

新規リン酸亜鉛白色顔料の粒子サイズ制御

京都府立大学大学院生命環境科学研究科

斧田 宏明

Zinc oxide that has the photocatalytic activity is used as white pigment for cosmetics. A certain degree of sebum on the skin is decomposed by the ultraviolet irradiation in sunlight. Recently, as a white pigment, zinc phosphates were prepared from zinc nitrate and phosphoric acid. These zinc phosphates indicated large particles in size for cosmetics. Generally, the kinds of raw materials in preparation process have influence on the chemical composition and powder properties of materials. Therefore in this work, zinc phosphates were prepared from sodium di-hydrogen phosphate and zinc nitrate, and from sodium triphosphate and zinc nitrate. Further, the obtained phosphates were treated with ball-mill to obtain small particles. These zinc phosphates had less photocatalytic activity, therefore, these materials are expected not to decompose the sebum on the skin. Samples treated with ball-mill had smaller particles than un-milled sample.

1. 緒言

現在化粧品用白色顔料として用いられている酸化チタンや酸化亜鉛は光触媒活性を有しており、紫外線を含む日光に当たると皮脂を分解する¹⁾。そのため、酸化ケイ素によるコーティングなどが行われているが、光触媒活性は残っており、完全に抑制できていない。肌に塗布した時の危険性については様々な報告があるが、その中には酸化チタンや酸化亜鉛は皮膚内に取り込まれること、RNAやDNAの一部を分解すること、皮膚がんの要因になることなどの報告がある²⁻⁴⁾。これらのことを踏まえ、酸化チタンや酸化亜鉛の安全性に疑問符がつけられている⁵⁾。以上の事柄は、程度の問題はあるが、白色顔料を含んだ化粧品の塗布が危険性をもっていることを示しており、安全な代替物質が求められている。そこで、私の研究室では、酸化チタン、酸化亜鉛に替わる新規白色顔料として、光触媒活性を持たないリン酸チタン⁶⁾やリン酸亜鉛⁷⁾白色顔料について検討している。物性を少し改善するのであれば、試料作製後の改質などによって対応可能であるが、本質的に光触媒活性を有しない白色顔料を得るためには、これまで利用されてこなかった化合物を開拓していくことが必要である。リン酸塩は生体親和性を有しており、水を含有しやすい、保水性も期待できる素材である。これまでリン酸亜鉛の作製を行ってきたところ、光触媒活性をもたないが、粒子サイズが10 μm 以上となる粒子を多く含んでいた。一般に、試料作製時の原料を変化させることにより、生成物の組成や粒

子形状に影響が現れることがある。また、機械的な粉碎処理を行うことによる粒子の微細化は一般的によく行われている⁸⁾。そこで本研究では、リン源としてこれまで用いていたリン酸に替えてリン酸一ナトリウムあるいはトリリン酸ナトリウムを用いてリン酸亜鉛白色顔料の作製を試みた。トリリン酸ナトリウム $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ は3つのリン酸基が直鎖状に脱水縮合した縮合リン酸塩である。縮合リン酸塩は縮合していないオルソリン酸塩と異なる物性をもつことがあるため、本研究においても検討を行った。さらに、得られたリン酸亜鉛白色顔料についてボールミルを用いて微細化を試みた。

2. 実験

2.1. リン酸亜鉛白色顔料の作製

硝酸亜鉛水溶液とリン酸二水素一ナトリウム水溶液とを $\text{Zn/P} = 3/2$ となるように混合し、アンモニア水を用いてpH5および7に調整した。この Zn/P は $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ となるようにしたものである。得られた沈殿をろ過、乾燥することによりリン酸亜鉛試料を得た。また、比較のためにpH調整を行わない試料も作製したが、その時のpHは3.0であった。得られた試料について、X線回折法(XRD)により結晶組成を評価した。さらに試料の一部を硝酸に溶解させ、誘導結合プラズマ法(ICP)を用いて試料中のリンと亜鉛の比を算出した。試料の粒子形状は走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて評価した。また、粒子サイズは遠心沈降式粒度分布測定装置を用いて評価した。メチレンブルー分解反応を利用して、試料の光触媒活性を評価した。

2.2. 縮合リン酸塩を用いたリン酸亜鉛白色顔料の作製

トリリン酸ナトリウムはリン酸二水素一ナトリウムとリン酸水素二ナトリウムを1:2の比で混合し、400 $^{\circ}\text{C}$ で5時間加熱することにより合成した。得られたトリリン酸ナトリウムと硝酸亜鉛水溶液とを $\text{Zn/P} = 5/6$ となるように混



