

## 第1章 粉体の特徴

### はじめに

粉体は本質的に固体でありバルクの性質がある。しかし、微細な粒子なので集合体特有の特性を持っている。また、粉体の粒子径が小さくなると表面積が増大し、表面の性質の影響が大きくなる。ここでは粉体の粒子の性質と表面の性質について述べる。

### 1. 粒子の性質

粉体の粒子の性質のひとつは粒子の大きさであり、もうひとつは粒子の形状である。

#### 1.1 粒子の大きさ

##### 1.1.1 粒子の大きさと物性

砂の粒子は1mm程度、タルクは1 $\mu$ m程度、コロイド状シリカはサブミクロン程度である。粉体には「臨界粒子径」があり粉体の種類で異なるが数十ミクロン程度と言われている。それ以上では粉体の相互付着作用が少なくなり粉体より粒体的性質が発現する。

図1にナノ粒子のサイズと原子数を示した。100nm以下をナノ粒子と呼ぶ場合が多いが、1nmから10nmの範囲はクラスター領域とも呼ばれている。1nm以下は原子・分子の領域である。構成原子が1万個以下に微粒化すると、バルクとは異なる物性が現れる。

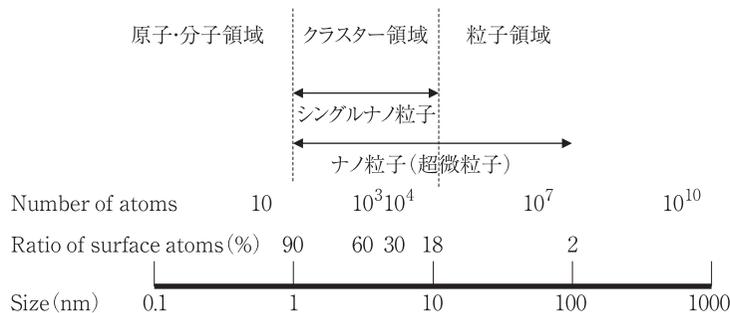


図1 ナノ粒子のサイズと原子数

量子サイズ効果は「電子を狭い領域に閉じ込めると電子の持つエネルギーが離散的になる」現象で、 $h^2/\pi^2mr^2$  ( $h$ : プランク定数,  $m$ : 電子質量,  $r$ : 粒子半径) で与えられる電子のエネルギー

### 第3章 表面処理の種類

#### はじめに

表面処理によって得られる表面特性を表1に示すが、表面性状、力学的特性、電気磁気的特性、光学的特性、熱的特性、物理的特性および化学的特性などでいずれも重要な特性である。また、表面処理方法には大きく材料の表面を変化させて目的の表面を作る方法と、表面を変化させないで他物質を被覆する方法に分かれるが、ここでは固相による方法、液相による方法、気相による方法で整理した。粉体の表面処理の代表的なものを以下に紹介する。

表1 粉体の表面処理によって得られる特性

特性	目的とする具体的特性
表面性状	比表面積, 細孔分布, 表面張力と表面エネルギー, 細孔制御, 表面の清浄度, 表面層の結晶構造, 表面粗度, 応力分布, 密度など
力学的特性	摩擦係数低下, 潤滑性, 硬度, 離型性, 密着性, 伸び率, 耐摩擦性, 使用性など
電気磁気的特性	電導性, 絶縁性, 導波性(高周波, マイクロ波, ミリ波), 抵抗特性, 磁性, 電磁波遮蔽効果, 光電効果, エレクトロクロミズム, 静電特性など
光学的特性	色(光の吸収・反射・透過率, 光の干渉), 光散乱, 光沢度, 光半導体の性質(光触媒性, 光電効果), 蛍光性, 光耐候性など
熱的特性	熱伝導性, 熱吸収性, 熱反射性, 熱放射線, 断熱性, 耐熱性, 熱電効果, 熱変質性など
物理的特性	親水・疎水性, 表面電荷, 分散性, 吸湿性, 結露性, 接着性, 非粘性など
化学的特性	化学吸着性, 触媒活性(酸・塩基・酸化・還元, 光触媒), 化学反応性, 抗菌性, 生体適合性, 難燃性, 耐薬品性, 耐食性, など

#### 1. 固相による方法

##### 1.1 メカノケミカル処理

メカノケミカル処理は固体による固体の処理で、粉砕、摩砕、摩擦による粒子の表面活性、表面電荷を利用するもので粉体に特有の処理方法と言えるであろう。固体が粉砕される際に衝撃力、剪断力などのエネルギーが加えられるが、この物理的なエネルギーが熱エネルギーや化学エネルギーに変化することによって様々な表面処理ができる。図1にボールミルの構造を示したが、この場合はボール同士がぶつかる衝撃によって粉体が粉砕される。メカノケミカル処理によって二酸化チタンの表面の anatase(正方晶) から rutile(斜方晶) に、CaCO<sub>3</sub> の calcite(六方晶) から aragonite(斜方晶) に、 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(cubic) から  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(hexagonal) に変化することも報告されている。一般にはメカノケミカル処理のエネルギーで表面が相転移や非晶化するが、

