

N-7

人工色素を用いて着色した炭酸カルシウムの着色と結晶構造 Coloration and Crystalline Structure of Calcium Carbonate with Artificial Pigments

○中山麗¹, 梅垣哲士¹, 小嶋芳行¹*Rei Nakayama¹, Tetsuo Umegaki¹, Yoshiyuki Kojima¹

Abstract: This study reports coloration of calcium carbonate using artificial pigments such as Acid Red 92. The XRD profile adding the pigments before start of synthesis shifted low angle compared to calcium carbonate's profile. The pigments were introduced into the crystal structure of the calcium carbonate. It is suggested that the timing added the pigments affected discoloration of colored calcium carbonate.

1. 緒言

炭酸カルシウムは石灰石や大理石などとして多量に産出され、工業的には、プラスチック、ゴム、塗料などの充填剤として用いられており、生産に広く使用されている材料の一つである。炭酸カルシウムには、カルサイト、アラゴナイトおよびバテライトと3種類の結晶多形が存在することから、キャラクター制御に関する研究も多くなされている^[1]。工業的に利用される炭酸カルシウムは全て白色であり、有色の炭酸カルシウムとしての利用例は報告されていない。自然界にも貝殻をはじめとする有色の炭酸カルシウムは存在するが、粉碎するとその色味はほとんど失われる。そこで、有色の炭酸カルシウムの作製が可能となればプラスチック製品、食品への利用が期待され、着色材という新たな付加価値をつけられる。近年、本研究グループは、着色炭酸カルシウムの作製について検討を行っている^[2]。今回、人体に無害な食品色素の一種である人工色素の Acid Red 92 を用いた着色炭酸カルシウムの作製に着目した。しかし、色素は水に可溶であり、また、炭酸カルシウムの表面に弱く物理吸着することから、色素を用いた着色炭酸カルシウムは洗浄量の増加に伴い色落ちする欠点がある。

そこで、水酸化カルシウム懸濁液の炭酸化時に Acid Red 92 を添加し、色素を取り込ませながら炭酸カルシウムを結晶成長させ、Acid Red 92 を炭酸カルシウムの構造内に取り込む方法と、炭酸カルシウムと Acid Red 92 を混合する方法をそれぞれ用いて炭酸カルシウムの着色の違いを比較した。本研究では、色落ちの少ない着色炭酸カルシウムの作製を目的とし、異なる着色法で作製した着色炭酸カルシウムの彩度や耐熱性および結晶構造について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 結晶成長時に色素を添加した着色炭酸カルシウムの合成

水酸化カルシウム 4.00 g に純水 300 cm³ を加え、Acid Red 92 を 0.24 g 添加し、着色水酸化カルシウム懸濁液を作製した。この懸濁液を攪拌しながら 100%CO₂ ガスを 350 cm³・min⁻¹ の流量で約 30 分間吹き込みを行った。このときの反応温度は室温とした。その後、ろ過・乾燥を行うことで着色炭酸カルシウムを得た。

2.2 炭酸カルシウムに色素を添加した着色炭酸カルシウムの合成

色素を添加せず上記と同じ方法で炭酸カルシウムを合成した。その後、Acid Red 92 を 0.24 g 添加した液中に合成で得られた炭酸カルシウム 2.00 g を添加し、純水 10 cm³ に、5 分間攪拌した後、懸濁液をろ過・洗浄および乾燥を行うことで着色炭酸カルシウムを得た。

上記で得られた試料のキャラクタリゼーションは、X線回折(XRD)測定、熱重量・示差熱(TG-DTA)測定および色度計を用いて行った。色度計を用いた色の評価では彩度 *a** が高いほど試料の赤味が高いことを示す。

3. 結果と考察

3.1 結晶構造および耐熱性と着色の関係

Fig. 1 に異なる着色方法で合成を行った着色炭酸カルシウム試料の XRD 図形を示す。炭酸カルシウム(a)、合成後に色素を添加した場合(b)および結晶成長時に添加した場合(c)である。すべての試料でカルサイト単一相が得られ、

1: 日大理工・教員・応化

Acid Red 92 が炭酸カルシウムの結晶形態に影響を与えないことがわかった。つぎに、異なる着色方法で合成を行った洗浄 2000cm³ の試料と炭酸カルシウムの XRD 図形を Fig. 2 に示す。炭酸カルシウム合成後に Acid Red 92 を添加した試料と炭酸カルシウムの回折図形を比較すると、2 つの試料の回折ピークは一致した。このため、合成後に着色した場合、Acid Red 92 が炭酸カルシウムの構造内に入らず、表面に吸着しているため結晶構造に影響を与えないことがわかった。一方、結晶成長時に Acid Red 92 を添加した試料では炭酸カルシウムの回折ピークと比較し、回折ピークが低角度側に移動した。結晶面の間隔が広がったため、炭酸カルシウムの結晶内に Acid Red 92 が取り込まれていると考えられる。