Particle size control of novel zinc phosphate white pigments

Hiroaki Onoda

Faculty of Life and Environmental Sciences, Kyoto Prefectural University

合し、アンモニア水を用いてpH7に調整した。このZn/Pは $Zn_5(P_3O_{10})_2$ となるようにしたものである。得られた沈殿をろ過、乾燥することによりリン酸亜鉛試料を得た。試料は2.1.に記述した方法と同様に評価した。

2.3. リン酸亜鉛白色顔料の微細化

2.1.のpH5において作製した試料をボールミルにより12, 24, 36, 48時間処理した。ボールミル処理は、溶媒無し、水またはエタノール、乳酸ナトリウム水溶液を粉砕助剤とした場合について検討した。乳酸ナトリウム水溶液は、水と70%乳酸ナトリウムを体積比で9:1, 7:3, 5:5で混合した溶液を用いた。試料は2.1.に記述した方法と同様に評価した。

3. 結果および考察

3.1. リン酸亜鉛白色顔料の作製

リン酸二水素一ナトリウムを原料として用い、それぞれのpHにおいて作製した試料のXRDの結果をFig. 1に示す。全ての試料がリン酸亜鉛四水和物 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ のピークパターンを示した。また、ICPの結果では全ての試料のZn/P比が1.5付近であった。このことから試料の主成分がリン酸亜鉛四水和物であることが確認できた。pH5で作製した試料は最もピーク強度が強く、結晶が成長していることが分かる。弱酸性であるpH5で作製した試料が最も結晶性が良いことは、化粧品用顔料として適している。以前に検討を行ったリン酸チタンはアモルファスとなり、XRDによる結晶組成確認ができなかったことに比べると、リン酸亜鉛は結晶組成確認ができるため工業的に利

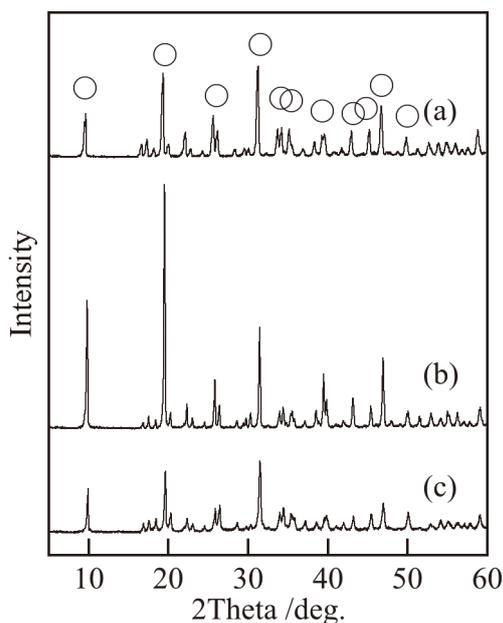


Fig. 1 XRD patterns of samples prepared at various pH, (a) 3, (b) 5, and (c) 7, ○; $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

用しやすい。

Fig. 2にはpH5で作製した試料と酸化亜鉛の紫外可視反射スペクトルを示す。酸化亜鉛は可視領域において高い反射率を示すものの、紫外光領域では低い反射率となっている。一方、本研究で作製したリン酸亜鉛白色顔料は、紫外領域でも高い反射率を示していた。このことは紫外線から皮膚をまもるための顔料として非常に有用である。

Fig. 3にメチレンブルーの分解反応を利用した試料の光触媒活性を示す。縦軸は吸光度から評価したメチレンブルー

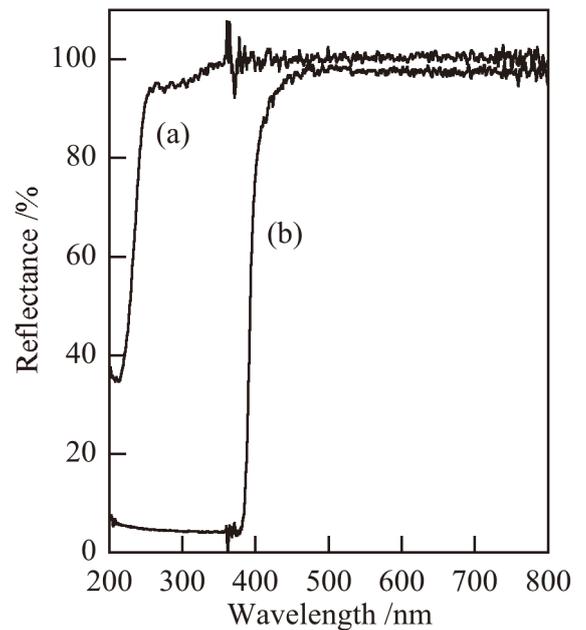


Fig. 2 UV-Vis reflectance spectra of sample prepared at pH5 (a) and ZnO (b).

