

一般論文

耐熱性PEチューブ容器のヒートシール性について

大和田豊一* 菅原良二* 板倉武*
幕内恵三** 吉井文男**

The Heat-sealability of Heat-resistant PE Tubular Containers

Toyokazu OWADA*, Ryoji SUGAWARA*, Takeshi ITAKURA*,
Keizo MAKUUCHI**, Fumio YOSHII**

In order to develop the heat-resistant PE tubular containers which are retort-sterilizable or hot-packable, and which have excellent flexibility, the modifications using radiation crosslinking methods were carried out.

The PE tubular container having a wall thickness of 0.48mm was irradiated with 3.0MeV electron beam. As the absorption dose increased, the gel fraction increased and the heat-seal strength decreased. To prevent the decrease of heat-seal strength, the tubular container was irradiated at several acceleration voltages, by means of a low energy electron accelerator. The PE tubular container was irradiated with 270keV electron beam at several doses. The heat-resistance was improved with increasing gel fraction while the decrease of heat-seal strength was not observed. This is due to that the PE tubular crosslinked only on its surface using low energy accelerator.

Under the irradiation with the suitable energy electron beam, the heat-resistant PE tubular containers were applied by the radiation crosslinking methods, which were able to improve the heat-resistance without impairing the heat-sealability.

Keywords : Polyethylene, Tubular containers, Heat-resistance, Heat-sealability, Electron beam, Acceleration voltage

レトルト殺菌あるいはホット充填が可能で、しかも柔軟性に優れた耐熱性PEチューブ容器の開発を目的として放射線架橋法による改質を検討した。

肉厚0.48mmのPEチューブ容器に、3.0MeV電子線を照射したところ、線量の増加にともなって、ゲル分率は上昇するが、ヒートシール強度は低下した。そこで、ヒートシール強度の低下を防ぐために低エネルギー電子加速器を用いて、加速電圧を変えて照射した。その結果、270keV電子線の線量を変えて照射したところ、ゲル分率の上昇によって耐熱性は向上したが、ヒートシール強度の低下は見られなかった。これは、低エネルギー加速器の使用によって、PEチューブの外表面だけが架橋し、ヒートシール面である内側は架橋しないためである。

放射線架橋法を応用した耐熱性PEチューブ容器は、そのチューブ容器の肉厚に適合したエネルギーの電子線を照射することによって、ヒートシール性を損なうことなく耐熱性を向上させられることが判明した。

キーワード：ポリエチレン、チューブ容器、耐熱性、ヒートシール性、電子線、加速電圧

* (株) 吉野工業所 (〒136 東京都江東区大島3-2-6) : Yoshino Kogyosho Co. Ltd., 3-2-6, Oshima, Koto-ku, Tokyo, 136 ** 日本原子力研究所高崎研究所 (〒370-12 群馬県高崎市綿貫町1233) : Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, JAERI, 1233, Watanuki-machi, Takasaki-shi, Gunma, 370-12

1. 緒言

従来、レトルト殺菌・ホット充填など耐熱性を求められるプラスチックチューブ容器にはPP（ポリプロピレン）やHDPE（高密度ポリエチレン）の単層、あるいはこれらの樹脂にエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物またはナイロンなどのバリア層を積層したものなどが使用されてきた¹⁾。しかし、これらの素材は剛性が高く、絞り出し容器としてのチューブ容器には最適とは言えない。また、柔軟性に優れたLDPE（低密度ポリエチレン）は耐熱性に乏しく、高温下で収縮してしまうため、レトルト殺菌・ホット充填などには使用できなかった。

そこで我々は、耐熱性は劣るが柔軟性は高いというPEに対して、放射線架橋法を応用することにより、その耐熱性を向上させることを検討した²⁾。

放射線によるポリエチレンの架橋は、1952年に英国のCharlesby教授が見いだしたことに始まり、わが国では1961年に電子線照射架橋ポリエチレン絶縁の高圧電力ケーブルがつくられ、電子線架橋の工業利用がスタートした。その後、種々の分野で検討され、電線、熱収縮チューブ、包装用フィルム、発泡体といった用途で工業的に放射線架橋法が利用されている³⁾。