# 見本

第1部は基礎編として以下の3章について述べた。

1章：粉体の特徴

2章：触媒活性

3章：表面処理の種類

第2部は具体的な粉体を用いてその触媒活性の評価および、それを利用した表面処理について述べる。この第2部で用いた粉体を表1に示した。最初はこれらの粉体の触媒活性による油の酸化や香料の分解を検討していたが、このようなマイナスの作用を起こす触媒活性を利用して粉体表面で重合を起こせば簡単な表面処理ができると考えられる。つまり、あるがままの表面を利用して表面で重合を起こしそのまま表面処理を行うという考えである。この考え方を図1に示した。触媒活性のある表面が重合膜で覆われれば触媒活性点が封鎖され、触媒活性による他の共存成分の分解や劣化を防ぐことができる。

表1 検討に用いた無機顔料

顔料	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)
タルク	11.3
雲母	7.7
カオリン	11.8
シリカ	200.4
二酸化チタンA (アナターゼ型)	11.4
二酸化チタンR (ルチル型)	14.9
二酸化チタンA-R (アナターゼ・ルチル混在)	54.0
酸化亜鉛	4.0
黄色酸化鉄	19.4
赤色酸化鉄	15.4
黒色酸化鉄	5.7
コバルトブルー	18.5
含水酸化クロム	80.0
紺青	30.3
群青(青)	9.1
群青(バイオレット)	11.3

## 第2章 粉体による油脂の酸化

### はじめに

化粧品では粉体と油脂が混合されている場合が多い。特にメーキャップ化粧料では顔料として粉体が多く含まれ、粉体が入ることによって油脂が酸化劣化することが経験的に知られていた。しかし、その基礎的な研究例は少なく、また、粉体が入ることによって滴定ができなくなり、分析も複雑となるため、粉体の油脂酸化能を簡便に評価することができなかった。この章ではまず、酸化活性の強い含水酸化クロムによる油脂酸化の具体例を示し、次に熱測定を利用した粉体の油脂酸化能の簡便測定法について述べる。

### 1. 含水酸化クロムによる油脂の酸化

油脂の変敗臭の成分については、Daubertらの研究<sup>1)</sup>をはじめ、大豆油に関するHoffman<sup>23)</sup>、岩田ら<sup>4)</sup>の研究があり、いろいろなカルボニル化合物、非カルボニル化合物が確認されている。また、炭化水素の自動酸化による分解生成物については、南部<sup>5)</sup>が石油における自動酸化反応と試験法、増尾<sup>6)</sup>が多くの芳香族炭化水素や脂環式炭化水素などについてまとめている。ここでは、粉体の触媒活性に関する研究の一環として、経験的に触媒活性の非常に強いことがわかっている含水酸化クロムによる炭化水素オイル・ワックスの分解と分解生成物について述べる。

#### 1.1 含水酸化クロムによる炭化水素の酸化試験結果

図1は流動パラフィン、セレシン、マイクロクリスタリンワックスのガスクロマトグラムである。これらの炭化水素45 gに含水酸化クロム5gを加え、加熱後、攪拌分散した試料を酸素共存化のデシケーターに入れ、50℃で変臭を評価した。窒素置換した状態で放置した試料は、まったく異状を認めなかったが、酸素共存下の試料については、流動パラフィン、セレシン、マイクロクリスタリンワックスのいずれにも同種の変臭があり、この変臭は酸素が関与した酸化作用によるものであることが考えられた。図2はマイクロクリスタリンワックスの赤外吸収スペクトルである。酸素共存下に置かれた試料は、 $1700\text{ cm}^{-1}$ 付近にカルボニルと思われる吸収が確認された。

## 第4章 粉体によるプロピレンオキシドの反応

### はじめに

化粧品に用いられる粉体の滅菌方法のひとつにガス滅菌法がある。ガス滅菌剤としてはエチレンオキシドが一般的に用いられているが、より毒性の少ないプロピレンオキシドはガス滅菌剤としても有望である。このプロピレンオキシドで二酸化チタンをガス滅菌すると二酸化チタンの種類によっては変臭するものがあった。本章ではプロピレンオキシドが粉体上でどのように変化するかをパルス反応装置で検討した。また拡散反射型フーリエ変換赤外吸収スペクトル測定装置を用いて、二酸化チタン上にピリジンを吸着させて酸点の型を推定し、さらに、プロピレンオキシドを吸着させてその反応中間体を推定した。パルス反応装置の結果と反応中間体との結果から二酸化チタン上のプロピレンオキシドの異性化機構を推定した。また、水分の存在下で粉体によるプロピレンオキシドの重合が起こりポリプロピレングリコールが生成することがわかったのでそれについても述べる。

