

ラミネート鋼板の内容物取り出し性に及ぼす表面自由エネルギーの影響

Effect of Surface Free Energy of Film Laminated TFS on Content Release Properties

山中洋一郎 YAMANAKA Yoichiro JFE スチール 缶用鋼板セクター部 主任部員 (副部長)
北川 淳一 KITAGAWA Junichi JFE スチール 缶・ラミネート材料研究部 主任研究員 (課長)

要旨

各種フィルムラミネート鋼板の内容物取り出し性を評価し、表面自由エネルギーが性能に及ぼす影響を調査した。エネルギー値が高い親水性領域 (44 mN/m 以上) と、エネルギー値が低い疎水性領域 (23 mN/m 以上) で、内容物が缶内面に付着せず、性能が良好となることが判明した。この現象は、水中におけるタンパク質とフィルムラミネート鋼板との間の、接着仕事で整理でき、水中での接着仕事小さいほど、内容物取り出し性が良好となる。内容物中のタンパク質がフィルム表面に初期吸着することで、脂肪や炭水化物などの内容物成分の接着が起こり、巨視的な付着物の生成につながるものと考えられる。

Abstract:

Using the film with the wide range of surface free energy values, JFE Steel studied the effect of the surface free energy of the material contacting stuffed content on content release properties. It was found that the properties are closely related to the surface free energy of the material and the materials with surface free energy of less than 23 mN/m or more than 44 mN/m, show excellent properties.

Content release properties can be expressed as the work of adhesion in water between material and protein. Reduction of the work of adhesion leads to a significant improvement in content release properties. Concerning the simulated contents used in this study, the proteins in those contents are primarily absorbed on the surface of the films, followed by adhering fatty acids and carbohydrates, which results in generation of macroscopic adhesives.

1. 諸言

近年、製缶業界では、地球環境の保全、塗装作業時の労働環境改善などの観点から、有機溶剤を用いる塗装が敬遠され、水溶性塗料への転換、あるいは熱可塑性樹脂のラミネートが進められており、飲料缶分野を中心として、ポリエチレンテレフタレート (polyethylene terephthalate, PET) フィルムをラミネートした鋼板 (PET フィルムラミネート鋼板) を素材とした缶が商品化されている¹⁾。ラミネート鋼板の利点としては、従来の塗装材で必要とされた、塗装・焼付け工程が省略できることから、①工程省略による生産性向上、②有機溶剤等の有害物質を製造工程から排除できること、さらに、③優れた品質性能 (加工性・耐食性など) を有すること、などが挙げられる²⁾。このような状況のもと、JFE スチールは、環境に優しく且つ食品缶詰の要求特性に適合する「食品缶詰用のラミネート鋼板」を開発すべく検討を行った。

食品缶詰用素材に要求される特性には、加工性、耐食性、フィルム密着性などの基本特性に加え、「内容物取り出し性」がある。「内容物取り出し性」とは、「缶詰の内容物 (中身) を取り出す際の取り出し易さと、取り出し後に缶詰の内面に内容物が残存する程度」を評価したものである。この特性は、消費者の購買意欲と密接に関係するため、製缶メーカーからの要望も強く、食品缶詰用素材に求められる重要特性の一つである。たとえば、コンビーフやランチョンミートなどの加工食肉は、缶詰の内面に固着しやすいことが知られており、従来の PET フィルムラミネート鋼板を缶詰用素材として用いた場合には、缶から中身 (加工食肉) を容易に取り出すことができず、写真 1 に示すように、缶内面に内容物が残存した状態になってしまう。

この特性は、缶詰に充填された内容物と、缶内面との剥離性に依存するため、缶内面フィルムの表面自由エネルギーが大きく影響を及ぼすものと考えられる。そこで、表面自由エネルギーを 19~52 N/m の広範囲に変化させた各種フィルムラミネート鋼板を用いて缶詰を作製し、内容物を充填して、その取り出し性を調査した。本報では、内容物取り出し性



