器中では多く、防湿性の優劣は同一傾向を示している。本

第4表 各種フィルムの冷凍庫中における水蒸気透過量
-30°C ± 0.5°C

フ ィ ル ム 名	厚 さ mm	袋の大きさ cm ²	6日間貯蔵 における水 蒸気透過量 g	平 均 値 g	水 蒸 気 透 過 量 g/m ² ·24 hr	フィルムの 厚さ0.04 mmに換算 した値 g/m ² ·24 hr
高圧法ポリエチレン	0.05	(11×8×2) 176	{ 0.0039 0.0021	0.0030	0.028	0.035
中圧法 "	0.05	"	{ 0.0008 0.0006	0.0007	0.007	0.008
低圧法 "	0.04	"	{ 0.0014 0.0016	0.0015	0.014	0.014
ポリプロピレン	0.04	"	{ 0.0036 0.0025	0.0031	0.029	0.029
塩化ビニール	0.05	"	{ 0.0251 0.0225	0.0238	0.226	0.282
無可塑塩化ビニール	0.03	"	{ 0.0156 0.0284	0.0220	0.208	0.156
塩化ビニリデンA	0.05	"	{ 0.0029 0.0019	0.0024	0.022	0.027
" B	0.04	"	{ 0.0029 0.0029	0.0029	0.027	0.027
ポリアミドA	0.035	"	{ 0.2763 0.3015	0.2889	2.736	2.396
" B	0.05	"	{ 0.3121 0.3904	0.3513	3.327	4.158
ポリエステル	0.04	"	{ 0.0191 0.0139	0.0165	0.156	0.156
ポリカーボネート	0.05	"	{ 0.0301 0.0558	0.0429	0.407	0.509
ポリセロ*	0.065	"	{ 0.0441 0.0605	0.0523	0.496	0.606

注: * 高圧法ポリエチレン 0.045, セロファン 0.020mm

第5表 各種フィルムの室温、冷蔵、冷凍放置中における水蒸気透過量の比較

	水蒸気透過量 g/m ² ·24hr		
	凍結 (-30°C)	冷蔵 (5°C)	室温 (37°C)
高圧法ポリエチレン	0.035	0.087	7.6
中圧法 //	0.008	0.015	3.0
低圧法 //	0.014	0.032	3.9
ポリプロピレン	0.029	0.024	4.7
塩化ビニール	0.289	0.441	50.2
無可塑塩化ビニール	0.156	0.478	22.3
塩化ビニリデンA	0.027	0.040	3.4
B	0.027	0.044	5.7
ポリアミドA	2.396	14.6	132.0
B	4.158	22.5	238.0
ポリエステル	0.156	0.432	10.9
ポリカーボネート	0.509	3.1	56.6
ポリセロ	0.606	—	10.8

表によって室温に対し冷蔵における透湿量の減少率、さらに冷凍への減少率の概略が判明する。たとえば、高圧法ポリエチレンの場合、冷蔵では約1/100の透湿量となり、冷凍では約1/200になるのに対し、中圧法ポリエチレンは冷蔵で約1/200になり、冷凍約1/400になる。塩化ビニリデンは冷蔵で約1/100になるが、冷凍の場合は1/200までは減量しないのである。

要 約

恒温器の37°Cでの透湿量を対照として、+5°Cの冷蔵、さらに-30°Cの冷凍温度における各種プラスチックフィルムの防湿性の比較を行なった結果、つぎのことが判明した。

(1) 各温度における各種フィルムの防湿性の優劣の傾向はほぼ一定である。

(2) しかし、冷蔵、凍結温度への温度低下に伴う減少率は必ずしも一定しない。

(3) -37°Cの場合よりも5°Cのほうが著しく透湿量が減少する。

(4) 冷蔵から凍結温度への低下による透湿量の減少率は室温より冷蔵への低下に伴う減少率より遙かに小である。

(5) 凍結温度における防湿性は冷蔵温度のそれにより推定できる。

文 献

- 1) 岡野一郎：プラスチック年鑑，(工業調査会)，p. 116 (1962)。
- 2) WINTERS, R.M.: *Modern Packaging*, **33**, (3), 188 (1959)。
- 3) DAVIS, E.G., et al.: *Modern Packaging*, **33**, (7), 208 (1960)。
- 4) 渡辺 渉：食品包装論，第1版，(光琳書院)，p. 221, p. 37 (1961)。
- 5) NINNEMAN, K.W. and SIMERL, L.E.: *Modern Packaging*, **35**, (4), 137 (1961)。

(1962年11月28日受理)