### 1. 粉体上でのプロピレンオキシドの異性化

#### 1.1 二酸化チタン上のピリジン吸着スペクトル

吸着分子の測定装置は図1のようにステンレス製の基板に直径10 mm、深さ4 mmの試料充填穴を作り、上からKBrの窓をつけて密封できるように設計されている。試料充填穴付近にはガス導入とガス放出の2つの穴があり、系内を任意のガスで充滿させることができる。ガス導入はガス導入管から行うが、ガス導入管はガスクロマトグラフのインジェクターと同様の構

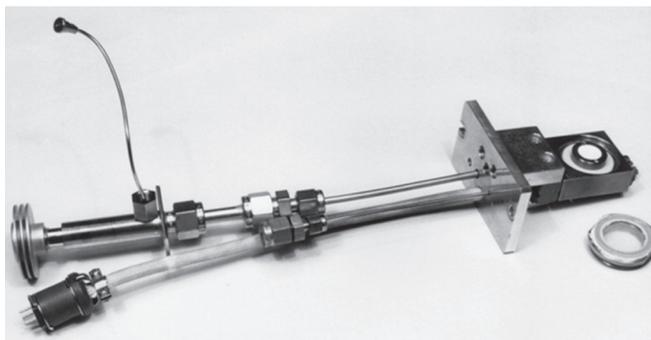


図1 吸着測定装置

## 第6章 粉体によるジメチルシロキサンの重合

## はじめに

これまで粉体表面の微弱な触媒活性によってモノマーが重合する可能性が明らかになったが、これらの知見を利用して重合開始剤を使わない表面重合とコーティングを試みた。

化粧品用には安全性の高いシロキサンコーティングが多く報告されている<sup>1-4)</sup>。CVD法でシロキサンコーティングを行うには沸点の低い低分子量のシロキサンを用いる必要があり、分子量が小さく、また環状シロキサンとして環ひずみがあってもっとも開環重合しやすいヘキサメチルシクロトリシロキサン(D<sub>3</sub>)<sup>5)</sup>を用いた。

## 1. 粉体によるジメチルシロキサンの気相での重合

1.1 CVDによる粉体へのD<sub>3</sub>処理

D<sub>3</sub>ガスふん囲気での粉体の重量増加を図1に示した。赤色酸化鉄やカオリンは時間とともに重量が増加しつづけ、粉体のまわりに油状物が生成した。一方、雲母や酸化亜鉛はある時点で重量の増加が停止し、乾燥した状態を保った。このようにD<sub>3</sub>の蒸気を接触させた場合、粉体は以下の2つのタイプに分類できた。

タイプI：最初重量が増加するが、ある時点で重量の増加が停止する粉体

タイプII：重量が増加しつづける粉体

表1に各種粉体の比表面積、ジメチルシロキサン(DMS)の吸着量、処理前後の親水性・疎水性およびタイプI、IIの分類結果を示した。

タイプIは群青、酸化亜鉛、雲母、黒色酸化鉄であり、吸着量は単位面積あたり3 mg/m<sup>2</sup>以下であった。それ以外の粉体はタイプIIと判定される粉体で、時間とともに重量が増加した。タイプIIの中でも表

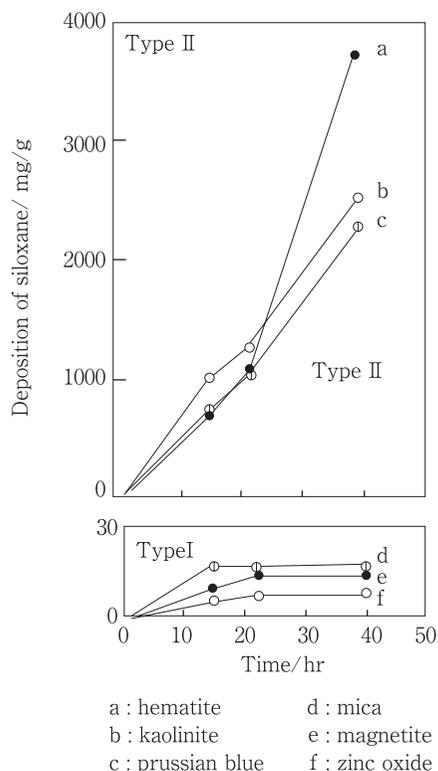


図1 Deposition amount of siloxane on pigments by the chemical vapor deposition of D<sub>3</sub> at 80°C

