

注目 しています。
その技術!

超撥水・超撥油加工材料の食品プロセスへの応用

倉本 慧¹, 大濱公子¹, 安田 淳¹, 幅崎浩樹²

株式会社オーエスデザイン¹, 北海道大学大学院工学研究院²

1. はじめに

自然界の防汚表面として、ハスの葉やサトイモの葉が知られている。これらの葉は階層構造の表面形態をもち、その表面が表面エネルギーの小さなワックスから構成されることから、ロータス効果とよばれる自浄作用を示す[1]。これにより、表面についた汚れとともに水滴がコロコロと転がり落ち、表面は常に綺麗な状態に保たれる。このような生物がもつ優れた特徴を模倣し、製品へ応用する研究分野をバイオミメティクスとよぶ[2]。図1(c)のように超撥水表面では、その表面上で水滴がほぼ球状となり、容易に転がり落ちる。撥水表面は水滴の静的接触角 θ が90°以上の場合と定義されているのに対し、超撥水表面は静的接触角が150°以上でわずかな傾斜で水滴が容易に転落する表面のことをいう。超撥水表面は撥水表面を粗にすることで得ることができるが、表面張力の小さな油に対して全く濡れない超撥油表面を実現することは容易ではない。

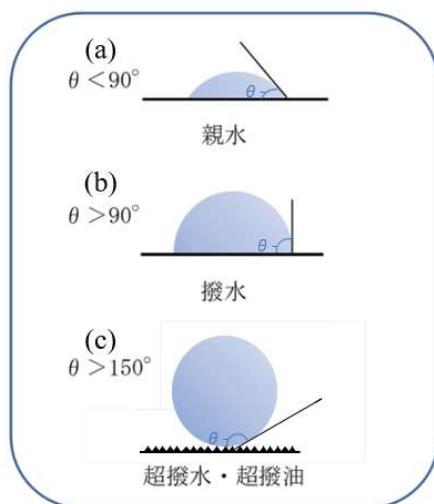


図1 親水性、撥水性、超撥水性表面のイメージ図

これは、ほとんどの固体表面の表面張力が30mN·m⁻¹の油に対して親油性($\theta < 90^\circ$)となり、表面を粗にするとかえって θ が減少するためである。表面張力の小さい油をはじく表面を構築するには、リエントラント構造[3,4]やマイクロ・ナノ階層構造[5,6]などの特異的な表面形態の構築が必要となる。表面形態を制御する手法としてレーザーパターニングやスパッタエッチングを用いる方法もあるが、複雑形状を処理するにはウェットプロセスが工業的に望ましい。

2. 超撥油アルミニウム表面の作製

アルミニウムは鉄に次いで実用的に多く使われている工業的に重要な金属である。また、化学エッチングや電解エッチングによってマイクロピットを表面に形成させることができ、さらに多孔質アルミナ皮膜を酸性水溶液中におけるアルミニウムのアノード酸化によって生成することが可能である。この多孔質皮膜は、“アルマイト皮膜”として工業的に知られているものである。したがって、アルミニウムは階層構造をもった表面をウェットプロセスにて構築するのに適した金属といえる。著者らが用いている超撥油アルミニウム表面の作製プロセスを図2に示す[6]。まず、HClとCuCl₂を含む水溶液中における化学エッチングによってマイクロピットをアルミニウム表面に無数に生成させ、マイクロスケールの凹凸を導入する。その後硫酸水溶液中においてアノード酸化を行うことによりシリンドラー状のナノ細孔が表面から垂直方向に伸びた多孔質アルミナ皮膜を生成することで、マイクロ・ナノ階層構造を構築する。この手法の利点は、工業的に大規模に実現可能なプロセスであることとともに、単純にHCl濃度を調整することでマイクロピットのサイズをサブマイクロメータから数マイクロメータの範囲で制御することができ、また多孔質アルミナ皮膜のナノ細孔のサイズもアノード酸化条件やその後のポアワイドニング処理により簡単に調整でき、超撥油化の表面形態の最適化を容易に行える点にある。その後の有機コーティングも溶液浸漬法により行っており、超撥油表面

1〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島4-2-26 天神第一ビル507

2〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目

† Fax: 06-6459-9063, E-mail: kei.kuramoto@osdesign.co.jp

はすべてウェットプロセスにより作製できる。得られた階層構造アルミニウム表面のSEM写真を図3

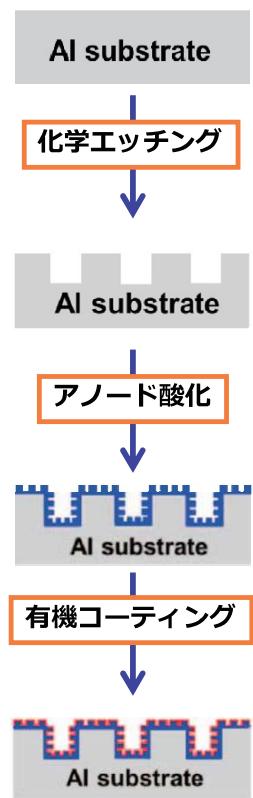


図2 超撥油アルミニウムの作製プロセス

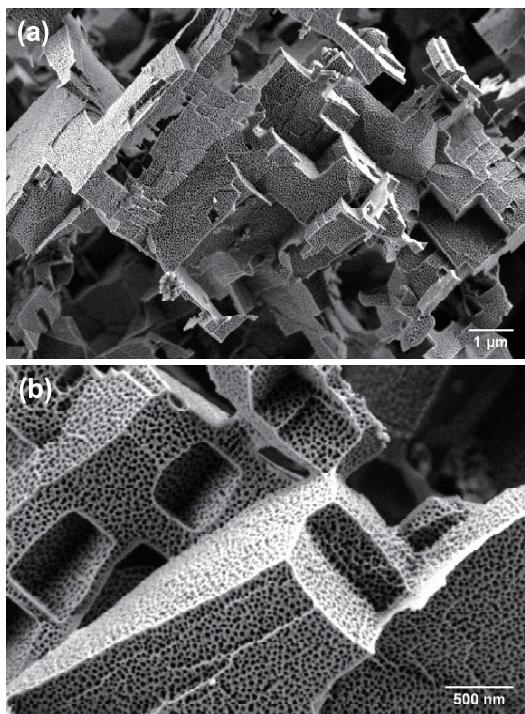


図3 超撥油アルミニウムの表面 SEM 写真

に示す。化学エッティングによるマイクロピットの生成により非常に粗い表面になっていることがわかる(図3a)。アルミニウムの化学エッティングは(100)面が優先的にエッティングされるので、特定の結晶面が露出した表面形態となる。多孔質アルミナ皮膜はエッティングを行った複雑な表面形態に対しても均一に生成するので、いずれの表面にもほぼ均一に30–40 nmの細孔径をもつ多孔質皮膜が生成している(図3b)。これができるのは、ウェットプロセス以外にないであろう。

3. 超撥油アルミニウムの撥液性

フルオロアルキルホスホン酸単分子膜で有機コーティングを行った超撥油アルミニウムと平滑で未処理のSUS304ステンレス鋼について、各種液滴の静的接触角を測定した。その結果を図4に示す。SUS304ステンレス鋼の静的接触角は約90°であり、液滴の表面張力が減少すると静的接触角も大きく減少する。表面張力29.0 mN·m⁻¹のアルコール消毒液の静的接触角は0°に近い。一方、超撥油アルミニウムではいずれの液滴に対しても静的接触角は150°を超えており、優れた撥液性を示している。

測定を行った食品・調味料の超撥油アルミニウムに対する静的接触角と転落角を表1にまとめた。転落角とは、水平に設置した超撥油アルミニウム表面に液体を滴下しその表面を少しづつ一定の速度で傾けたときに液滴が転がる角度である。いずれの液体に対しても静的接触角は150°を超えており、転落角もアルコール消毒液を除き、5°以下である。アルコール消毒液でも20°で転落することから、優れた超撥油表面といえる。この表面はマヨネーズやソースにも汚れないことも確認している。超撥水性は化学エッティングを行ったアル

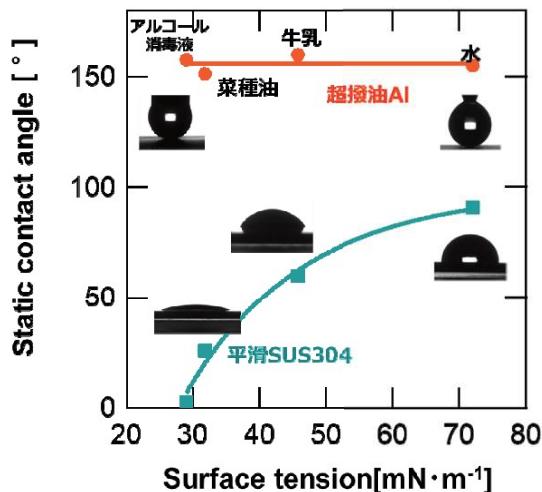


図4 超撥油アルミニウムと平滑SUS304ステンレス鋼上の各種液滴の静的接触角

表1 超撥油アルミニウム上の食品・調味料各種液滴の接触角と転落角

試料溶液	表面張力 (mN·m ⁻¹)	静的接触角 (°)	転落角 (°)
水	72.0	155.0	0
穀物酢	50.5	151.9	3
醤油	47.9	151.4	3
全卵	47.2	151.7	3
牛乳	45.8	160.0	4
レモン果汁	41.1	164.2	3
ホイップクリーム	40.2	158.4	4
菜種油	31.8	151.4	5
アルコール消毒液*	29.0	157.7	20

