講座「プラスチック包装容器」(第I講)

J. Jpn. Soc. Colour Mater., 80 [1], 32-39 (2007)

プラスチック包装容器の分類と使用材料

葛良忠彦*

1. はじめに

食品包装材料としては、ガラス、金属、紙、プラスチックなど種々の材料が現在用いられている。これらの材料のうち、ガラスと金属は古い時代から包装材料として使用されてきた。近年になって紙が使用されるようになった。その後、化学工業が発展し、種々のプラスチック材料が提供されるようになると、包装材料への適用が行われるようになった。プラスチック材料は、軽量であること、種々の形態に加工可能であることをはじめ、多くの長所をもっているため、包装材料としての使用量が急増した。また、プラスチック材料には、特性の異なる種々のものがある。これらの特性を利用して現在種々の機能をもったプラスチック包装容器が開発されている。

第I講では、プラスチック包装容器の分類と使用材料について解説する。

なお、本シリーズは、3回を予定しており、第II講は、プラスチック包装容器の構成と製造方法、第III講では、新規プラスチック包装容器の開発状況について述べる。

2. プラスチック包装容器の分類

プラスチック包装容器としては、種々の形態のものが使用されている。これは、プラスチック材料には種々の加工法が適用可能であり、種々の形態に成形が可能であることによっている。

図-1に、プラスチック包装容器の分類を示す。この分類は、包装容器の加工法と形態によるものである。

フィルム包装としては、一般に袋（パウチ）の形態での用途が一般的である。穀物、豆類、野菜、麺類、パンなどの包装には、単層のパウチが使用されているが、調理食品など、保存性の要求度が高い内容品の場合、多層パウチが適用されている。

パウチ以外のフィルム包装としては、シュリンクフィルム、ストレッチフィルム、ラップフィルムなどがある。シュリンクフィルムは、個装されたものをいくつかまとめて集合包装にする場合に使用される。また、ボトルなどのシュリンクラベルとしても使用されている。ストレッチフィルムは、個装用としては、精肉や水産物などのトレイパックのオーバーラップに適用され

図-1 プラスチック包装容器の分類

ている。輸送包装の分野でも使用されており、パレット包装にも適用されている。ラップフィルムは、家庭用の需要が多い。

シート成形容器は、押出シートを真空成形や圧空成形などの熱成形によって製造される。単層のものと多層のものがあり、形態としてはカップとトレイが一般的である。フルーツパックのように大型のものもある。また、プリスターパックとしても使用されている。

射出成形容器は、食品包装分野での使用量は比較的少ない。射出成形カップは、プリンやゼリーなどの容器として使用されている。トレイは、マーガリンなどの容器に適用されている。びんビールなどの輸送用のクレートコンテナは射出成形で作られている。

ブロー成形容器は、ボトル形状のものは、飲料や醤油・ソースなどの液状食品に使用されている。広口びんは、ジャムなどの粘度の高い液状食品に用いられている。飲料用は単層のPETボトルが主要であるが、酸化しやすい飲料や食品には、酸素ガスバリアー性の高い材料との多層容器が適用されている。

以上のような種々の形態の包装容器には、その形態に加工するのに適し、その包装容器に要求される特性をもつプラスチッ

〔氏名〕 かつら ただひこ
 〔現職〕 包装科学研究所 主席研究員
 〔趣味〕 登山、山スキー、チェロ演奏、謡曲、写真
 〔経歴〕 1965年京都大学工学部高分子化学科卒。1971年京都大学工学研究科博士課程修了。同年東洋製罐(株)入社。東洋製罐グループ総合研究所勤務。2003年同社定年退職。2004年より現職。

受付日：2006年10月3日 受理日：2006年10月5日
 Classification of Plastic Packages and Plastic Resins for Packaging
 Tadahiko KATSURA

*包装科学研究所
 神奈川県横浜市栄区犬山町61-4 (〒247-0026)

表-2 包装容器に対する要求特性

品質保全性 バリアー性 内容品保護性 安定性	各種ガス、水、水蒸気、香気、臭気、光など 引張強度、衝撃強度、突刺強度、ヒートシール強度、耐ピンボール性など 耐内容品性、耐水性、耐油性、耐熱性、耐寒性など
安全性、衛生性	有害物質、異味、異臭の移行のないこと 微生物、虫、ほこりが入らないこと
便利性	軽量、易開封性、ユニバーサルデザイン
商品性	ディスプレイ性、透明性、表示、標準化など
経済性	生産性、保管性、輸送、材料価格
作業性 機械加工適性 印刷適性 ヒートシール性	剛性、滑り性など
環境対応性	廃棄物処理性、リサイクル適性、レスマテリアルなど

表-1 各種プラスチック包装器に適用されるプラスチックの種類

包装容器の形態	使用プラスチックの種類
フィルム	LDPE, HDPE, EVA, PP, PET, PS
シート成形容器	PS, A-PET, PP
ブロー成形容器	PET, HDPE, LDPE, PP
射出成形容器・コンテナ	PP, PS, HDPE
押出ラミネート製品	LDPE, PP
発泡製品	PS, HDPE
延伸フラットヤーン	PP, HDPE