## 第8章 シリコンナノコーティングされた粉体の焼成

### はじめに

シリコンナノコーティングされた金属酸化物では疎水性になる以外に結晶転移などの抑制も観察された。ここではPMS-黒色酸化鉄(マグネタイト)<sup>1)</sup>とPMS-二酸化チタンを焼成した時の物性の変化について述べる。

### 1. PMS-マグネタイトの焼成

#### 1.1 PMS-マグネタイトの性質

ガス系で処理したPMS-マグネタイトは元素分析からシリコンの処理量は0.81%，比表面積は5.76から5.79 m<sup>2</sup>/gと余り大きな変化はなかった。被覆量と表面積から膜厚を計算するとPMSの膜厚は1.41 nmであった。図1に光電子分光分析の結果を示した。未処理のマグネタイトではO<sub>1s</sub>、Fe<sub>2p</sub>、Fe<sub>3s</sub>、Fe<sub>3p</sub>およびFeオージェが観察されたのに対し、PMS-マグネタイトでは新たにSi<sub>2s</sub>、Si<sub>2p</sub>が観察された。また、O<sub>1s</sub>についても未処理では530.1 eVにFeと結合したOが観察されるのに対し、PMS-マグネタイトでは532.1 eVに新しくSiO<sub>2</sub>のOと思われるピークが

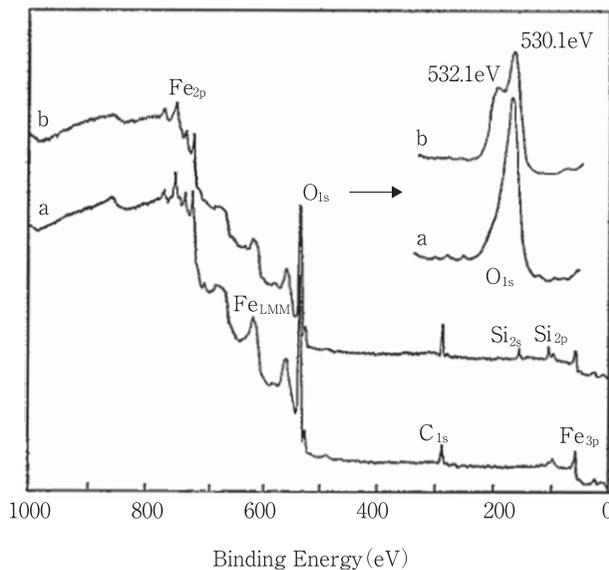


図1 PMS-マグネタイトのXPSスペクトル  
a : original, b : PMS-magnetite

## 第10章 機能性ナノコーティングの応用

### はじめに

機能性ナノコーティングは第一ステップで粉体表面にテトラメチルシクロテトラシロキサン(H4)という環状シロキサンを接触させ、表面で重合させて1nm以下の均一な網目状ポリメチルシロキサン(PMS)の超薄膜を形成させる。このナノコーティングによって粉体の触媒活性が封鎖され、製品系に存在する他成分の劣化を防止する。さらに第二ステップで式(1)に示すように、残存するSi-H基にヒドロシリル化反応で不飽和化合物を導入する。このRを機能性基にすることで、様々な機能性粉体を調製することができる。



機能性ナノコーティング技術を利用すれば以下のメリットが得られる。

- ①親水性・疎水性などの濡れおよび分散性のコントロール
- ②様々な機能性基を固定でき、しかもその機能性基が粉体から離脱しない。
- ③ペンダント基との相互作用で特定物質を分離できる。
- ④末端に反応性を持たせることによって塗膜中などで樹脂と粉体を反応させることができる。

この章では代表的な応用例について述べる。

### 1. 化粧品への応用

化粧品には粉体が多く用いられているがその多くは顔料として用いられている。表1に化粧品用粉体を示した。無機粉体では使用感を決める体質顔料や色を出す着色顔料以外にパール光沢顔料などが用いられている。有機顔料も用いられているが、その量は無機顔料に比べて少ない。機能性ナノコーティングの第一段階の処理で触媒活性を消失させているため、共存する香料、油脂および薬剤の安定性が高くなる。これは目立たない効果であるが化粧品や薬品の分野では重要な点である。

化粧品では乳化系が良く用いられ、油相に分散するか水相に分散するかで使用感や安定性に大きく影響を与えるため、親水性基、疎水性基のコントロールは重要である。

また、機能性ナノコーティングを用いれば、これらの薬剤、殺菌剤、紫外線吸収剤、色素、酵素、ホルモンなどを固定化でき、経皮吸収のない安全性に優れた機能性粉体が提供できる<sup>1)</sup>。