

9 食品劣化防止のための紫外線遮断透明包材の開発（第1報）

小島洋治，大橋俊彦，花ヶ崎裕洋

Development about Transparent UV Cut Film for Utilization against The Food Deterioration (1st Report)

KOJIMA Hiroharu, OHASHI Toshihiko, HANAGASAKI Hiromi

Food deterioration by ultraviolet(UV) ray is one of the problems for food manufacturing industry. They often use plastic films for food packaging. But many plastic films have less cutoff performance in 300nm~400nm UV ray. Aqueous liquid of Titanium dioxide peroxo anatase sol is transparent, and has UV cutoff performance. But aqueous liquid is usually hard to coat for no-treated plastic films.

In this report, we performed surface treatment for plastic films, and evaluated processing effects by water contact angle. We compared four techniques, Plasma, two types of UV irradiation and Corona treatment with five kinds of plastic film that used for food manufacturing industry. Then, Plasma and one type of UV treatment can show high processing effect than Corona treatment. Furthermore, we follow the change of processing effects with time, and in the case of Corona treatment, we also compared them about influence of the humidity.

キーワード：食品劣化，紫外線遮断，プラスチック，表面処理，プラズマ処理，紫外線処理，コロナ処理，接触角

1 緒言

食品製造業では，光による商品の品質劣化が問題になっている。品質劣化の主原因の一つとして蛍光灯に含まれる紫外線があげられる。商品をポリエチレンなどのフィルムを使用した包材に封入することが多いが，これらのフィルムは 300nm~400nm の紫外線に対する遮断性はほとんどなく，紫外線による品質劣化を防止することができない。アルミ蒸着フィルムなどの不透過型包材は紫外線も遮断するが，内容物の確認ができないという欠点がある。そのため，食品業界では，商品内容の目視が可能で消費者に安心感を与えられる紫外線遮断包材製造に関する要望が強い。

酸化チタンペルオキソアナターゼゾル（PAゾル）と呼ばれる水溶性酸化チタンは，従来の酸化チタンと比較して，透明性が高いこと，取り扱いが簡単なことなどの特徴とともに，紫外線を吸収する特性も併せ持っている。また，酸化チタンは食品添加物に指定されており，安全性が高い。そこで本研究では，水溶性酸化チタンを用いて透明な紫外線遮断包装材を開発することを目標とし，今回は，水溶性酸化チタンの塗布性及び密着性を高めるためのプラスチック表面処理について検討を行ったので報告する。

2 プラスチックの表面処理

プラスチックに水溶性酸化チタンのような水性液体を塗布しようとする時，そのままでは水との親和性が低いため，表面に塗膜を形成できない場合が多い。そこで，

塗布性及び塗料の密着性向上のために，プラスチック表面処理が行われている。

プラスチックの表面処理方法を分類すると表1のようになる。大別すると化学処理と物理的処理に分けられ，それぞれ各種の手法が知られている¹⁾。

表1 プラスチックの表面処理方法分類

- ・化学処理 薬品処理，溶剤処理，カップリング剤処理，表面グラフト化，蒸気処理など
- ・物理的処理 紫外線処理，プラズマ処理，コロナ処理，火炎処理，真空蒸着，機械的処理など

これらの中から，要求性能，安全性，対象物への適用容易さ及び当所保有技術などを考慮し，プラズマ処理，紫外線処理を選定し検討を行った。

なお，包装用フィルム分野では表面への印刷特性改善などを目的としてコロナ処理フィルムが多く使用され，流通している。そこで，表面処理実施試料とコロナ処理品との処理効果の比較も合わせて行った。

今回，試験試料として選定したのは，食品分野に使用実績があり，かつ入手可能な次に示す5種類のプラスチックフィルムである。

- (1) 二軸延伸ポリプロピレン (OPP)
- (2) 無延伸ポリプロピレン (CPP)
- (3) 二軸延伸ナイロン (ONY)
- (4) ポリエチレンテレフタレート (PET)
- (5) リニア低密度ポリエチレン (LLD)