本研究の線源としては、取扱いが簡便で工業的に広く用いられている電子加速器を用い、PEを架橋したところ、耐熱性の向上に伴い、ヒートシール性が損なわれる結果となった。本報では、上記問題点について検討した結果、低エネルギー加速器による架橋法が、これを解決するのに有効であることが判明し

たので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

実験に使用したPEチューブ容器は、肉厚0.48mm、内径40mm、長さ150mmの円筒型のパイプにヘッド（ネジ部）を付けた形状の物を使用した。材料のPEは、密度0.92g/cm³のPE組成物（密度0.94g/cm³の中密度PEとエチレン-プロピレン共重合体（エチレン含量80モル%）を混合したもの）を使用した。

2.2 電子加速器

電子線の照射には、日本原子力研究所高崎研究所のcockcroft・ウォルトン型電子加速器（定格出力；3.0MeV・25mA）およびエリアビーム型電子加速器（定格出力；300keV・100mA）を使用した。

2.3 電子線の線量測定

電子線の線量測定は、厚さ125μmおよび厚さ38μmの三酢酸セルロース（CTA）線量計を使用した。照射後に専用リーダー（NHV製FDR-01）を用いて、測定波長280nmにおける吸光度を読みとり、次式より吸収線量D（kGy）を求めた。

$$D = \frac{\Delta OD}{K} \times \frac{0.125}{t} \times f \quad (1)$$

ここで、 ΔOD は照射による吸光度増加分の測定値、 K はCTA線量計の校正定数、 t はCTA線量計の厚さ（mm）、 f は照射後の吸光度の時間変動に対する補正係数である。

2.4 ゲル分率の測定

試料を200メッシュの金網に包み、キシレン中で24時間煮沸した後の不溶成分からゲル分率を求めた。

2.5 ヒートシール強度の測定

ヒートシール強度は、ハンドシーラー（テクノ製TC-12）を用いて、190℃で15秒間加熱後シール幅3mmにヒートシールした試料を15mm幅に切り取り、引張試験機（東洋精機製ストログラフR-1）を用いて180°の方向にクロスヘッド速度100mm/minで引張ったときの破断強度より評価した。

2.6 収縮率の測定

収縮率は、60mm×10mmの大きさに打ち抜いた試料をオートクレーブで121℃で30分間熱処理した後の寸法変化より求めた。

3. 結果及び考察

3.1 3.0MeV電子線の照射効果

照射は、照射室内の照射窓下に設置したコンベア上に回転照射治具をセットし、チューブ容器を回転させながら移動照射を行った。

3.0MeV電子線で照射したチューブ容器のゲル分率とヒートシール強度の変化をFig. 1に示した。ゲル分率の増加に伴い、ヒートシール強度が低下していることが判る。これは、電子線の照射によりポリエチレン分子が架橋して三次元網目構造になるため⁹⁾、熱融着性が低下したことによると考えられる。

チューブ容器のヒートシール強度は、用途に応じてある値以上の強度を有しなければならない。例えば、レトルト用途では食品衛生

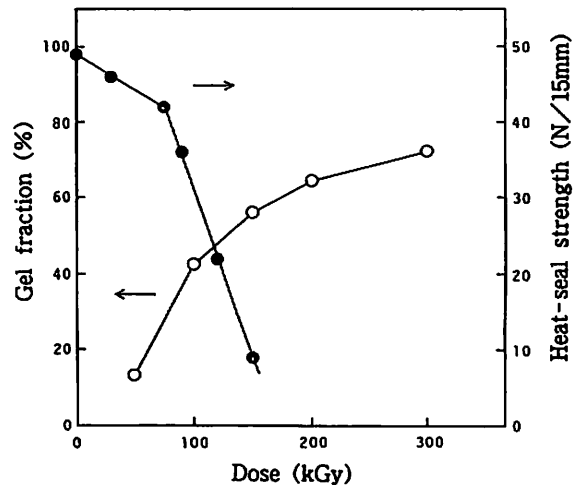


Fig. 1 Gel fraction and heat-seal strength of PE crosslinked by 3.0MeV electron beam

