

# 9 食品劣化防止のための紫外線遮断透明包材の開発（第2報）

小島洋治, 大橋俊彦, 花ヶ崎裕洋

Development about Transparency UV Cut Film for Utilization against The Food Deterioration (2nd Report)

KOJIMA Hiroharu, OHASHI Toshihiko and HANAGASAKI Hiromi

Food deterioration by ultraviolet ray (UV) is one of the problems for food manufacturing industry. They often use plastic films for food packaging. But many plastic films don't have enough UV cut performance at the wavelength range of 300-400nm. Aqueous liquid of Titanium dioxide peroxo-modified anatase sol (PA sol) is nearly transparent, and has the property of UV absorption. So, it is expected that PA sol may be used as transparency UV cut coatings.

PA sol is prepared by heating of peroxotitanium acid solution, that is obtained by adding H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution into Ti(O*i*Pr)<sub>4</sub> solution. The property of PA sol synthesized in this method is confirmed that the particle size is ca. 60nm. The crystal structure is anatase phase of TiO<sub>2</sub>. And UV spectra show that PA sol has UV cut performance in the part of the wavelength range of 300-400nm.

キーワード：紫外線遮断, 酸化チタン, ペルオキシ改質アナターゼゾル, ペルオキシチタン酸, 合成

## 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シ改質アナターゼゾル（PAゾル）と呼ばれる水性酸化チタン塗料は、従来の酸化チタンと比較して、透明性が高く、取り扱いが簡単であることに加え、紫外線吸収特性も併せ持つ。また、酸化チタンは食品添加物に指定されており、安全性が高い紫外線遮断剤としての用途に期待が持たれる。本研究では水性酸化チタン液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ており、前報では、水性塗料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の検討結果を報告した。

今回は、透明な紫外線遮断塗料としての、PAゾルの合成に関する検討を行い、その特性を調査したので、これらについて報告する。

## 2 PAゾルの合成

### 2.1 概要

PAゾルは、ほぼ中性の水性液体である。原料に四塩化チタンあるいはチタンアルコキシド等を用い、過酸化水素水を作用させることで、加水分解物を經由し、あるいは平行して、ペルオキシチタン酸（PTA）を生成し、これを加熱することでPAゾルが合成される。

合成方法の概要を図1に示す。

合成法については、一ノ瀬らによって一連の研究がなされ、基本的製法の確立とともに、合成条件や共存成分の影響に関する検討も行われている。

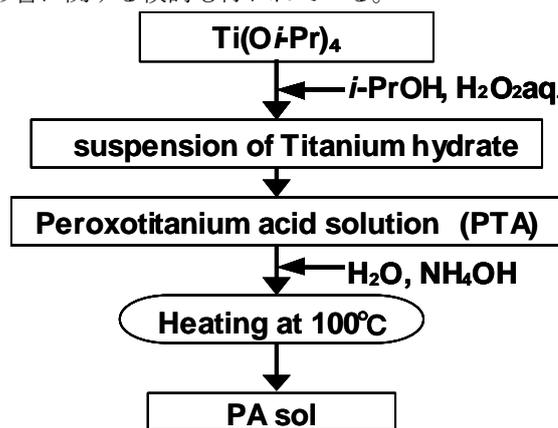


図1 PAゾルの合成手順

今回は、これら一ノ瀬の方法を参考にし、原料としてチタンアルコキシドを用いることでワンポットにて簡便にPAゾルの合成を行った。

### 2.2 合成方法

チタニウムテトライソプロポキシド(6.8g, 0.024mol)

にイソプロパノール(10ml)を添加し、氷冷下、攪拌しながら過酸化水素水(100ml, 5-6%)を1時間かけて滴下した。滴下に従い、液の色は無色から黄色へ変化し、さらに淡黄色の懸濁液となった。滴下終了後、純水を添加して約180mlとし、アンモニア水(1.2ml, 2.5%)を添加し、室温下で4時間攪拌を続けることで、黄色透明なPTA溶液を得た。これを純水で200mlとし、分取した100mlを100°Cで4時間、加熱還流させたところ、淡黄色でやや白濁したPAゾル液を得た。

## 2.3 特記事項

### 2.3.1 原料

当初、一ノ瀬の文献に即して原料として四塩化チタンを用いた。しかし本手法では、途中で共存するアンモニウムイオン及び塩化物イオンを除去するため、イオン交換樹脂の使用や沈殿の洗浄工程を必要としていた。そこで原料としてチタニウムテトライソプロポキシドあるいはチタニウムテトラエトキシド等のチタンアルコキシドを使用したところ、上記除去操作が不要となり、合成工程の簡略化を図ることができた。