写真1 内容物取り出し後の缶内面の外観写真

Photo 1 Appearance of the can inside after taking out the content

が良好となるフィルムラミネート鋼板の表面自由エネルギー範囲を明らかにするとともに、そのメカニズムについて考察した結果について述べる。

2. 実験方法

2.1 供試材

ラミネート原板として、板厚 0.21 mm、調質度 T-3CA、金属クロム量 120 mg/m²、クロム水和酸化物量 15 mg/m² (Cr 量として) のクロムめっき鋼板 (Electrolytic Chromium Coated Steel: ECCS) を用いた。これに、表 1 に示す No. 1~8 の各種フィルムを、フィルム融点以上に加熱したクロムめっき鋼板の表面に熱融着ラミネートして供試材とした。No. 7 の供試材は、PET フィルム表面にコロナ放電処理を行い、未処理の PET フィルムに比べ、表面自由エネルギーを増加させている。No. 8 の供試材は、PET フィルム表面に、ポリエステル樹脂と脂肪酸ワックスを混合させた薄膜の樹脂層 (膜厚: 約 1 μm) をコーティング処理にて形成することで、未処理の PET フィルムに比べ、表面自由エネルギーを低下させている。なお、No. 7, 8 とも、フィルムの非処理面を、クロムめっき鋼板表面に熱融着ラミネートして供試材とした。

表 1 供試フィルム

Table 1 Test films

No.	Films	Surface treatment	Contact angle of water (deg.)	Surface free energy (mN/m)
1	PVA (Polyvinyl alcohol)	—	20	52
2	EVOH (Ethylene vinyl alcohol)	—	48	44
3	PET	—	73	35
4	PET/PP ^{a)}	—	89	28
5	PP (Polypropylene)	—	100	23
6	PMP (Polymethylpentene)	—	108	19
7	PET	Corona treatment	59	39
8	PET	Hydrophobic treatment ^{b)}	102	21

^{a)} PET/PP blend film (97/3 weight ratio)

^{b)} Polyester resin coating (including fatty acid wax)

表 2 接触角測定に用いた液体の表面自由エネルギー

Table 2 Surface free energy of liquids used for measuring contact angles

No.	Liquids	Surface free energy (mN/m)		
		γ	γ^d	γ^h
1	Water	71.8	21.5	50.3
2	Glycerol	64.0	34.0	30.0
3	Formamide	58.2	39.5	18.7
4	Ethylene glycol	48.0	32.8	15.2
5	Diethylene glycol	44.8	38.1	6.7

2.2 表面自由エネルギー測定

表 2 に示す表面自由エネルギーが既知の、水を含む 5 種類の液体 (水、グリセロール、ホルムアミド、エチレングリコール、ジエチレングリコール) を使用し、これらの液体と供試材との静的接触角を、接触角計 (協和界面科学株式会社製 CA-D 型) を用いて測定した。 γ は液体の表面自由エネルギーであり、 γ^d は液体の表面自由エネルギーの分散力成分、 γ^h は液体の表面自由エネルギーの極性力成分である。

得られた測定値をもとに、Owen, Young らの式³⁾に基づき、筏らにより提案された理論式⁴⁾を用いて、表面自由エネルギーを導出した。なお、接触角測定は、気温 20℃、相対湿度 50±10% の雰囲気中で、5 μL の液滴を滴下する液滴法で行なった。

2.3 内容物取り出し性の評価

2.1 節で作製したラミネート鋼板を、直径 100 mm の円板に打ち抜き、絞り比 1.88 で円筒形状のカップを成形した。続いて、このカップ内に、表 3 (a) に示す組成の模擬内容物 (加工食肉・卵の混合物) を充填した。この模擬内容物は、表 3 (b) に示した市販の缶詰製品 (内容物; ランチョンミート) とほぼ同様の組成に調整してある。

続いて、カップを密閉し、125℃、90 分間の条件で、レト

表 3 (a) 模擬内容物の組成

Table 3 (a) Composition of the simulated content

Composition of the contents			Nutrient composition			
Egg (g)	Wheat (g)	Meat (g)	Protein (mass%)	Carbohydrate (mass%)	Fat (mass%)	Water (mass%)
22.3	4.1	13.6	16.2	7.1	7.0	69.7

表 3 (b) 市販の缶詰製品（内容物：ランチョンミート）の組成

Table 3 (b) Nutrient composition of luncheon meat in the marketplace

Nutrient composition			
Protein (mass%)	Carbohydrate (mass%)	Fat (mass%)	Water (mass%)
16.0	5.0	3.6	75.4