法に基づく厚生省告示第370号により、15mm幅の試料に対して23N以上のヒートシール強度を有することが義務づけられている。したがってシール部、特にチューブ内壁側を未架橋としたまま、外壁側を架橋させることによってヒートシール強度を低下させることなく耐熱性を向上させることを考えた。その手段として、電子線の透過力が比較的低い低エネルギー電子加速器を利用して研究を行った。

3.2 低エネルギー電子加速器の線量測定

我々が使用したエリアビーム型電子加速器は、自己遮蔽タイプであるため、コンベアで搬送できる試料の大きさに制約があり、チューブ形状のまま照射することが困難であった。そこで、ヘッドを切りとり、円筒部を切り開いてシート状にした試料を用いて検討した。Fig. 2には、低エネルギー電子加速器のPE（密度0.92g/cm³）に対する深度吸収線量分布の測定結果を示した。チューブ容器の肉

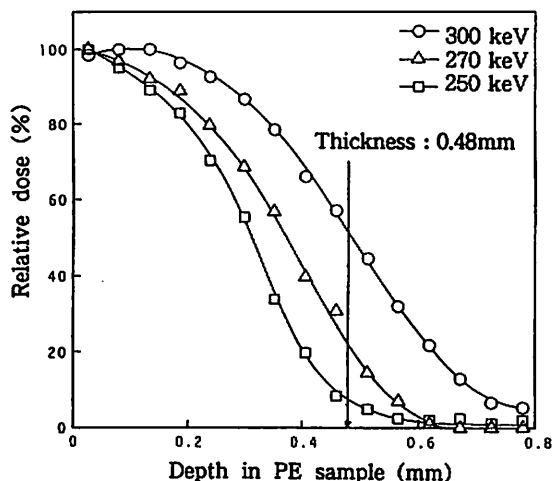


Fig. 2 Depth dose curves in PE sample

厚である0.48mmの深さにおける相対線量の値は、300keVで約50%、270keVで約20%、そして250keVでは10%以下であることがわかる。したがって、250keV電子線で照射した場合、大部分の電子線はチューブ外壁側で吸収され、内壁側にはほとんど電子線が透過していないため、ヒートシール強度を低下させることなく、外壁側を架橋させることが期待できる。

3.3 250keV電子線の照射効果

Fig. 3には、250keV電子線で照射したシート状試料のゲル分率とヒートシール強度の変化を示した。この図より、250keVでは300kGyまでヒートシール強度を低下させることなくゲル分率が増加していることがわかる。

また、Fig. 4にはさらに高線量域まで照射した場合のヒートシール強度の線量依存性を、3.0MeV電子線の場合と比較して示した。この図より、3.0MeV電子線では照射と共に急激にヒートシール強度が低下しているのに

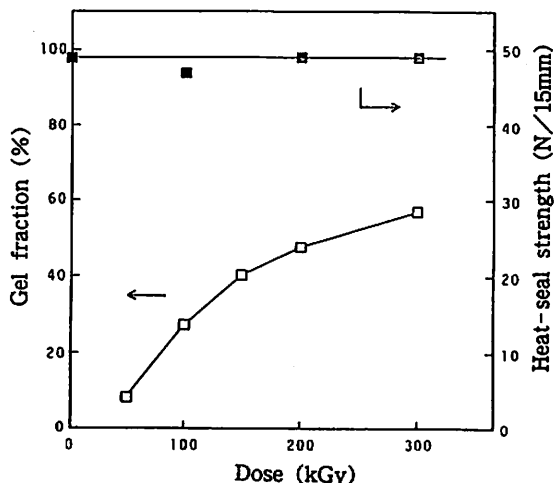


Fig. 3 Gel fraction and heat-seal strength of PE crosslinked by 250keV electron beam