*54% (w/w) エタノール + 18% (w/w) イソプロパノール+水

ミニウムを有機コーティングすることで得られるが、高い撥油性を発現するにはアノード酸化によりナノ細孔を導入することが欠かせない。ナノ細孔は、本来親油性の表面でもピン止め効果によりマイクロピット内に油が浸透してくるのを効果的に抑制する[5-7]。とくに表面張力の低い液体に濡れなくするには、ナノ細孔の多孔度を大きくすることとマイクロピットのサイズをマイクロメータオーダーにすることが重要である[5,6]。

4. 実用化に向けた試験例

4.1 造粒機における超撥水・超撥油表面の応用

粉体の造粒時、液体を噴霧するノズルに大量の粉体が付着することが課題として挙げられる。粉体が付着した結果、ノズルの流路が狭まり噴霧状態が悪くなるため、製品粒子が不均一になり、また大量に付着した粉体が塊となり異物混入することが問題となる。そこで噴霧ノズルに超撥水・超撥油加工を施すことで噴霧する液体および粉末の付着を防ぐ効果について検証した。

4.2 試験方法

超撥油技術が確立されているアルミニウム材を使用し実機と同等の噴霧ノズル形状にてテストピースを製作した。テストピースには超親水・超親油、超撥水・

超撥油の処理を施した。造粒機運転中の液体および粉末の付着を防ぐ効果の比較を同一条件下で行うため、加工したテストピースを造粒機の既設ノズル周囲に取り付けた。このとき、対照としてテストピースと同形状の無加工ノズルも同様に取り付けた。また液体の噴霧口は検証用造粒機の既設ノズルとした。粉体には主に乳性タンパク、液体には水系と油系を用いた。造粒機内に熱風を送り流動化させた粉体に対し液体を吹き付けた。テストピースへの付着度合いの確認は、①粉体のみ流動させた場合、②液体を噴霧した直後、③造粒工程を終え装置停止後、の計3回行った。

4.3 結 果

図5に付着度合いの写真とコメントを示す。無加工ノズルには大量の粉体付着が確認できたが、超親水・超親油および超撥水・超撥油ノズルにはほとんど付着がなかった。今回の造粒機に用いたノズルの他、充填用ノズル、または防汚の可能性より、直接式殺菌機の焦付きやすいパーツなどへ幅広く効果が期待できると考える。

5. 今後の展望

食品プロセスにおいては主にステンレス (SUS304等)・チタン材料が使用されているため、今後はチタン

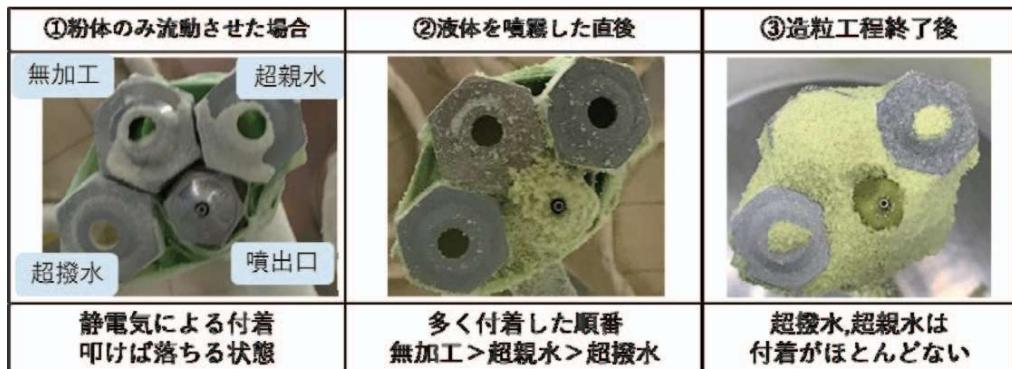


図5 各工程における粉体付着の様子 (図中の超親水は超親水・超親油加工、超撥水は超撥水・超撥油加工を指す。)

材料での超撥水・超撥油表面の作製と食品プロセスでの応用を検討していく。また、耐久性、耐熱性を含めた機能性および安全性の高いコーティング剤の検討も同時に検証する。

参考文献

- 1) W. Barthlott and C. Neinhuis; *Planta*, **202**, 1 (1997).
- 2) V. Zorba, E. Stratakis, M. Barberoglou, E. Spanakis, P. Tzanetakis, S. H. Anastasiadis and C. Fotakis; *Adv. Mater.*, **20**, 4049 (2008).
- 3) A. Tuteja, W. Choi, M. L. Ma, J. M. Mabry, S. A. Mazzella, G. C. Rutledge, G. H. McKinley and R. E. Cohen; *Science*, **318**, 1618 (2007).
- 4) A. Tuteja, W. Choi, J. M. Mabry, G. H. McKinley and R. E. Cohen; *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **105**, 18200 (2008).
- 5) T. Fujii, Y. Aoki and H. Habazaki; *Langmuir*, **27**, 11752 (2011).
- 6) K. Nakayama, E. Tsuji, Y. Aoki and H. Habazaki; *RSC Adv.*, **4**, 30927 (2014).
- 7) K. Nakayama, E. Tsuji, Y. Aoki, S.-G. Park and H. Habazaki; *J. Phys. Chem. C*, **120**, 15684 (2016).