ルト殺菌処理を行なった。その後、カップを開封し、さかさまにした状態で上下方向にカップを軽く振ることで、内容物がカップから取り出せるか否かを評価するとともに、取り出し後にカップ内面に残存する内容物の重量測定を行って、取り出し性を定量的に評価した。なお、カップ内面に残存している内容物の重量が多いほど、内容物は取り出し難くなることわかっている。図 1 に評価基準を示す。

2.4 カップ内に残存した内容物の解析

2.3 節で内容物取り出し後の、カップ内面側フィルム表面に残存した内容物に対して、顕微赤外分光分析（顕微 IR）装置（日本電子株式会社製 WINSPEC-100）を用い、Attenuated Total Reflection (ATR) 法⁵⁾にて赤外吸収スペクトルの分析を行い、定性分析を行った。ATR 法では、エ

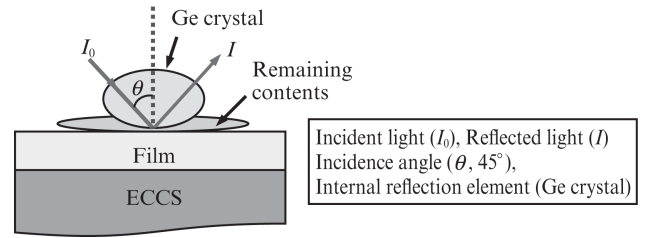


図 2 ATR 測定方法

Fig. 2 ATR measurement method

バネッセント波を用いるため、サンプル表面（深さ方向に 2 μm 程度）の赤外吸収スペクトルを測定する。また、内部反射エレメント（Internal reflection element, Ge crystal）とサンプル間の距離を調整することにより、残存した内容物そのものの情報と、内容物とフィルムの界面近傍の情報を得ることができる。図 2 に、ATR 法の概要を示す。測定範囲は、700 cm⁻¹~4 000 cm⁻¹とした。分解能は 4 cm⁻¹であり、積算回数は 10 回である。

3. 結果および考察

3.1 内容物取り出し性の評価結果

表面自由エネルギーの値が異なる 8 種類の供試材（ラミネート鋼板）を、円筒状のカップに成形し、模擬内容物をカップ内に充填した。レトルト殺菌処理を行った後、カップから内容物を取り出す際の、取り出し易さと、カップ内面に残留した内容物の重量測定を行った。結果を図 3 に示す。5 回繰り返し測定した結果を、エラーバーに示した。この結果から、内容物取り出し性は、供試材の表面自由エネルギーに大きく影響を受け、表面自由エネルギーが 44 mN/m 以上の高エ

Score	4	3	2	1	Before the content is taken out
Appearance after content was taken out					
Content release properties	The content was easily taken out.	The content was taken out.	The content was slightly difficult to be taken out.	The content was difficult to be taken out.	/
Amount of the remaining content in the cup (mass%)	<1.0	1.0-5.0	5.0-10.0	>10.0	