LDPE：低密度ポリエチレン
 HDPE：高密度ポリエチレン
 EVA：エチレン酢酸ビニル共重合体
 PP：ポリプロピレン
 PET：ポリエチレンテレフタレート
 PS：ポリスチレン
 A-PET：非晶性PET

ク材料が使用されている。表-1に、各種プラスチック包装容器に適用されているプラスチックの種類を示す。

3. プラスチック包装容器の要求特性と包装形態

包装には、物を輸送するための輸送包装と、食品や医薬品などの個装に見られる貯蔵機能を重視した包装とがある。

食品や医薬品などの個装包装の場合、内容品に及ぼす外的要因の主なものとしては、酸素、水分、光、温度、微生物などが挙げられる。包装の機能としては、このような外的要因を抑えることが必要であり、これらの要因を制御する種々の技法が用いられている。

主に酸素などのガスの透過を防ぐための技法としては、真空包装技法、ガス置換包装技法、ガスバリアー包装技法、脱酸素剤封入包装技法、酸素吸収性容器包装技法などが挙げられる。また、野菜や果物などの青果物の鮮度を保持するための包装では、酸素や炭酸ガスの透過を制御する技法が必要となる。

乾燥食品や医薬品の包装では、水分の侵入を防止することが重要であり、防湿包装が適用されている。水分は、物理的に内

表-3 主要食品包装技法と要求特性および包装形態

包装技法	要求特性	包装形態
真空包装	ガスバリアー性 防湿性 突刺強度	パウチ
ガス置換包装	ガスバリアー性 防湿性 低温ヒートシール性	パウチ トレイ
脱酸素剤 封入包装	ガスバリアー性 防湿性	パウチ トレイ、カップ
酸素吸収性 容器包装	酸素ガス吸収性 トリガー機構	パウチ、トレイ カップ、ボトル
鮮度保持包装	ガス選択透過性 防湿性 エチレンガス吸着性	パウチ トレイ 段ボールケース
アセプティック (無菌)包装	ガスバリアー性 殺菌処理適性	パウチ、深紋容器 カップ、ボトル
冷凍食品包装	低温耐衝撃性 低温耐ピンホール性 突刺強度	パウチ トレイ
乾燥食品包装	防湿性 ガスバリアー性	パウチ
レトルト食品包装	ガスバリアー性 耐熱性	パウチ、トレイ カップ
飲料・液体食品包装	ガスバリアー性、透明性 自立性、非吸着性	ボトル、カップ スタンディングパウチ

容品に影響を与えるだけでなく、水分の存在は微生物の繁殖する原因にもなる。

光は、その物理化学的作用により、食品や医薬品の変質・劣化の原因となる。とくに、紫外線の作用は強力である。また、酸素の存在で酸化反応の速度が顕著となる。包装材料には透明性が要求されることがあり、このような包装材料では、紫外線を吸収するための設計が必要となる。

食品包装の場合、微生物を制御する技法がとくに重要である。微生物を制御する方法としては、熱、殺菌剤、放射線などによる殺菌、温度、水分、雰囲気ガスの制御による静菌、洗

浄、ろ過などによる除菌など、種々の技法がある。無菌・無菌化包装技法は、微生物を遮断する技法であるが、内容品や包装材料は、熱や薬剤、あるいは放射線などにより殺菌される。

以上述べた種々の包装技法で使用される包装材料には、包装技法の種類により多少異なるが、一般的に表-2に示すような特性が要求される。また表-3には、主要な食品包装技法に使用される包装材料に要求される主な特性とプラスチック包装の場合の包装形態を示す。プラスチック包装材料は、現在食品包装で最も多く使用されているが、この場合ガスバリア性が最も重要な要求特性である。

4. 包装用プラスチックの種類と特性

表-1に、各種プラスチック包装容器に適用されているプラスチックの種類を示したが、これら包装容器に使用されているプラスチック樹脂材料の特性と包装容器への用途例を以下に示す。

4.1 ポリエチレン

ポリエチレン (PE) は、エチレン $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ がほぼ線状に結合した $(-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -)_n$ の連鎖からなる熱可塑性樹脂で、その重合度 n は数百～数万のものが工業的に生産されている。 n が数万以上のものは、特異な性質をもつことから超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) として区別している。分岐度、分岐の種類、分布などにより密度や特性が変わる。ポリエチレンは、一般に密度を基準にして分類されており、高密度ポリエチレン (HDPE, $0.941 \sim 0.965 \text{ g/cm}^3$)、中密度ポリエチレン (MDPE, $0.926 \sim 0.940 \text{ g/cm}^3$)、低密度ポリエチレン (LDPE, $0.910 \sim 0.925 \text{ g/cm}^3$) に分類される。また、エチレンと α -オレフィンとの共重合により作られた低密度ポリエチレンは線状低密度ポリエチレン (LLDPE) と呼ばれる。図-2に、LDPE, LLDPE, およびHDPEの分子構造の概念を示す。