3 試験方法

3.1 処理装置

3.1.1 プラズマ処理装置

当所で自作した装置を使用した。装置の概要を図1に、処理条件を表2に示す。

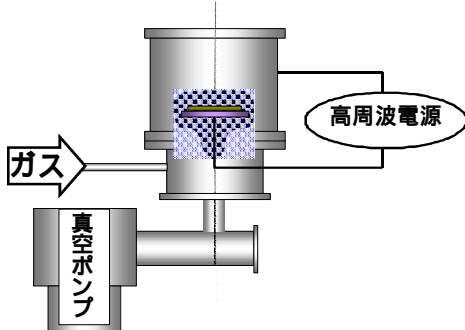


図1 プラズマ処理装置の概略図

表2 プラズマ処理条件

装置形式	容量結合型
電源周波数	13.56MHz
印加電力	50W
供給ガス	アルゴン
試験圧力	0.1torr
処理時間	1分

3.1.2 紫外線処理装置

超高圧水銀灯処理（以下、水銀灯処理）とエキシマ光処理（以下、エキシマ処理）の2種類について検討した。処理条件を表3及び4に示す。

表3 超高圧水銀灯による処理条件

装置形式	USH-500D, ウシオ電機(株)製
発光波長(nm)	289, 297, 313, 334, 365, 405, 436 etc.
出力電力	500W
放射照度	190mW/cm ₂ (365nm)
処理環境	大気中室温
処理時間	10分

表4 エキシマ光装置による処理条件

装置形式	UEM20-172, ウシオ電機(株)製
発光中心波長	172nm
出力電力	2W
処理環境	大気中室温
処理時間	3分

3.2 評価方法

表面処理効果の評価は、プラスチック試料上における水との接触角により行った。



図2 接触角の概念図

接触角とは、固体材料上に小さな液滴をのせたとき、固体表面と液体表面のなす角度のことであり、固体と液体の濡れ性を表す。接触角が小さくなるほど濡れやすく、塗布性も向上すると考えられる。

接触角はJIS R3257に準拠し次に示す方法で算出した。

- ・1~4μLの液滴をフィルム上に滴下し1分後にその投影図から接触角を読み取る。
- ・1試料につき7点測定し、最大最小値を除く5点の平均値から算出する。

4 実験結果及び考察

4.1 処理法と処理効果の影響

5種のプラスチックフィルム（OPP, CPP, ONY, PET, LLD）について前記条件で表面処理を行い、測定した接触角の結果を図3から7に示す。なお、コロナ処理品については、入手した市販品を用いた。

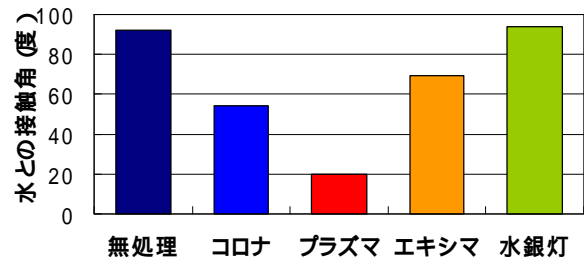


図3 OPPフィルムにおける処理方法と接触角

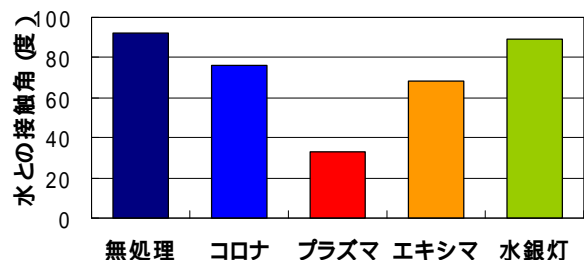


図4 CPPフィルムにおける処理方法と接触角

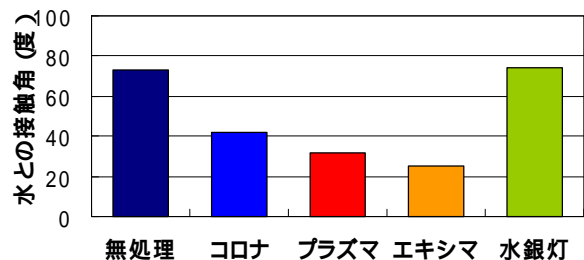


図5 ONYフィルムにおける処理方法と接触角

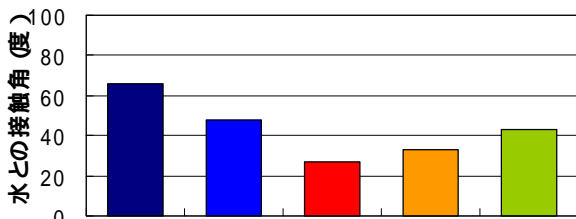


図6 PETフィルムにおける処理方法と接触角

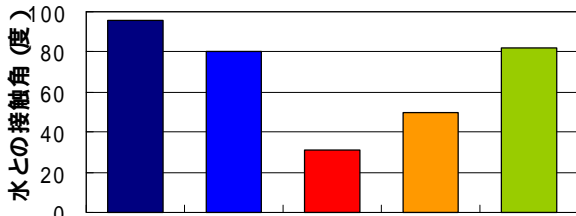


図7 LLDフィルムにおける処理方法と接触角

図3から7の結果から、今回の条件における処理効果の傾向は次のようにまとめられる。

最も処理効果が高かったのはプラズマ処理である。コロナ処理と比較しても高い効果を示した。全ての検討結果の中で最も高い処理効果を示したのはOPPにおけるプラズマ処理であり、その水との接触角は20度であった。