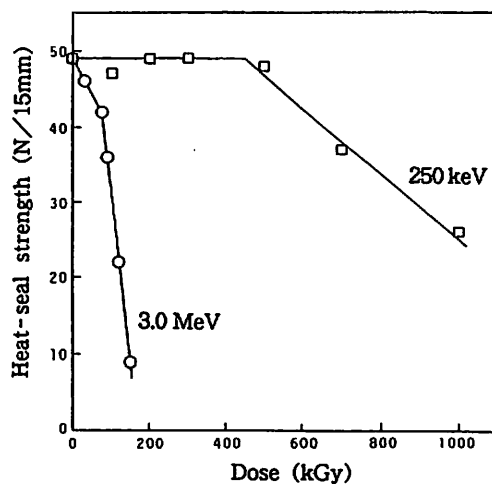


Fig. 4 Heat-seal strength of PE crosslinked by electron beam

対し、250keV電子線では500kGyまでヒートシール強度の低下は見られず、500kGyを越えると徐々にヒートシール強度が低下するという傾向が認められた。

3.4 電子線のエネルギーとゲル分率および収縮率の線量依存性

Fig. 5には、ゲル分率の線量依存性を電子

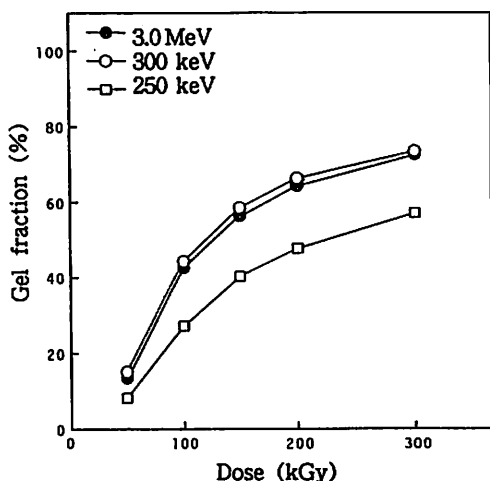


Fig. 5 Gel fraction of PE crosslinked by electron beam

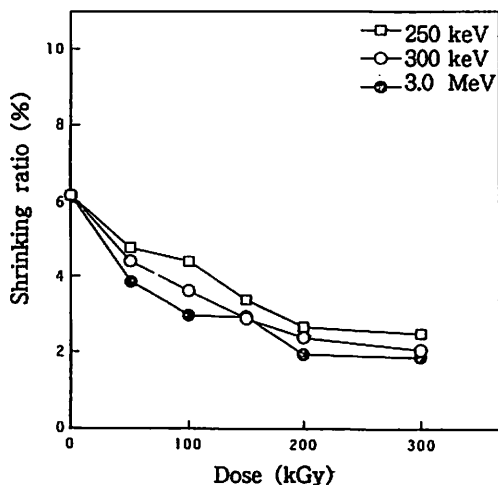


Fig. 6 Shrinking ratio of PE crosslinked by electron beam

線のエネルギーごとに示した。3.0MeV電子線と300keV電子線ではほぼ同様の挙動を示しているが、250keV電子線の場合、全体的にゲル分率がかなり低い値を示している。これは、試料内部が架橋していないためである。

一方、Fig. 6には耐熱性を表す指標としての収縮率の線量依存性を示した。チューブ容器の場合、この収縮率が3%以下であれば実用上問題ない範囲であるといえる。低エネルギー電子線の場合、3.0MeV電子線の場合に比べ大線量を必要とするが、同様の耐熱性の得られることがわかった。

3.5 低エネルギー電子線によるチューブ容器への照射

シート状の試料で好結果が得られたため、実際のチューブ容器により確認した。3.0 MeV電子線を照射する際に使用した回転照射器具が、低エネルギー電子加速器では大きさの制約のためにコンベアで搬送できないため、新たに装置を作製した。我々が使用した

低エネルギー電子加速器は、照射窓下の空間を多少広くすることができるような構造となっていたため、そこにこの装置を固定して回転照射した。

回転照射した試料の表面線量分布を測定した結果、Fig. 7に示すように、チューブの周方向に対して均一に照射されていることが確認できた。

シート状の試料の場合とチューブ容器のような円筒状試料の場合では、その幾何学的形状の差から、試料の肉厚方向の深度線量分布が異なることが予想されるため、300keV電子線による両者の深度線量分布を測定し、Fig. 8に示した。同じエネルギーの電子線で照射しても、円筒状試料の場合、シート状試料に比べて全体的に相対線量が少なくなっており、見かけ上実際より低いエネルギーの電子線で照射した場合のような深度線量分布となっている。したがって、シート状試料を250keV電子線で照射したときの深度線量分布と、同じ様な深度線量分布が得られる条件