PEはフィルムに加工されて使用される量が最も多い。LDPE, LLDPE, HDPEいずれも単体フィルムで袋用材料として多用されている。また、PEはヒートシール性が非常に良好であるため、多層パウチのヒートシール材 (シーラント) としての用途も多い。シーラントとして使用される場合、フィルムにしたもの

のを接着剤で基材とラミネートする場合と、基材に押出コーティングが行われる場合がある。スナックなどの軽包装用パウチや紙カーターのシーラントの場合は後者の押出ラミネーションが適用されている。

PEはブローボトル用樹脂材料としても使用されている。とくに、HDPEは、洗剤やシャンプー、リンスなどのトイレットリー製品用のボトル、あるいはガスバリア性樹脂であるEVOHと多層化されて食用油用ボトル材料としての使用量が多い。LDPEはHDPEより透明性に優れており、柔軟性を必要とする小形の製品に用いられる。LDPEとEVOHとの多層ブロー成形品は、マヨネーズやケチャップ用のスクイーズボトルや香辛料用のブローチューブとして使用されている。LLDPEはフィルムとして大量に使用されているが、溶融弾性が小さくて高速形成性や耐ドロウダウン性に欠けるため、ブロー成形用にはあまり使用されていない。

一般に、PEは押出ブロー成形法で成形され、ブロー成形用樹脂グレードとしては、押出特性の良好な比較的メルトインデックスの小さい、すなわち分子量の高いものが使用される。

4.2 ポリプロピレン

ポリプロピレン (PP) は、プロピレン $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_3)$ が直線状に結合したポリマーで、PEと異なり分子鎖に1個おきに $-\text{CH}_3$ の側鎖がついている。この側鎖の立体配置、すなわち立体規則性がPPの性質に大きな影響を与える。このメチル基側鎖が主鎖の同じ側に規則正しく配列しているアイソタクチックポリプロピレン (it-PP) は、結晶性が高く機械的性質に優れているので工業的に生産されている。通常、ポリプロピレン (PP) と言えば、アイソタクチックポリプロピレン (it-PP) を指す。

PPは、チーグラー・ナツタ触媒で30気圧程度以下の圧力で100℃程度までの温度で重合される。PPの特性を改良するために、プロピレンに少量のエチレンをランダムあるいはブロック共重合する技術やプロピレンにはかの少量の α -オレフィンを共重合する技術が開発され、種々の共重合体 (コポリマー) が生産されている。

PPの特性は、アイソタクチック構造の割合、分子量、分子量分布などによって定まるが、共重合体では共重合の様式、共重合単量体 (モノマー) の種類と量、および分布の仕方により定まる。ランダム共重合体では、一般に耐寒性、耐衝撃性など、PPの強靱性が改良されるが、剛性が低下する。ブロック共重合体では、剛性を比較的高く維持しつつ耐寒性、耐衝撃性が改良される。表-4に、PPの各タイプ間の主要特性比較を示す。

PPの用途としてはPEと同様にフィルムが多い。単体フィルムのパウチの用途が量的に多いが、強度や耐熱性に優れるため、水物のパウチやレトルトパウチの内面シーラントとして使

表-4 PPのタイプ間主要特性比較

引張強さ	ホモポリマー>ブロックコポリマー>ランダムコポリマー
耐性	ホモポリマー>ランダムコポリマー>ブロックコポリマー
耐衝撃性	ブロックコポリマー>ランダムコポリマー>ホモポリマー
透明性	ランダムコポリマー>ホモポリマー>ブロックコポリマー
光沢	ホモポリマー>ランダムコポリマー>ブロックコポリマー
表面堅さ	ホモポリマー>ブロックコポリマー>ランダムコポリマー

図-2 各種PEの分子構造の概念

PET原料の製法

(1) DMT法

(2) PTA法

図-3 PETの製造法

用されている。レトルトパウチ用としては、耐熱性と低温耐衝撃性が要求されるため、エチレン-プロピレンブロック共重合体のフィルムが適用されている。

PPは2軸延伸を行うと強度特性が非常に良好となる。このため、2軸延伸PP (OPP) フィルムがパウチ用の外面基材フィルムとして使用されている。また、ポリ塩化ビニリデン (PVDC) をコーティングしたフィルム (KOP) もガスバリアー包材として使用されている。

PPはブロー成形材料としても使用されている。

ブロー成形用のPPの種類としては、用途に応じてPPホモポリマー、ランダム共重合体、ブロック共重合体いずれも使用されている。ホモポリマーは剛性、耐熱性に優れるが、低温耐衝撃強度が劣る。エチレンを1~6 wt%ランダム共重合させたコポリマーは、ホモポリマーに比べて透明性、光沢、低温耐衝撃強度が改良される。また、ブロック共重合体にするにより透明性は低下するが、低温耐衝撃強度は大幅に改良される。

PPブロー成形品の用途としては、洗剤、トイレタリー製品、化粧品などの非食品用ボトル、医療用輸液ボトル、あるいは食品用としてエチレンビニルアルコール共重合体 (EVOH) との多層ボトルなどがある。