図 1 内容物取り出し性の評価方法

Fig. 1 Evaluation method for content release properties

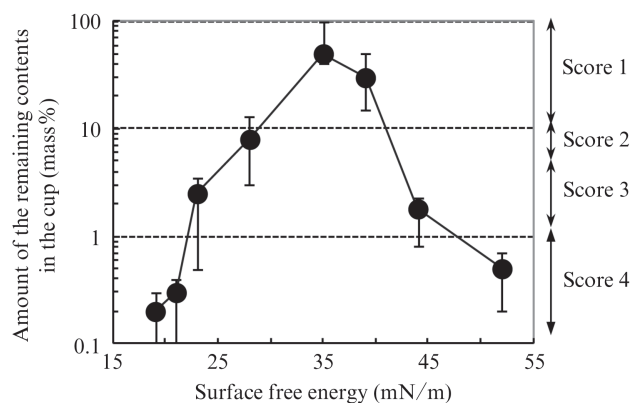


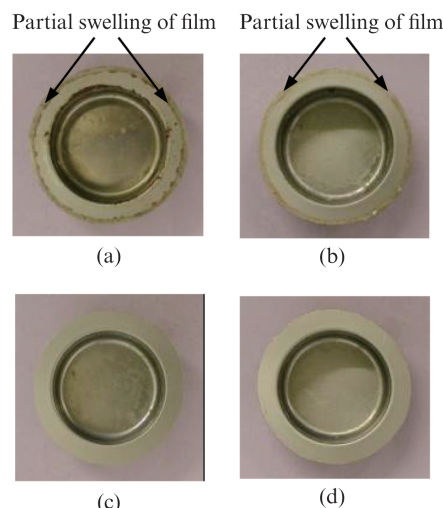
図3 内容物取り出し性に及ぼす表面自由エネルギーの影響

Fig. 3 Effect of surface free energy on content release properties

エネルギー領域と、逆に 23 mN/m 以下の低エネルギー領域で、内容物が容易に取り出すことができ、カップ内に殆ど内容物が残存しない状態となることがわかった。一方、表面自由エネルギーが、28~39 mN/m の範囲では、内容物がカップ内に強固に付着し、カップから取り出すことが困難であった。内容物取り出し性は、表面自由エネルギーが高く親水性に富む表面状態で、表面自由エネルギーが低く疎水性に富む表面状態で良好な性能を示し、これらの間のエネルギー範囲では、性能が不十分であることがわかった。

内容物取り出し後の、カップ内面側の観察結果を写真2に示す。表面自由エネルギーが 44 mN/m 以上の供試材は、内容物の取り出し性が良好であるものの、レトルト殺菌処理過程において、内容物に含まれる水分によりフィルム（ポリビニルアルコール (polyvinyl alcohol, PVA)), エチレン-ビニルアルコール共重合樹脂 (ethylene vinyl alcohol copolymer, EVOH) が膨潤することがわかった。これらのフィルムは、表1に示すように水との接触角が低く、親水性に優れるため、水に溶解しやすい。食品缶詰用素材として使用するためには、高い表面自由エネルギーを維持しながら、水への溶解を抑止する樹脂設計が必要と思われる。

表面自由エネルギーが 23 mN/m 以下の供試材については、フィルム及び表面皮膜の膨潤や損傷がなく、内容物の取り出し性も良好であったことから、食品缶詰用素材として有望である。ただし、ポリプロピレン (polypropylene, PP) フィルム及びポリメチルペンテン (polymethylpentene, PMP) フィルムは、PET フィルムに比べて気体透過性が高い⁶⁾。そのため、食品缶詰用素材として使用した場合、魚類や肉類などのタンパク質を多く含む内容物が、レトルト殺菌処理過程において発生させる硫化水素を、フィルムが遮蔽できず、鋼板表面に変色 (硫化黒変) が発生してしまう⁷⁾。したがって、PET フィルム表面に、ポリエステルと脂肪酸ワックスを混合させた樹脂をコーティングした No. 8 の供試材が、本報での検討範囲においては、食品缶詰用素材として最も有望であると考えられる。



(a) No. 1 PVA laminated ECCS
(b) No. 2 EVOH laminated ECCS
(c) No. 5 PMP laminated ECCS
(d) No. 7 Hydrophobized PET laminated ECCS

写真2 内容物取り出し後の缶内面の外観写真
Photo 2 Appearance after contents were taken out.

3.2 カップ内に残存した内容物の解析結果

未処理の PET フィルムをラミネートした供試材 (No. 3) は、模擬内容物をカップから取り出すことができず、カップの内面に内容物が残存する。この内容物が残存する領域に対して、FT-IR-ATR 法にて定性分析を実施した。

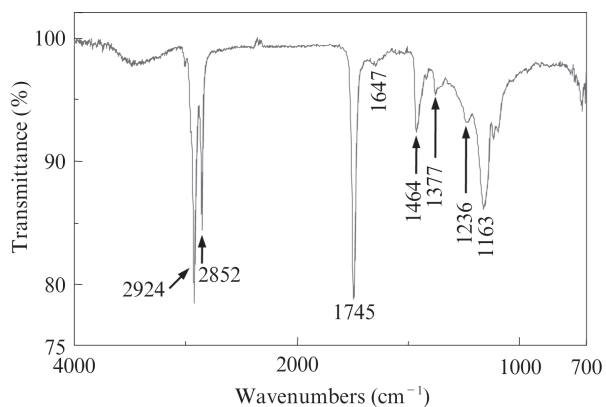
ATR 法は、供試材表面に、内部反射エレメント (Ge crystal) を接触させて全反射光測定を行なう。本報では、内部反射エレメントを、残存した内容物の表面に接触する位置から、PET フィルムの表面に接触する位置まで移動させることで、付着物の深さ方向での組成変化を調査した。