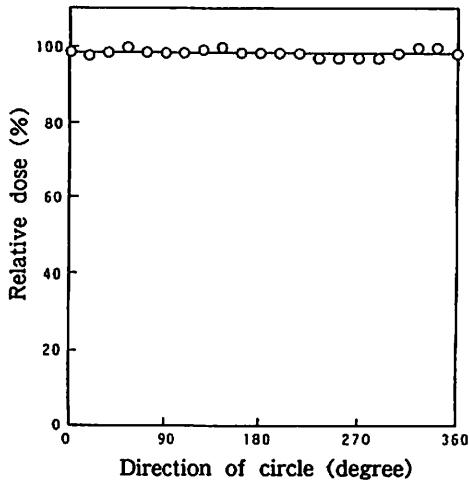


Fig. 7 Dose distribution in the direction of circle

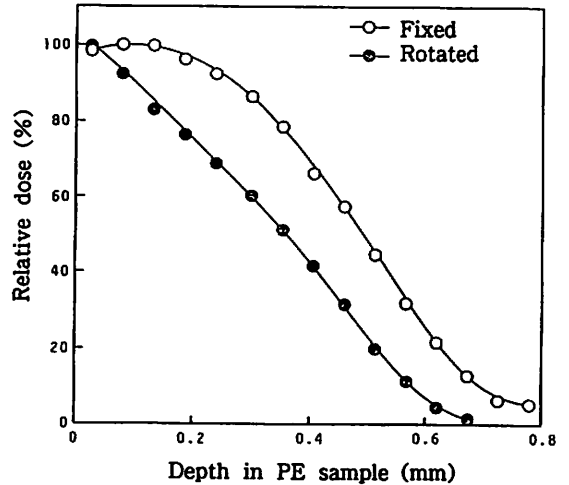


Fig. 8 Depth dose curves in PE sample

を円筒状試料について探す必要がある。

そこで、円筒状試料に対する深度線量分布を、電子線のエネルギーを250keVから10keVごとにを変えて測定した結果、Fig. 9に示すように、270keV電子線で照射した場合が最も近い深度線量分布の得られることがわかった。

4. 結論

以上の結果を基に、円筒状試料であるPEチューブ容器を270keV電子線で照射し、ヒートシール強度、ゲル分率および収縮率を測定した結果、シート状試料を250keV電子線で照射したときと同様の値の得られることが確認できた。

放射線架橋法を応用した耐熱性PEチューブ容器はその肉厚に適合したエネルギーの電子線および照射方法を用いることによって、ヒートシール性を損なうことなく耐熱性を向上させられることが判明した。

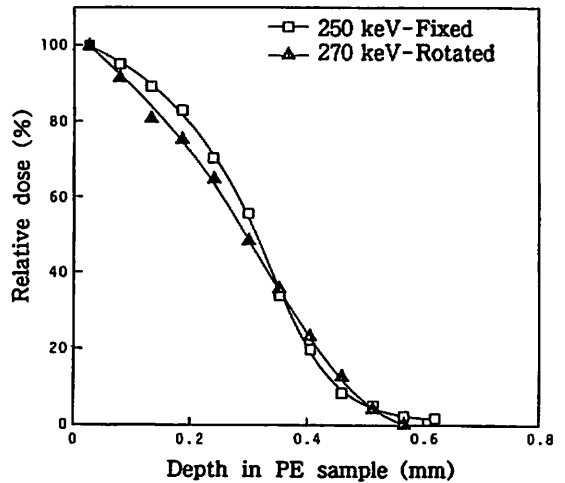


Fig. 9 Depth dose curves in PE sample

<引用文献>

- 1) 山岸秀春、戸田清志、(大日本印刷株式会社)、特開平5-16949
- 2) 幕内恵三、ほか、(日本原子力研究所、株式会社吉野工業所、三井石油化学工業株式会社)、特開平6-135448
- 3) 上野桂二、放射線と産業、(59)、36 (1993)
(原稿受付1994年9月22日)
(審査受理1995年1月12日)