その他の用途として、PPは押出成形によりシートに加工され、真空・圧空によりトレイやカップにされて使用されている。単層のものとEVOHとの多層構成のものがある。

4.3 ポリエチレンテレフタレート

ポリエチレンテレフタレート (PET) は、テレフタル酸とエチレングリコールの縮合体ポリマーである。工業的に使用されている合成法は、図-3に示すように、2工程からなる。まず第1工程で中間体のテレフタル酸ビスヒドロキシエチル (BHET) が合成される。このBHETは、テレフタル酸ジメチルとエチレ

ングリコールのエステル交換反応、あるいはテレフタル酸とエチレングリコールの直接エステル化反応の二つの方法で合成される。第2工程は、BHETの重縮合反応である。触媒としては、アンチモン (Sb) やゲルマニウム (Ge) などの化合物が用いられている。重縮合反応は高温のほうが生産性の点で有利であり、熔融重合が行われている。しかし、反応温度が高すぎると、環状オリゴマーやアルデヒドの生成、末端カルボキシル基の増加などポリマーの品質上好ましくない結果となる。このため、高品質で高重合度のポリマーを得る手段として、ポリマーの融点より20~50℃低い温度で反応を行う固相重合法もある。固相重合はモノマーであるBHETから適用が可能であるが、通常は熔融重合で得られたポリマーをさらに高重合度化するための手段として使われている。

PET樹脂は、最初繊維用材料として応用され、次にフィルムに使用されるようになった。包装用フィルムとしては、耐熱性、寸法安定性に優れるため、多層パウチ材料の外面印刷基材としての用途が多い。また、PVDCコーティングやアルミ蒸着用の基材フィルムとしても使用されている。最近では、シリカやアルミナの透明無機コーティング用基材としても多用されている。

PET樹脂は、透明性、耐薬品性、衛生性、強度物性、ガスバリアー性、廃棄物処理性などに優れているため、ブローボトル用材料として非常に適している。このため、ボトル用材料としての需要が急激に増加している。

ブローボトル成形用のPETは、熔融重合によるものと固相重合によるものの両方が用いられている。熔融重合によるものは非晶状のチップで、主として洗剤やしょう油などの容器に用いられる。一方、固相重合によるものは結晶化したチップであり、オリゴマーやアルデヒドなどの重合副生物の含有量が少ない。

ボトル成形に用いられるPETの重合度は100~200程度 (極

限粘度IVとして0.6~1.0)である。一般に重合度が高いほどボトル性能は向上するが、樹脂価格、成形性などを考慮し、用途ごとに適切な重合度が選択されている。

4.4 ポリ塩化ビニル

ポリ塩化ビニル(PVC)は塩化ビニル $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{Cl})$ の重合体で、一般に塩化ビニルを主成分とする共重合体も含めて塩化ビニル樹脂(塩ビ)と呼ばれる。ラジカル反応による塊状、溶液、乳化、懸濁重合により作られるが、懸濁重合が一般的である。共重合体としては、酢酸ビニルやオレフィンとの共重合体がある。市販のPVCの重合度は400~3000で、汎用品は700~1500である。結晶化度は数%と低く、非晶性ポリマーに属する。これはPVCの立体規則性が低いためである。

PVCは単独で使用されることは少なく、可塑剤、安定剤、充填剤、その他の添加剤を配合して成形用コンパウンドを作り成形加工に供される。

PVCの特徴は良好な強度特性と難燃性である。また、配合により硬質から軟質まで、広い範囲の特性をもたせることができる。欠点は耐熱性が劣り熱分解しやすいことと廃棄物の処理が困難であることである。

成形用コンパウンドには、硬質と可塑剤などを入れて可塑化した軟質とがあり、前者はパイプ、板、シート、各種成形品などに、後者はフィルム、レザーなどに加工され、日用雑貨品、包装資材、土木建築資材、電気絶縁材料、農業用資材に幅広く利用されている。

包装材料としては、硬質PVCがブローボトルとシート成形容器に、軟質PVCがストレッチフィルムに適用されてきた。しかし、環境問題から非塩素系のものに代替が進んでいる。

4.5 ポリスチレン

ポリスチレン(PS)は、スチレンをラジカル重合させて得られるポリマーである。工業的には、ラジカル開始剤の存在下で塊状、溶液、乳化、懸濁重合されるが、カチオン重合、アニオン重合も可能である。立体規則性のあるPSも知られているが、プラスチック材料として実用化されているものは非晶性のアタチック構造のもので、無色透明で屈折率が高く、比重が小さく、優れた電気的特性をもち、剛性も大きいため、成形品として、日用雑貨品や包装材料に多用されている。

一般のPSは、GPポリスチレン(GPPS, general purpose polystyrene)と呼ばれるが、脆い欠点があるため、これにブタジェン共重合体などの弾性体をブレンドして耐衝撃性を改良した耐衝撃性ポリスチレン(HIPS, high impact polystyrene)も使用されている。

包装材料としては、シートからの熱成形によるトレイやカップの用途が多い。この用途には、2軸延伸PS(OPS)やHIPSのシート、あるいはポリスチレンペーパー(PSP)と呼ばれる発泡シートが用いられる。また、発泡ビーズから成形される容器もカップ麺などの容器として使用されている。