内部反射エレメントを内容物の表面に接触させて、IR スペクトルを測定した結果を、図4 (a) に示す。表4には、各 IR スペクトルの帰属をまとめている。1745 cm⁻¹ に脂肪酸の C=O 伸縮ピークが見られ、2852 cm⁻¹, 2924 cm⁻¹ に

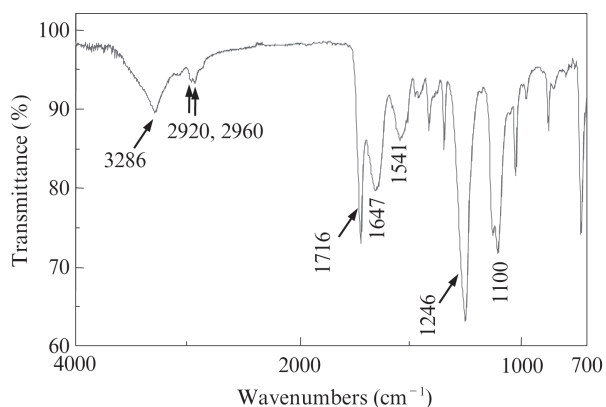
表4 IR スペクトルの帰属

Table 4 Band assignments for the infrared spectrum.

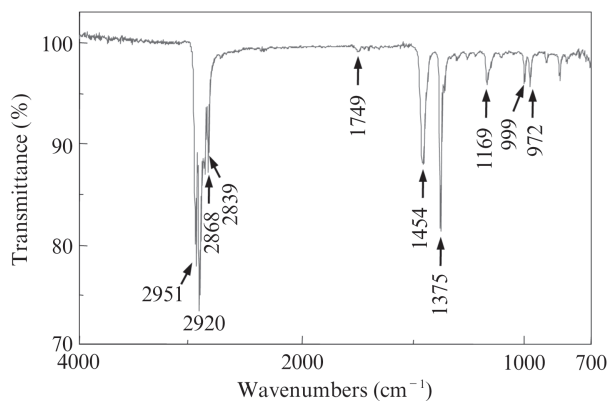
Wave numbers (cm ⁻¹)	Assignment ^{11, 12)}
3 286	N-H stretching
2 951-2 960	C-H stretching
2 920-2 924	C-H stretching
2 838-2 868	Aliphatic C-H stretching
1 746-1 749	Aliphatic C = O stretching
1 716	Aromatic C = O stretching
1 647	C = O stretching of amide bond
1 541	C-N stretching, N-H bending
1 454-1 465	C-H bending
1 375-1 380	



(a) Surface of the remaining contents (No.3 PET laminated ECCS)



(b) Surface of the film (No.3 PET laminated ECCS)



(c) Surface of the film (No.4 PP laminated ECCS)

図4 缶内面に残存した内容物のATR測定結果

Fig. 4 ATR measurement results of the remaining contents in the cup

は脂肪酸のC-H伸縮ピークが見られる。また、 1647 cm^{-1} にはアミド基のC=O伸縮ピーク由来と思われるピークが見られる。

図4(b)は、内部反射エレメントを付着物内部に押し込み、PETフィルム表面に接触させた状態で、IRスペクトルを測定した結果である。 1647 cm^{-1} にアミド基のC=O伸縮ピーク、 1541 cm^{-1} にN-H変角とC-N伸縮ピーク、 3286 cm^{-1}

にN-H伸縮ピークが見られ、タンパク質由来と考えられる吸収ピークが、明確に出現する。一方、脂肪酸のC=O伸縮ピーク (1745 cm^{-1}) は見られないことから、脂肪酸成分はフィルム表面近傍に存在しないことがわかる。この結果から、PETフィルム表面近傍には、タンパク質が多く存在しており、それ以外の、PETフィルム表面から離れた部分の内容物は、脂肪酸が多く含まれているものと考えられる。一方、内容物取り出し性が良好であった供試材 No.4 (PPフィルムをラミネートした供試材) のカップ内面側についても、ATR法にて測定を実施した。結果を、図4(c)に示す。僅かに脂肪酸のC=O伸縮ピーク (1749 cm^{-1}) が認められたが、タンパク質由来のピークは検出されなかった。

