

N-8

二酸化炭素吹き込み法による酸化亜鉛粒子の形態制御と化粧品特性

Morphological control and cosmetic properties of zinc oxide particles by carbon dioxide blowing method

○池田嘉男¹, 遠山岳史²*Yoshio Ikeda¹, Takeshi Toyama²

Abstract: Zinc oxide (ZnO) is used as a UV cut material for cosmetic products. In the present study, we investigated the morphological control of ZnO particles by CO₂ blowing method to prepare highly functional cosmetic powder. The solubility of basic zinc carbonate (2ZnCO₃·3Zn(OH)₂·H₂O) as a raw material is low, but the solubility increased by about 30 times by CO₂ blowing. By heating this solution, flower-like 2ZnCO₃·3Zn(OH)₂·H₂O particles was obtained. Further, by thermal decomposing these particles at 400°C, flower-like ZnO particles maintaining its shape were obtained. The obtained particles had excellent coating properties and ultraviolet absorbing.

1. 目的

近年、化粧品は用途や目的によって様々な機能が求められている。とくに、ファンデーションや日焼け止めなどは、保湿・塗布性などの「使い心地の良さ」や色・持続性などの「仕上がりの美しさ」に対する要求が高められている。中でも塗布性はファンデーションや日焼け止めに重要視される要素の一つである。また、太陽光線のうち波長 280 nm 以下の紫外線 (UV-C) はオゾン層でカットされるが、これより長い波長の紫外線 (UV-B および UV-A) は地上に到達し、日焼けやシミの原因となり、肌の老化を促進し、皮膚がんを誘発する。日焼け止め化粧品には紫外線を反射して日焼けを防ぐ紫外線散乱剤、紫外線を肌の表面で吸収する紫外線吸収剤の二種類に大きく分けられ、紫外線吸収剤としては酸化チタン (TiO₂) および酸化亜鉛 (ZnO) が知られている[1]。とくに、ZnO は波長の長い有害な UV-A を吸収することができ、紫外線カット能が大きいことから化粧品用基材として広く用いられている。

ZnO の製造は、世界的に主流となっているフランス法により行われているが[2]、この方法では ZnO 粒子の形状制御は困難であるため、使用感のざらつきや白浮きがしやすいなどの問題がある。一方、演者らは二酸化炭素吹き込み法により高濃度リン酸カルシウム水溶液の調製法を開発している[3]。この方法はマグネシウム、カルシウム、ストロンチウムなどのアルカリ土類金属塩の溶解度を著しく増大できるのが特徴である。さらに、得られた高濃度リン酸カルシウム水溶液を加熱することで微細なフラワー状水酸アパタイト (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) 粒子が生成することを報告している[4]。この粒子は板状結晶が中心から放射状に結晶成長したフラワー状粒子で、肌への塗布性に優れ、皮脂を吸着・固定化できる空隙を持った特徴的な形状をしている。一方、ZnO の原料となる塩基性炭酸亜鉛 (2ZnCO₃·3Zn(OH)₂·H₂O, BZC) の溶解度は低く、難溶性である。しかし、亜鉛の電子軌道 ([Ar]3d¹⁰4s²) は 3d 軌道が閉殻していることから遷移金属の性質は示さず、アルカリ土類金属のカルシウムなどと同じ典型元素に属するため、二酸化炭素吹き込み法によって溶解度を高めることが可能であると期待される。

このため、演者らは ZnO 粒子の形態制御法として、二酸化炭素吹き込み法によるアルカリ土類金属塩粒子の作製法に着目した。この方法を用いることで各種形状の ZnO 前駆物質を作製し、その後加熱分解することで形態制御された ZnO 粒子が作製できるものと考えられる。そこで、本研究では二酸化炭素吹き込み法による形態制御されたフラワー状 ZnO 粒子の最適作製条件について検討を行った。

2. 方法

BZC を純水中に 0.1 mass% となるよう調製した懸濁液に、二酸化炭素を 1 dm³·min⁻¹ で 1 時間吹き込み溶解させ、ろ過を行うことで高濃度 BZC 水溶液を得た。この水溶液をホットプレート上で昇温速度 0.3~3.2°C·min⁻¹ で加熱することで、前駆物質であるフラワー状 BZC 粒子を得た。その後、BZC 粒子を 400°C で 1 時間焼成を行うことで、目的となるフラワー状 ZnO 粒子を作製した。なお、得られた試料のキャラクタリゼーションは X 線回折、紫外・可視分光 (UV-VIS) 測定および走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察により行い、塗布特性については摩擦感測定により評価した。また、化学組成については誘導結合プラズマ発光分析 (ICP) により行った。