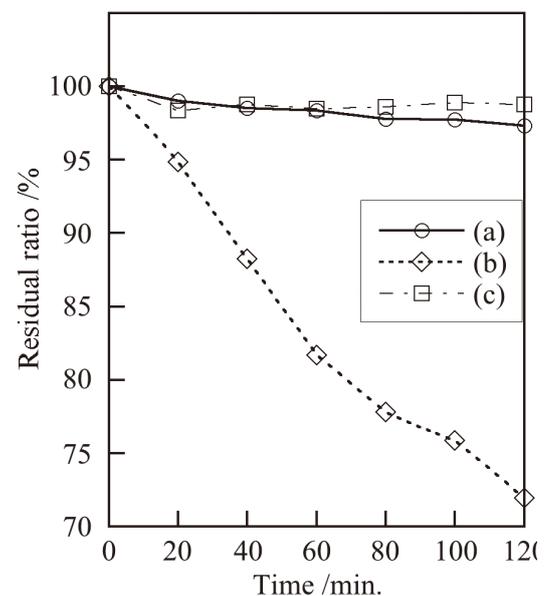


Fig. 3 Photocatalytic activity of sample prepared at pH 5, (a) blank, (b) ZnO, (c) sample.

一の残存率となっており、紫外線照射によって残存率が低下すると光触媒活性があるということになる。酸化亜鉛を用いた場合ではメチレンブルーの残存率が70%近くまで低下しており光触媒活性を有していることが分かるが、リン酸亜鉛試料では残存率が低下しておらず光触媒活性を有していないことが分かる。Fig. 3では代表的な試料についてのみ示しているが、本研究で作製した全ての試料が光触媒活性を有していなかった。このことは肌に塗布して紫外線に当たっても皮脂を分解しない白色顔料として用いることができることを示している。

3. 2. 縮合リン酸塩を用いたリン酸亜鉛白色顔料の作製

トリリン酸ナトリウムを原料とした試料はunknownのXRDピークパターンを示した。これは $Zn_5(P_3O_{10})_2$ のデータベースが存在しないことによると考えられる。試料を少量溶かし、ICPにより分析すると、Zn/P比は0.83であることが分かった。この値は理論比である $Zn/P = 5/6$ と一致しており、調製比通りの試料が得られていると考えられ

た。SEM像では、トリリン酸を原料とした試料は凝集体を形成しており、粒度分布では $10\mu m$ 以上の大きな粒子が多く存在していた。紫外可視反射スペクトルを測定すると、紫外線領域も反射しており、オルソリン酸塩を原料とした試料と違いが見られなかった。また、メチレンブルーを用いた光触媒活性の評価において、トリリン酸ナトリウムを原料とした白色顔料は光触媒活性をもたないことが確認できた。本項目で扱ったトリリン酸ナトリウムを原料としたリン酸塩白色顔料はその組成評価などにおいて更なる検討が必要であり、また、凝集体を形成しやすい性質があることは新規白色顔料として適しておらず、改善方法が求められる。

3. 3. リン酸亜鉛白色顔料の微細化

3. 1. においてリン酸二水素ナトリウムと硝酸亜鉛を原料としたリン酸亜鉛について述べてきたが、粒子サイズが大きいという欠点があるため、ボールミルによる粉碎処理を行うことにした。Fig. 4にボールミルにより処理した