PS発泡体は輸送包装材料としても重要で、緩衝材や鮮魚用のトロ箱などに使用されている。

その他には、延伸フィルムはシュリンクフィルムとして、射出成形容器はデザート食品などのカップとして、またブロー成形品は乳酸飲料の容器として使用されている。ブロー成形用と

しては、HIPSが用いられており、成形は延伸工程のない射出ブローにより行われている。

4.6 ポリアミド(ナイロン)

ポリアミド(PA)の種類は多く、ポリアミド6, 66, 610, 612, 46, 11, 12, MXD6, あるいは芳香族ポリアミドやアモルフラス系ポリアミドなどがある。最初にdu Pont社により開発・実用化されたのは、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の縮合体であるポリヘキサメチレンジアミド(ポリアミド66)で、この樹脂の繊維はナイロンと命名された。現在では、ナイロンという呼び名は、合成ポリアミドをあらわす一般名となっている。米国ではこのナイロン66の使用量が多いが、日本では、ε-カプロラクタムを開環重合させたポリカプロアミド(ナイロン6)が主要なポリアミドである。

ナイロンは、繊維やフィルムとして、また汎用エンブラとして各種成形品用材料に使用されている。

包装材料としては、ナイロン6の2軸延伸フィルムが多用されている。ナイロン6の結晶は、分子鎖間のアミド基で水素結合が形成されている。このため、バランスよく2軸延伸するためには高度の技術が要求される。ナイロンの2軸延伸方式には、Tダイ押出し/同時延伸法、Tダイ押出し/逐次延伸法、チューブロー押出し/同時延伸法、の3方式があり、それぞれ熱収縮性のバランスに若干の差が見られる。2軸延伸ナイロン6(ONY)は、耐ピンホール性、耐摩耗性、耐衝撃性に優れているため、冷凍食品用包材として多用されている。レトルトパウチには、透明タイプの基材として使用されている。レトルト用途には、とくに熱収縮性バランスの良好なグレードを使用する必要がある。

ONYのガスバリア性は比較的良好であるため、ガスバリアー材としての役割ももっている。さらにガスバリアー性が必要な用途には、酸素ガスバリアー性が良好なメタキシリレンジアミド(MXD6ナイロン)との共押出多層フィルム(NY6/MXD6/NY6)が用いられている。MXD6ナイロンは、PETと共射出ブロー成形され、ビールなどの飲料用多層ボトルとしても使用されている。

4.7 ポリビニルアルコール

ポリビニルアルコール(PVA)は、ポリ酢酸ビニル(PVAc)をけん化して得られる $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-)_n$ の連鎖からなる水溶性樹脂である。1924年にドイツで発明されたが、耐水性が低いために用途がなかった。その後日本で研究が行われた結果、アルデヒドによるアセタール化により耐水性が改善されることが明らかとなり、合成樹脂ビニロンが完成した。その後、PVAは繊維以外の用途開発が進み、繊維用糊剤、紙加工剤、接着剤、乳化分散安定剤、フィルムなどとして使用されるようになった。

フィルムとしては、薬剤、殺虫剤、洗剤、染料、漂白剤、病院用洗濯袋などに水に溶ける機能を活かした用途がある。Tダイキャスト法で製膜して2軸延伸し、熱処理を行うと耐水性、耐熱性、力学的性質、ガスバリアー性が向上するため、2軸延伸フィルムは食品用包装材料として使用されている。

4.8 エチレンビニルアルコール共重合体

ポリビニルアルコール(PVA)は、乾燥状態では非常に良好

図-4 EVOHのエチレン含有量と融点 (T_m)、結晶化温度 (T_c)、ガラス転移点 (T_g) の関係¹⁾

図-5 EVOHのエチレン含有量と酸素、水蒸気透過量の関係¹⁾

なガスバリアー性を示す。しかし、PVAは親水性樹脂であり、高湿度状態では極度にガスバリアー性が低下する。また融点と分解温度が接近しているため成形が難しいなどの理由により用途が限定されていた。エチレンビニルアルコール共重合体 (EVOH) はこれらの欠点を改良する目的で開発された。EVOHは、エチレン酢酸ビニル共重合体をけん化して製造される。共重合比により、融点、結晶化温度、ガラス転移点は、図-4に示すように大きく変化する¹⁾。図-5に、EVOHのエチレン含有量と酸素および水蒸気の透過量の関係を示す¹⁾。エチレン含有量により酸素透過量の湿度依存性が大きく変化する。ビニルアルコール単位の含有率が多いほど、低湿度でのガスバリアー性は良好となるが、高湿度側では悪くなるので、用途に応じて適切

な重合比のEVOHが使用される。

EVOHは食品包装材料のガスバリアー材として最も重要なものである。EVOH単体フィルムは、PETなどの基材フィルムおよびポリオレフィンのシーラントフィルムとラミネートされパウチ包材として使用される。ポリオレフィンとの共押出多層フィルムは、畜肉加工品の無菌充填用包材として多用されている。シート成形容器、ブローボトル、チューブなどのガスバリアー材としても重要な位置を占めている。