1 : 日大理工・院・応化, 2 : 日大理工・教員・応化

3. 結果

BZC の溶解に及ぼす二酸化炭素吹き込みの影響を Fig.1 に示す。懸濁液に二酸化炭素を吹き込まない場合には Zn^{2+} イオン濃度は約 12 ppm と低く、BZC はほとんど溶解しないが、二酸化炭素を吹き込むことで Zn^{2+} イオン濃度が高くなることが確認できた。また、二酸化炭素を吹き込む時間が長いほど、溶液中の Zn^{2+} イオン濃度は増大する傾向を示した。さらに、約 1 時間で最大溶解度に達することがわかった。つぎに、この高濃度 BZC 水溶液を各昇温速度で加熱したところ、白色の析出物が得られた。この析出物は、X 線回折からいずれの条件下でも BZC 単一相であることが確認された。さらに、得られた析出物は SEM 観察により粒径 1~4 μm 程度のフラワー状粒子であることが確認された。また、昇温速度を速くしたところ、得られる析出物は小さくなる傾向が見られた。つぎに、昇温速度を変化させて得られた BZC 粒子をそれぞれ 400°C で焼成したところ、X 線回折からいずれの条件下でも ZnO 単一相が得られた。昇温速度の異なる析出物（フラワー状 BZC 粒子）から得られた ZnO 粒子の SEM 写真を Fig.2 に示す。昇温速度 0.8°C・min⁻¹ 以上では BZC 粒子のフラワー状を維持したままのフラワー状 ZnO 粒子であることが確認されたが、昇温速度 0.3°C・min⁻¹ で得られた大形のフラワー状 BZC 粒子では粒子の焼成収縮により、フラワー状 ZnO 粒子の崩壊が一部確認できた。つぎに、化粧品特性を評価するために塗布特性を検討したところ、試薬 ZnO およびタルクと比較して良好な塗布特性を示した。つぎに、得られた ZnO 粒子の紫外線吸収特性を Fig.3 に示す。フラワー状 ZnO 粒子は試薬 ZnO 粒子と同様の紫外線吸収能を示した。

4. まとめ

懸濁液に二酸化炭素を吹き込むことで BZC の溶解が認められ、 Zn^{2+} イオン濃度を 30 倍程度増大させることができた。また、昇温速度 0.8°C・min⁻¹ 以上では BZC の形状を維持したままのフラワー状 ZnO 粒子が作製できた。しかし、昇温速度 0.3°C・min⁻¹ で得られた大形のフラワー状 BZC 粒子では粒子の焼成収縮により、フラワー状 ZnO 粒子が一部崩壊した。さらに、優れた塗布特性と紫外線吸収能を持つフラワー状 ZnO 粒子の作製に成功した。

5. 参考文献

- [1] 桜井 但, 斉藤兼広, *FRAGRANCE JOURNAL*, **222**, 79-83 (1999).
- [2] 日本化学会編, “化学便覧 I 応用化学編 プロセス編”, 丸善, 334-390 (1986).
- [3] N. Nakamori, T. Toyama, N. Nishimiya, B. Elouadi, *Advances in Inorganic Phosphate Materials, Ceramic Transactions*, **233**, 153-158 (2012).
- [4] T. Toyama, H. Nakajima, Y. Kojima, N. Nobuyuki, *Phos. Res. Bull.*, **26**, 91-94 (2012).

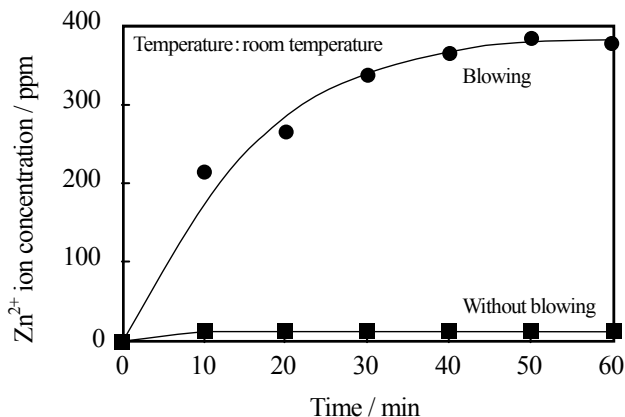
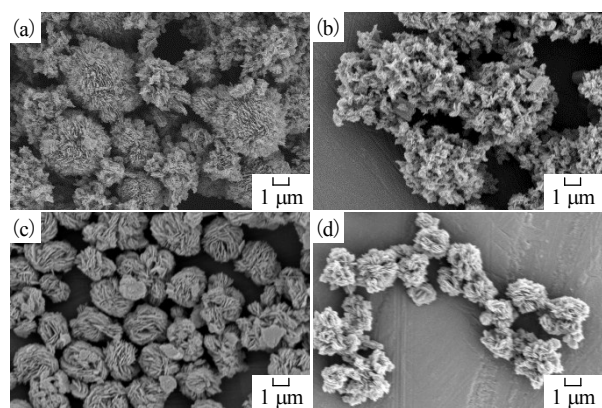


Fig.1 Influence of carbon dioxide blowing time on issolution of BZC.



Heating rate/°C・min⁻¹, (a): 0.3, (b): 0.8, (c): 2.0, (d):

Fig.2 SEM photographs of ZnO particles obtained from precipitates with different heating rates.

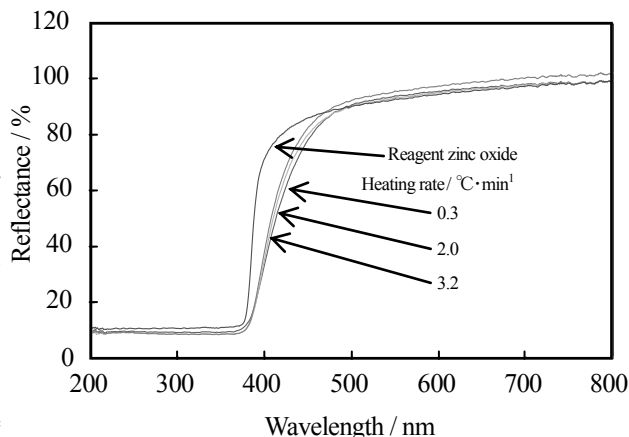


Fig.3 UV absorption characteristics of ZnO particles obtained from precipitates with different heating rates.