エキシマ処理においても、処理効果が確認できた。ただし、ONYのように高い効果を示すものもあつたが、OPPのようにコロナ処理に及ばない場合もあつた。

水銀灯処理は、あまり処理効果が見られなかったが、PETのように一定の効果が確認できたものもあつた。

4.2 処理効果の経時変化

一般的に表面処理を行った材料を放置しておく、処理効果が減衰していくことが知られている。実用的にはこの特性と傾向を把握することが重要であるので、表面処理試料をを恒温恒湿槽中（25℃，50%-wet）で保持し、接触角の経時変化を測定した。その結果を図8から12に示す。

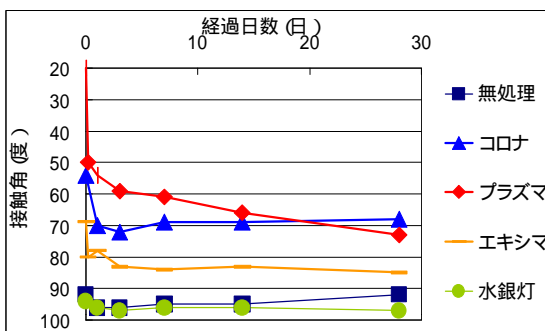


図8 OPPフィルムにおける接触角の経時変化

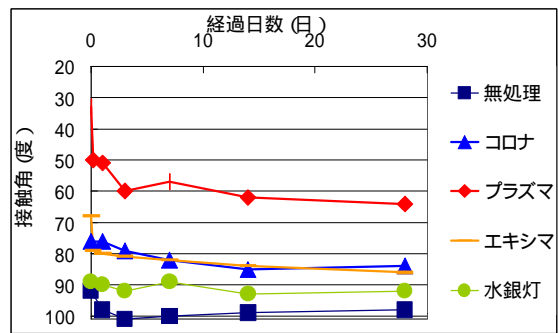


図9 CPPフィルムにおける接触角の経時変化

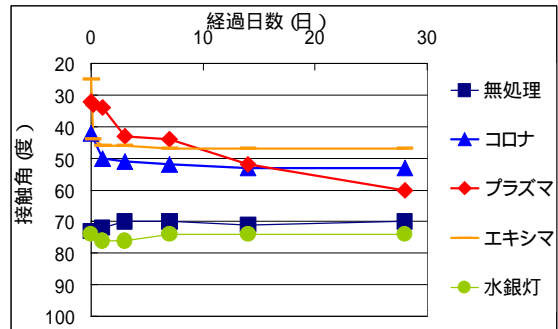


図10 ONYフィルムにおける接触角の経時変化

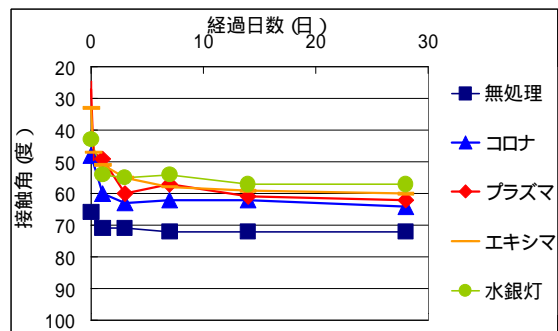


図11 PETフィルムにおける接触角の経時変化

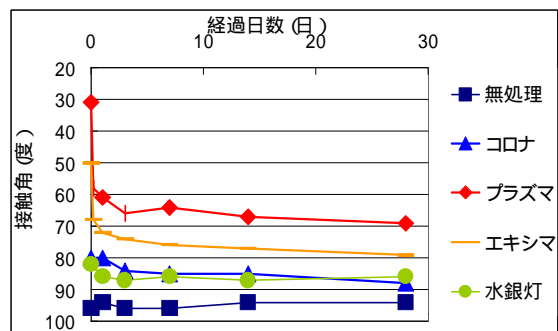


図12 LLDフィルムにおける接触角の経時変化

図8から12の結果から、経時変化の傾向は次のようにまとめられる。

ほとんどの試料で試験開始から1日以内に処理効果が大きく減衰した。それ以降、約1ヶ月後まで、大きく変動せず一定の処理効果が持続するケースが多かった。

約1ヶ月経過後においては、プラズマ処理が比較的高い処理効果を保持していた。他の処理法では試料の種類によって異なり、エキシマ処理ではON Yにおいて、水銀灯処理ではP E Tにおいて一定の処理効果が持続していた。