### 2.3.2 塩基の添加

PAゾル合成工程の途中で生成するPTA溶液は、室温及び加熱状態では不安定であり、そのままでは液の粘性増大やゲル化が進行する。これを抑制するためには、適量の塩基を添加してPTAの安定性を高めることが、一ノ瀬により報告されており、今回は、過酸化水素滴下終了後にアンモニア水を添加することで、PTA溶液のゲル化抑制を図った。

塩基として水酸化ナトリウムを用いても同様のゲル化抑制効果が確認できた。しかし、本報告では示さないが、PAゾルを塗料としてプラスチックフィルムに用いた際、乾燥した塗膜が白濁する現象が確認されたため、塩基としてはアンモニア水を用いることとした。

### 2.3.3 加熱時間

PTA溶液を加熱してPAゾルを合成する工程の溶液加熱時間は、短すぎると紫外線遮断能力が十分でなく、長すぎると液の白濁、沈殿が生じてしまう。後に示すが、紫外可視吸収スペクトルを測定して、最適な加熱時間を選定した。

## 3 PAゾルの性質

### 3.1 紫外可視吸収スペクトル

今回、合成したPAゾルは、透明な紫外線遮断剤としての利用を目的としている。人間が目で光として感じることができる波長は、約400nm~770nmといわれており、本目的に使用するためには、400nm以下の紫外線の遮断

能力を有しながら、より高い可視光線透過率を有する必要がある。そこで、紫外可視吸収スペクトルを測定し、その分光特性を調べた。

### 3.1.1 測定結果

PAゾル(4時間加熱)と、その加熱処理前であるPTA溶液の測定結果を図2及び3に示す。測定は、各試料を純水にて100倍希釈し、光路長1cmのセルにて行った。加熱還流により反応が進行し、波長400nm以下の吸光度が増大していることが分かる。

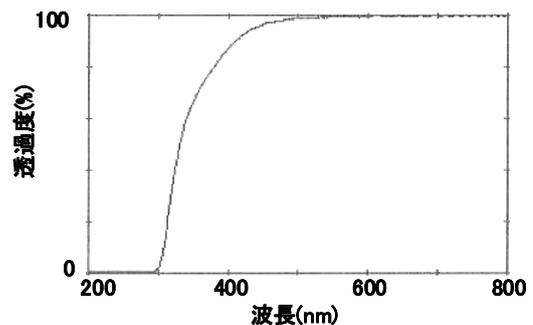


図2 PTA溶液のUV可視スペクトル

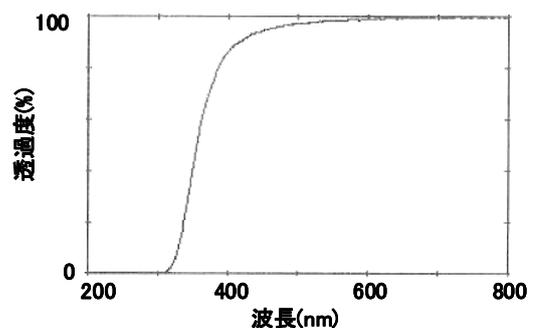


図3 PAゾル(4時間加熱)のUV可視スペクトル

また、図4に加熱還流時間と400nmから320nmの各波長における吸光度の経時変化の関係を示す。最初、時間とともに320nm~350nmの吸収が増加し、4時間で定常状態となり、8時間経過後は、350nm以上の吸収が増加していることがわかる。8時間加熱試料には、目視においても液の白濁の進行が確認された。

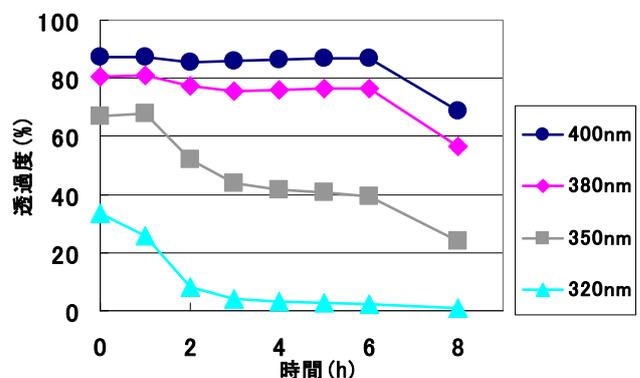


図4 PTAの加熱時間による光透過度の推移

### 3.2 粉末X線回折測定

合成したPAゾルをガラス板上へ塗布、乾燥させ、粉末X線回折測定を行った。その結果を図5に示す。回折パターンから、PAゾル粒子が、ブロードではあるもののアナターゼ型酸化チタンと推定された。