4.9 ポリ塩化ビニリデン

ポリ塩化ビニリデン (PVDC) は塩化ビニリデン (VDC, $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$) の重合体である。しかし、塩化ビニリデンの単独重合体は軟化温度が高く、かつ分解温度に接近しているためと、可塑剤との相溶性が悪いために、溶融成形加工が困難である。このため、市販されているPVDCは、必ずほかのモノマーとの共重合体である。最も一般的なコモノマーは塩化ビニル (VC) で、通常、繊維用はVDC 80~90 wt%, VC 20~10 wt%, フィルム用はVDC 85~70 wt%, VC 15~30 wt%の混合物を用いて重合される。しかし、PVDCは塩素含有量が多いため、そのままでは軟化点以上の温度で脱塩酸による分解が起こりやすい。このため、一般に可塑剤や熱安定剤が配合されている。食品包装材に使用される配合剤は、衛生的に問題のない、たとえば、エポキシ化大豆油。エポキシ化アミノ油などのエポキシ系安定剤 (可塑効果を兼ねる)、フェノール系抗酸化剤、クエン酸ブチルエステル (加工助剤) の組み合わせが用いられる。

食品包装材料としては、OPPやPETなどの基材フィルムにコーティングされたり、フィルムの形で使用される。PVDCコートフィルムのコーティング法としては、界面活性剤などで乳化したエマルションを用いるエマルション法と、PVDC樹脂粉末を溶剤に溶解させて塗工するレジン法とがある。レジン法のPVDCコートフィルムのほうがガスバリアー性は良好である。

PVDCフィルムのガスバリアー性は、VCの含有量や可塑剤などの配合量によって大きく異なる。バリアー性を低下させる可塑剤などの添加剤をほとんど含まない内部可塑化グレードも市販されている。また、塩化ビニリデン/アクリル酸エステル系コポリマータイプのPVDCもある。このタイプの酸素ガスバリアー性は非常に良好である。また、バリアー性の湿度依存性もなく、レトルトによるバリアー性の低下もない。

PVDCのコーティングフィルムやPVDCフィルムもPVCと同様に環境問題から使用量が低下しており、非塩素系の材料への代替が進んでいる。

4.10 ポリアクリロニトリル

ポリアクリロニトリル (PAN) は、アクリロニトリル (AN, $\text{CH}_2=\text{CCN}$) を主成分として重合された熱可塑性樹脂である。PAN樹脂の明確な定義はないが、ポリオレフィン等衛生協議会 (ポリ衛協) のPAN部会では、主成分としてアクリロニトリル、メタアクリロニトリルなどのニトリル類を50%以上含有し、スチレン、アクリル酸エステル類とのコポリマーないしそのコポリマーを連続相とし、ブタジエンなどの弾性体相が化学結合または混合の形で分散したものとしている。

PAN樹脂は、バリアー性、耐薬品性、芳香性に優れている。ガスバリアー性は、EVOHやPVDCに比較して劣るが、ガソリ

ンや有機溶剤に対するバリアー性に優れている。また、多くの有機溶剤に対して侵されないとともに、香気成分のメントール、リモネン、カンフルなどの精油に対しても侵されず、収着量も少ない。したがって、溶剤関係の容器材料、保香性包装材料としての用途に使用できる。

4.11 ポリカーボネート

ポリカーボネート (PC) は、一般式 $(-O-R-O-CO-)_n$ で示される炭酸のポリエステルであり、Rの種類によって脂肪族PC、脂肪族-芳香族PC、芳香族PCに分類される。4,4'-ジヒドロキシジフェニルアルカンからは多種のPCが得られるが、工業的には、4,4'-ジヒドロキシジフェニル-2,2-プロパン (ビスフェノールA) とホスゲン $COCl_2$ から大部分生産されている。

PCはエンブラに属し、耐衝撃性が大きく、強靱なプラスチックである。また、透明性、耐候性、耐水性が良好である。

PCのブロー成形品としては、哺乳びん、医療容器、目薬容器など、あるいは、大型の蒸留水容器、ミルク容器、飲料水用クーラーの付属貯水容器として使用実績がある。しかし、ビスフェノールAの環境ホルモン問題から、PCの哺乳びんなどは使用されなくなった。

PCは表面光沢性にも優れている。このため、ブローボトルの光沢性を向上させる目的で、ポリオレフィン系多層ボトルの最外層に適用されたこともある。

4.12 エンジニアリングプラスチック

エンジニアリングプラスチック (エンブラ) は、工業製品や工業用部品の成形材料として使用されるプラスチックの総称である。エンブラは、一般的には「金属代替が可能な高性能プラスチックの総称」であり、また「汎用プラスチック (PE, PP, PVC, PS, ABS) に比べ、強度や耐熱性に優れ、工業用成形素材として、構造および機能部品に使用される高性能プラスチック」と定義されることもある²⁾。