処理効果は、処理直後のみならず時間経過後においても異なり、経時変化の挙動も、試料の種類及び処理方法により差が見られた。

4.3 処理効果の経時変化に及ぼす湿度の影響

プラスチックの表面処理効果は経時的に低下していくことが一般的に知られている¹⁾。気温25℃、湿度50%の条件では全ての表面処理品において処理効果の減衰が観測された。処理効果に影響を及ぼす要因はいくつか考えられるが、今回は湿度に着目して、一例としてコロナ処理品について、乾燥条件下(シリカゲル乾燥剤封入中)で測定を行い湿潤条件と比較した。結果を図13に示す。

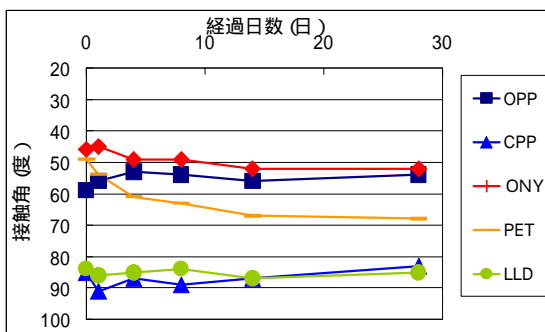


図13 コロナ処理フィルム接触角の乾燥時の経時変化

このデータから、乾燥条件下では、処理効果が約1ヶ月間、概ね維持されていた。但し、P E Tに緩やかな減衰傾向が見られた。湿度50%では、ほとんどのフィルムで1日以内に処理効果が減退したことから、コロナ処理の表面処理効果には湿度が影響を及ぼすことが示唆された。

4.4 水とPAゾルにおける接触角の相関関係

今まで我々は、表面処理効果を水との接触角で評価してきたが、最後に、接触角測定データについて、PAゾル(紫外線遮断コーティング剤として使用を予定している水溶性酸化チタン、当所合成品)と水との比較を行った。その相関関係を図14に示す。

測定試料は、OPPフィルムを用いプラズマ処理の条件を変えて作成した。

その結果、水とPAゾルの接触角の値は同程度であり、互いに高い相関関係を示した。

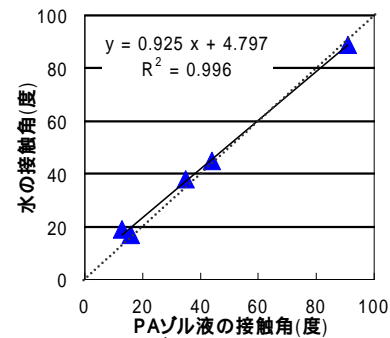


図14 水とPAゾル液の接触角の相関関係

5 結 言

食品用プラスチックフィルムの表面に水性塗料を塗布することを目的とし、表面処理をプラズマ処理、エキシマ処理及び水銀灯処理の3種の方法で行い、その処理効果を水との接触角で評価した。その結果、次の知見が得られた。

無処理品や市販のコロナ処理品と比較して、プラズマ処理及びエキシマ処理で良好な処理効果が得られる場合があることが分かった。

処理効果の経時変化は、気温25℃、湿度50%の条件ではほとんどの試料で試験開始から1日以内に減衰する傾向を示した。プラズマ処理の処理効果が他の処理方法よりも持続する傾向であったが、経時変化の挙動は、試料の種類及び処理方法により差が見られた。

コロナ処理品においては、処理効果の経時変化に湿度が影響を及ぼすことが示唆された。

水とPAゾルの接触角の値をプラズマ処理品について比較したところ、互いに高い相関関係を示した。このことから、今回の測定データを、PAゾルの塗布性を考慮する際の参考として利用出来ると思われる。

今回の検討で、水性液体をプラスチックに塗布する際における、表面処理法及び処理効果などについての基礎的知見を得ることが出来た。しかし、実用化に際してどの手法及び条件を採用するかは、生産性や必要とする処理効果を考慮する必要がある。

今後はこれらの結果をもとに、実用性を考慮しながら開発をすすめたい。

文 献

- 1) 水町他：表面処理技術ハンドブック，エヌ・ティー・エス