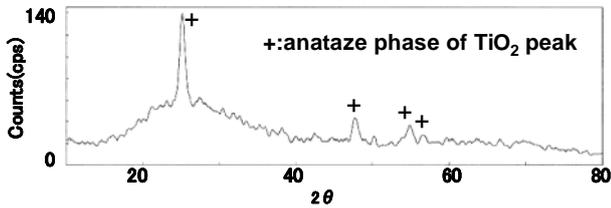


図5 PAゾルの粉末X線回折パターン

### 3.3 粒径測定

#### 3.3.1 走査型プローブ顕微鏡観察

合成したPAゾルをシリコン基板上で乾燥させ、走査型プローブ顕微鏡 (SPM) により観察した画像を図6に示す。粒径は約50nm程度と推定された。

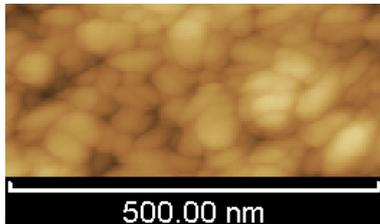


図6 PAゾルのSPM画像

#### 3.3.2 粒径分布測定

液中のPAゾル粒子の粒径分布を動的光散乱法により測定した。図7に加熱時間ごとの結果を示す。

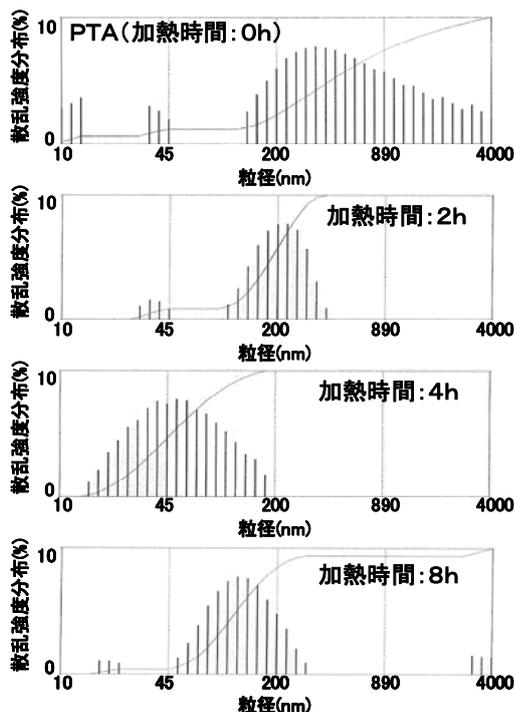


図7 PTAの加熱時間による粒径分布の推移

平均粒径は、加熱時間4時間の時、約60nmであり、SPMによる測定結果と類似した傾向を示した。

粒径の加熱時間による推移を見ると、反応初期から約60nm径の粒子生成が確認され、加熱時間が6時間を越え8時間経過すると平均粒径の増大が観測された。

PAゾル粒子生成反応においては、一定粒径の分散粒子が反応初期より生成していくものと推測された。また、一定時間以上の加熱は、粒子の凝集が進行し、平均粒径が増加するため、白濁さらには沈殿が生じていくものと思われる。

## 4 結 言

透明な紫外線遮断塗料としてのPAゾルの利用を目的として合成方法の検討を行い、その性質を調べた。結果として次の知見が得られた。

- ① 原料としてチタンアルコキシドを用い、ワンポットで簡便にPAゾルの合成を行った。
- ② 合成したPAゾルは、アナターゼ型酸化チタンの粒子であり、その粒径は約60nmであると推測された。
- ③ PAゾルの合成過程における、加熱時間による紫外可視吸収スペクトルの推移を追跡し、紫外線遮断塗料としての最適な加熱時間を選定した。
- ④ PAゾルの合成過程における、加熱時間による粒径分布の推移を動的光散乱測定により追跡した。その結果、加熱による反応の進行に伴い、一定粒径の粒子が生成していく傾向を示した。また、一定時間以上の加熱は、平均粒径が増加し、粒子の凝集が生じると推測された。

## 謝 辞

本研究を行うにあたり、SPM測定に関しましてご指導頂きました近畿大学の白石教授をはじめとする研究室の方々、粒径分布測定に関しましてご指導頂きました独立行政法人産業技術総合研究所バイオマス研究センターの寺本氏をはじめとする皆様に深く感謝致します。

## 文 献

- 1) H. Ichinose, M. Terasaki and H. Katsuki: Journal of Sol-Gel Science and Technology **22**(2001), 33-40
- 2) 一ノ瀬:H14年度佐賀県窯業技術センター研究報告
- 3) 一ノ瀬:H13年度佐賀県窯業技術センター研究報告