エンブラは、その耐熱性により、汎用エンブラと特殊エンブラに分けられており、さらに特殊エンブラで、耐熱性が250℃以上のものはスーパーエンブラとも呼ばれている³⁾。

汎用エンブラとしては、ポリアミド (ナイロン)、ポリオキシメチレン (POM)、ポリカーボネート (PC)、変性ポリフェニレンオキサイド (PPO)、ポリブチレンテレフタレート (PBT)、強化ポリエチレンテレフタレートなどがある。ポリサルフォン (PSF)、ポリエーテルサルフォン (PES)、ポリフェニレンスルファイド (PPS)、ポリアリレート、芳香族ポリエステル、ポリエーテルイミド (PEI)、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、ポリアミドイミド (PAI)、ポリイミド (PI) などは特殊 (またはスーパー) エンブラである。

エンブラの成形には、一種類のエンブラが使用される以外に、エンブラと汎用樹脂、あるいはエンブラとエンブラのブレンドあるいはアロイとしても多く使用されている。

エンブラを用いた容器の例としては、前述のポリカーボネート (PC) のボトルやポリアミドイミドの耐熱コーティングなどが挙げられるが、包装材料としての適用例は少ない。

4.13 生分解性ポリマー

生分解性ポリマーは、天然高分子系、微生物産生系、化学合成系に大別される。天然高分子系の最も代表的なものは、澱粉

系のもので、一般に加工性を向上させるために、ポリカプロラクトン (PCL) やセルロースなどとのブレンドタイプが開発されている。甲殻類のエビやカニの甲羅に含まれるキトサンを利用したものもある。微生物産生系の代表的なものは、脂肪族ポリエステルポリヒドロキシブチレート (PHB) である。ヒドロキシバリラート (HV) とのコポリマータイプも上市されたことがある。

化学合成系生分解性ポリマーとして実用化されたものとしては、ポリカプロラクトン (PCL)、ポリブチレンサクシネート (PBS)、ポリエチレンサクシネート (PES)、ポリ乳酸 (PLA) などがある。

ポリカプロラクトン (PCL) は、 $-(CH_2)_5-COO-$ のユニットの繰返し構造をもつ熱可塑性樹脂で、分子鎖コンフォメーションの可撓性が大きいので軟質で、融点は60℃と低い。

ポリブチレンサクシネート (PBS) とポリエチレンサクシネート (PES) は、脂肪族ポリエステルで、PBSの熱変形温度や結晶融点はPE並であり、押出し、ブロー、インジェクションなどの方法による成形加工が可能である。PESはPBSのメチレン連鎖を短縮させて分子鎖の可撓性をいくぶん低めたタイプである。PESのガスバリアー性は比較的良好で、2軸延伸PETと同程度である。

ポリ乳酸 (PLA) は、トウモロコシなどの再生可能な植物から合成される乳酸を原料としたポリマーである。PLAのガラス転移点は60℃、結晶融点は180℃と高く、熱的にはポリスチレン (PS) に類似している。フィルム・シート成形、射出成形、ブロー成形が可能であるが、室温ではガラス状態にある硬質系であるため、ブレンドや共重合により改質も行われている。

生分解性ポリマーの用途としては、マルチフィルム、釣り糸、土木工事用の保水シートなど、環境中で利用される分野のものが先行している。食品包装用としては、ファーストフード容器、即席食品容器、弁当箱、生鮮食品のトレイなどの用途が期待できる。

文 献

- 1) 植村純一：“食品包装用複合フィルム便覧”，日本食品出版社，p.17 (1997)。
- 2) 後藤秀夫：“エンブラ90”，第1章，日刊工業新聞社 (1989)。
- 3) 高分子学会編：“プラスチック加工技術ハンドブック”，p.675，日刊工業新聞社 (1995)。

用語解説

α-オレフィン

一般式 C_nH_{2n} であらわされる脂肪族の不飽和炭化水素化合物の中で、不飽和結合を分子の末端にもつものの総称。一般には、炭素数20程度までの化合物を言う。

共重合

2種以上の単量体 (モノマー) を用いる重合を言う。共重合に用いる単量体をとくに共単量体 (コモノマー) と言うこともある。使用単量体が2種か3種かを明確にするためには、二元共重合、三元共重合という呼び方をする。

ヒートシール

パウチなどの袋状の包材を製造するときにプラスチック同士を接着させるための技法の一つ。接着させるプラスチックフィル

ムを重ねあわせ、加熱した金属バーを直接あるいは耐熱フィルムや緩衝材を介して圧接し、熱伝導によって溶着させる方法である。ヒートシール方式には、熱板シール（バーシール）、回転ロールシール、ベルトシール（バンドシール）、溶断シールなどがある。

ドローダウン

押出ブロー成形において、ダイから押出されたパリソンが自重により引き伸ばされることを言う。これによってパリソンは上部よりも下部のほうが直径、肉厚ともに大きくなる。パリソンの温度が高いほど、押出速度が遅いほど起こりやすく、製品肉厚の不均一を招く原因になる。

メルトインデックス (MI)