一般的に、生体組成物が材料と接触したときに最初に起こる反応は、タンパク質の吸着であり(初期吸着したタンパク質は、脱着と吸着を繰り返しながら最終的には平衡吸着するものと考えられている)、それに続いて脂肪や細胞の接着が起こると広く考えられている⁸⁾。本報にて、調査した内容物取り出し性についても、内容物中のタンパク質がフィルム表面に初期吸着することで、脂肪や炭水化物などの内容物成分の接着が起こり、巨視的な付着物の生成につながったものと考えられる。

3.3 内容物取り出し性に及ぼす供試材の表面自由エネルギーの影響について

模擬内容物に対する取り出し性を評価した結果、図3に示すように表面自由エネルギーが低く疎水性に富む領域と、表面自由エネルギーが高く親水性に富む領域で、内容物が付着しにくくなり、取り出し性が良好となることが判明した。この相反する表面特性を有する供試材が、ともに内容物取り出し性に優れる理由を考察する。

材料と付着物質との間の接着仕事に関する理論的研究は、多く行なわれているが、それらは媒体が真空あるいは空気中の場合での取り扱いが、ほとんどである。しかし、本報で用いた模擬内容物は、表3に示すように、約70 mass%が水分である。そのため、供試材と内容物との間の付着性(=接着仕事)を検討する場合は、水を媒体として取り扱う必要があると考える。

水中における接着仕事 $W_{12,w}$ に対しては、以下の理論式が提案されている⁹⁾。 γ は、表面自由エネルギーである。

$$W_{12,w} = \gamma_{1w} + \gamma_{2w} - [\gamma_{12}]_w \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここで添字 1, 2 は、それぞれ材料表面と付着物を表す。本報では、材料は供試材(フィルムラミネート鋼板)であり、付着物はタンパク質とする。式(1)中の $[\gamma_{12}]_w$ は、水中における供試材表面とタンパク質との界面自由エネルギーを示し、供試材とタンパク質の表面自由エネルギーを分散力成分(上付き添え字 d)と極性力成分(上付き添え字 P)

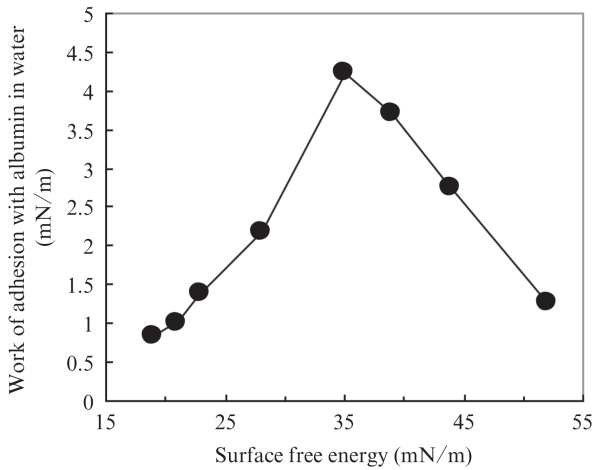


図5 表面自由エネルギーと水中における接着仕事の関係
Fig. 5 Relation between surface free energy and work of adhesion with albumin in water

との和であるとする。水同士の相互作用は水中における接着仕事 $W_{12,w}$ に寄与しないと考えられるので、水中における界面自由エネルギーを真空中における場合と同様に取り扱い、水中における接着仕事 $W_{12,w}$ は、次式 (2)⁹⁾ で表される。

$$\begin{aligned}
 W_{12,w} = & 2\{\gamma_1^d \{1 - 2(\gamma_1^d \gamma_w^d)^{1/2} / (\gamma_1^d + \gamma_w^d)\} \\
 & \cdot [\gamma_2^d \{1 - 2(\gamma_2^d \gamma_w^d)^{1/2} / (\gamma_2^d + \gamma_w^d)\}]^{1/2} \\
 & + 2\{\gamma_1^p \{1 - 2(\gamma_1^p \gamma_w^p)^{1/2} / (\gamma_1^p + \gamma_w^p)\} \\
 & \cdot [\gamma_2^p \{1 - 2(\gamma_2^p \gamma_w^p)^{1/2} / (\gamma_2^p + \gamma_w^p)\}]^{1/2} \\
 & \dots\dots\dots (2)
 \end{aligned}$$