結晶表面の Acid Red 92 を取り除いた洗浄 2000cm³ の着色炭酸カルシウムの TG-DTA 測定を行った。合成後に Acid Red 92 を添加した試料の色素の分解開始温度は 200°C であるのに対し、結晶成長時に Acid Red 92 を取り込んだ炭酸カルシウムでは色素の分解開始温度は 230°C とわずかに上昇した。これは、炭酸カルシウムの結晶が色素を取り囲むため、色素の耐熱性を向上したことも確かめられた。

3.2 色落ちと彩度の関係

水に対する着色試料の溶解の様子を観察した。このとき、前述した 0~2000cm³ で洗浄した試料を約 0.005 mg サンプル瓶に量り取り、純水 5cm³ を加えた。着色方法に関係なく、洗浄 0cm³ の試料では、水中に Acid Red 92 が多く溶解したため水が濃く着色されたが、洗浄回数の増加に伴い、試料は水へほとんど溶解しなかった。

Fig.3 に結晶成長時に添加した場合(a)と合成後に色素を添加した場合(b)における洗浄量と彩度 a^* の関係を示す。着色方法に関係なく、洗浄量の増加に伴い彩度 a^* が低下した。炭酸カルシウム合成後に着色した試料では洗浄 0cm³ のとき、彩度 a^* は 53.7 であったが、洗浄量の増加に伴い彩度 a^* は大きく低下し、2000cm³ で洗浄したとき彩度 a^* は 14.7 であった。結晶成長時に Acid Red 92 を添加した試料では洗浄量 0, 2000cm³ の彩度 a^* はそれぞれ 67.9, 43.4 と減少率は低く、全ての条件で高い彩度 a^* を示した。炭酸カルシウムもわずかに水に可溶であることから、彩度 a^* は低下するが、炭酸カルシウムに色素を添加して着色する方法でなく、炭酸カルシウムの構造内に色素を取り込み構造内に入り込ませることで、色落ちの少ない炭酸カルシウムの合成が可能であることが明らかとなった。

4. 参考文献

- [1] Y. Kojima, H. Watanabe, Y. Kawamoto, T. Morikawa, T. Takano, K. Yamashita, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan*, **24**, 69-73 (2017).
- [2] Y. Kojima, H. Watanabe, Y. Kawamoto, T. Morikawa, T. Takano, K. Yamashita, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan*, **24**, 200-204 (2017).
- [3] Y. Kojima, R. Komamura, T. Morikawa, T. Takano, K. Yamashita, T. Umegaki, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan*, **25**, 215-221 (2018).

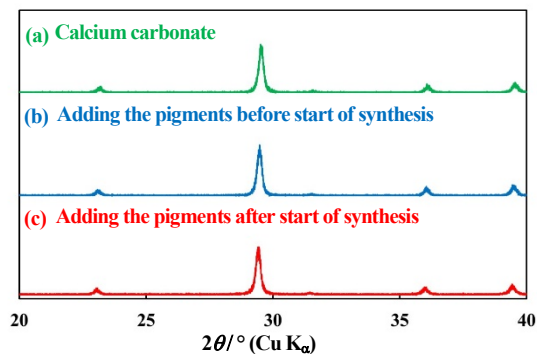


Fig.1 XRD profiles of colored calcium carbonate under different experimental conditions.

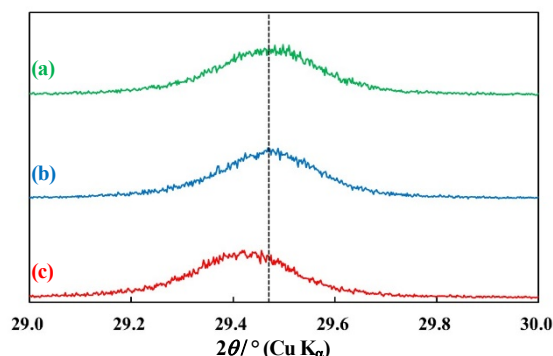


Fig.2 XRD profiles (a)calcium carbonate, adding the pigments (b)before the start of synthesis and (c) after the start of synthesis of colored calcium carbonate under different experimental conditions (extended figure).

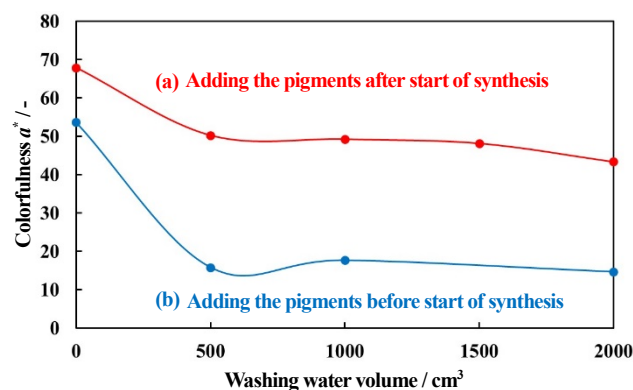


Fig.3 Effect of different experimental conditions and the washing water volume on colorfulness a^* of colored calcium carbonate.