熱可塑性樹脂の溶融時における流動性をあらわす尺度。メルトフローレイトとも言われる。JISやASTMで規定されたメルトインデクサーによって一定圧力と一定温度で規定の寸法をもったダイから溶融樹脂を流出させた場合の質量（10分間当たりのグラム数）であらわし、単位はつけない。樹脂の分子量が大きくなるとメルトインデックスは小さくなる。

立体規則性

主鎖原子に、異なる二つの側鎖置換基をもつ高分子には、二種類の立体異性が生じる。この立体異性を示す部分の高分子鎖中での配列の仕方あるいは秩序を立体規則性と言う。配列の正しい高分子を立体規則性重合体（ポリマー）と呼び、側鎖の立体配置が同一である単位が連続しているアイソタクチック（イソタクチック）重合体、異なる立体配置が交互に連続しているシンジオタクチック重合体などがある。一方、配列が完全に無秩序なものをアタクチック重合体と呼ぶ。

チーグラール系触媒

四塩化チタンとトリエチルアルミニウムを無水ヘキサン中で混合したときに得られる黒色の沈殿にエチレンを常温、常圧で吹き込むとポリエチレンが得られることを、1953年にドイツのチーグラール（Ziegler）が見いだした。以来、この触媒はチーグラール触媒と呼ばれ、低圧法ポリエチレンの重合に用いられている。一方、三塩化チタンとトリエチルアルミニウムを無水ヘキサン中で混合したときに得られる黒色の沈殿を用いるとプロピレンの重合が行え、アイソタクチックポリプロピレンが得られることが1955年にイタリアのナッタ（Natta）により見いだされた。これは、チーグラール・ナッタ触媒と呼ばれ、ポリプロピレンやポリエチレンの重合に用いられる。

ランダム共重合体

共重合体の高分子を構成している2種のモノマー単位の結合ないし配列の順序に規則性が認められないものを言う。ラジカル共重合によって得られる共重合体は普通この形をとっている。

ブロック共重合体

ある単一種類の構造単位よりなる重合体分子の末端に第二の種類の構造単位よりなる重合体がつながっている構造の共重合体を言う。末端の連結形式により、AB型、ABA型、(AB)_n型がある。ブロック共重合体はランダム共重合体と異なり、各成分

の単量重合体の構造と性質を局所的にもつので、両者の特徴を活かした樹脂材料が得られる。

縮合体

二つあるいはそれ以上の官能基間において、簡単な分子（水、アンモニア、ハロゲン化水素など）の離脱にともなう反応を縮合と言い、この反応により得られた生成物を縮合体と言う。高分子が得られる反応は重縮合、縮重合、あるいは縮重合と呼ばれる。重縮合により得られる高分子物質に、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリカーボネートなどがある。

エステル交換反応

エステルとアルコールや酸、またはほかのエステルの反応により酸基またはアルキル基を交換して、別種のエステルを生成する反応を言う。ポリエステル系樹脂やポリカーボネートの工業的製法の一つとして応用されている。

オリゴマー

分子量が約1000ぐらいまでの低重合度の重合体を言う。積極的にオリゴマーを得る場合は、重合方法や重合条件を適当に選んで重合度を制御することにより行われる。しかし、通常の重合においても副生物として生成する場合がある。環状オリゴマーは、分子が環状になったものを言う。

極限粘度 (IV)

固有粘度とも言う。IV (intrinsic viscosity) は略号。溶媒の粘度を η_0 、濃度C (g/100cm³) の溶液の粘度を η としたとき、
$$[\eta] = \{(\eta - \eta_0)/\eta_0 C\}_{C \rightarrow 0} = \{[\ln(\eta/\eta_0)]/C\}_{C \rightarrow 0}$$
で定義される量。線状高分子の分子量Mは、その固有粘度 $[\eta]$ と一定の関係、 $[\eta] = KM^\alpha$ (K, α は定数) にあるため、Kおよび α が既知の高分子については実験的に $[\eta]$ を求めることにより、その分子量を知ることができる。PET樹脂は、分子量の目安として、とくにIV値を用いる。

カチオン重合

付加重合の一種で、陽イオン（カチオン）を連鎖担体（活性点、成長種）とするイオン重合を言う。代表的なカチオン重合としては、炭素-炭素二重結合をもついわゆるビニル化合物をモノマーとし、炭素カチオンを成長種とするビニルカチオン重合がある。カチオン重合に用いられるモノマーとしては、スチレン、イソブテン、ビニルエーテル、ブタジエンなどが代表例である。触媒としては、硫酸、リン酸、過塩素酸のようなプロトン酸；三フッ化ホウ酸、塩化アルミニウム、四塩化チタンのようなルイス酸と水、アルコール、酸などの共触媒の組み合わせ、などが用いられる。

アニオン重合

付加重合のうち、陰イオン（アニオン）によって開始され、成長中のポリマー末端すなわち活性点が陰イオンであるものを言う。2重結合に電気的陰性基のついたモノマーがアニオン重合を起こしやすい。たとえば、アクリロニトリル、メタクリル酸メチル、スチレン、ブタジエンなどで、開始剤としては、アルカリ金属、アルキルリチウム、金属水酸化物などが使用される。