本報では、タンパク質として、模擬内容物（主に卵白）に含まれるアルブミンを選択し、その表面自由エネルギーの値として、 $\gamma_2^d = 31.4 \text{ mN/m}$ 、 $\gamma_2^p = 33.6 \text{ mN/m}$ ¹⁰⁾ を用いた。また、水の表面自由エネルギーの値は、表2より、 $\gamma_w^d = 21.5 \text{ mN/m}$ 、 $\gamma_w^p = 50.3 \text{ mN/m}$ を用いた。

表1に示す各供試材（フィルムラミネート鋼板）の表面自由エネルギー値を式(2)に代入すると、図5に示す結果が得られる。供試材の表面自由エネルギーと、供試材とタンパク質（アルブミン）との間の接着仕事 $W_{12,w}$ は、供試材の表面自由エネルギーが 35 mN/m において最大となる。つまり、表面自由エネルギーが 35 mN/m 前後の供試材は、タンパク質（アルブミン）と強固に接着することがわかる。

この結果は、図3に示した内容物取り出し性と表面自由エネルギーとの関係と、概ね同等であることから、加工食肉の取り出し性は、水中におけるタンパク質と供試材との間の接着仕事で整理でき、水中での接着仕事小さい供試材ほど、取り出し性が良好になると考えられる。また、図5に示

す結果は、本報告で用いた供試材に限定されることなく、同様の表面自由エネルギーを有する材料に関しても、成立する。水を媒体とした、附着性の強い物質との附着現象に関して、一般的に成立する結果と考える。

4. 結言

各種フィルムラミネート鋼板の内容物取り出し性を評価し、表面自由エネルギーが性能に及ぼす影響について調査した結果を述べてきたが、要約すると、以下のとおりである。

- (1) 内容物（加工食肉）取り出し性は、供試材の表面自由エネルギーに大きく影響を受ける。エネルギー値が高い領域（本報では 44 mN/m 以上）、及びエネルギー値が低い領域（本報では 23 mN/m 以下）で内容物が缶内面に付着せず（タンパク質が吸着せず）、性能が良好となる。
- (2) 内容物取り出し後の供試材表面には、主にタンパク質が存在している。供試材表面へのタンパク質の初期吸着が原因で、脂質等の付着を招き、巨視的な付着物の生成に発展したものと考えられる。
- (3) 内容物（加工食肉）取り出し性は、水中におけるタンパク質と供試材との間の接着仕事で整理でき、水中での接着仕事小さい供試材ほど、取り出し性が良好になる。

参考文献

- 1) Tanaka, A. Tetsu-to-Hagané. 1985, vol. 71, no. 13, S1212.
- 2) Miyazawa, T.; J. Surf. Finish. Soc. Jpn. 1996, vol. 47, no. 8, p. 677-681.
- 3) Owens, D. K.; J. Appl. Polym. Sci. 1969, vol. 13, no. 8, p. 1741-1747.
- 4) Ikada, Y. Journal of the Adhesion Society of Japan. 1979, vol. 15, no. 3, p. 91-101.
- 5) Day, M.; J. Appl. Polym. Sci. 1972, vol. 16, no. 1, p. 175-189.
- 6) 沖山聡明. プラスチックフィルム. 技報堂出版, 1995, p. 196.
- 7) Mori, M. Kanzume Ziho. 1978, vol. 57, p. 268.
- 8) 筏義人. 医用高分子材料. 共立出版, 1989, p. 77.
- 9) Ikada, Y. Polymers as Biomaterials. Plenum, 1984, p. 135.
- 10) Paul, L.; J. Coll. Interface Sci. 1981, vol. 84, no. 2, p. 546-549.
- 11) 堀口博. 赤外吸光図説総覧. 三共出版, 1968, p. 224.
- 12) Holland, B. J. Polymer. 2002, vol. 43, no. 6, p. 1797-1804.



山中洋一郎



北川 淳一