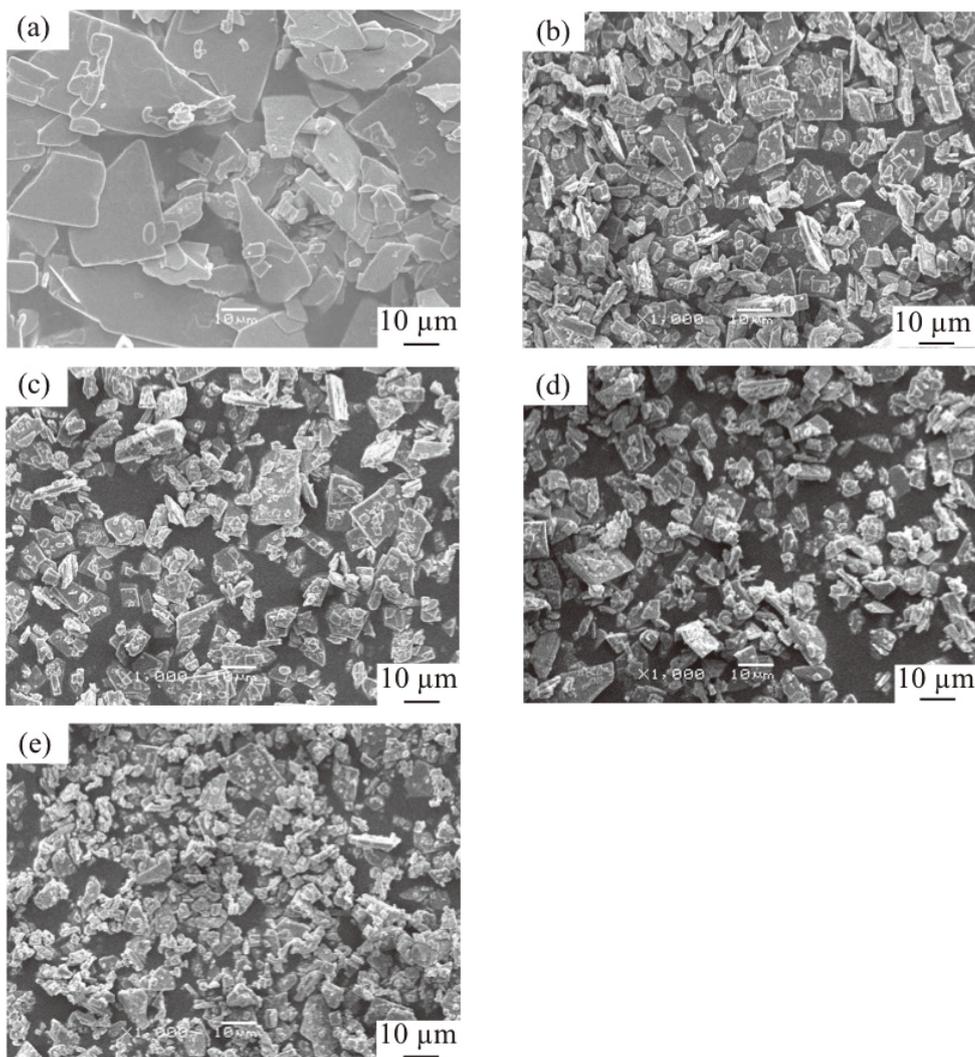


Fig. 4 SEM images of samples treated for several hours (without milling media) , (a) 0, (b) 12, (c) 24, (d) 36, and (e) 48 hours.

リン酸亜鉛のSEM像を示す。ミル処理を行う前の試料では大きな板状粒子が観察できる。一方、ミル処理を行った試料では粒子が小さくなっており、36時間処理した試料では板状粒子がほとんど見られなくなった。粒度分布の結果においても、ミル処理により粒子サイズが小さくなっていることが確認できた。本研究ではさらに粉碎助剤として水やエタノールを用いてミル処理を行った。その結果、水を溶媒に用いると、12時間処理の試料において10 μm 以下の粒子を多く含むのに対し、エタノールを溶媒とした場合では、10 μm 以下の粒子が少なかった。また、高濃度の乳酸ナトリウム水溶液を粉碎助剤として用いることにより、単分散に近い3 μm 以下の小さな粒子サイズをもつ顔料を得ることができた。

4. 総括

本研究では、硝酸亜鉛とリン酸二水素一ナトリウムおよびトリリン酸ナトリウムを原料としてリン酸亜鉛白色顔料を得た。この白色顔料は、紫外線照射時の光触媒活性をもたず、近紫外領域の光を反射することが分かった。作製時点の顔料は板状の大きな粒子形状となっていたが、ミル処理することにより小さな粒子となることが分かった。さらに、粉碎助剤として、高濃度の乳酸ナトリウム水溶液を用いることにより、単分散に近い小さな粒子サイズをもつ顔料を得ることができた。

謝辞

本研究の遂行に当たりコスメトロジー研究振興財団よりご援助頂きましたことを深く感謝申し上げます。

(引用文献)

- 1) Diebold U., The surface science of titanium dioxide, *Surface Science Report*, **48**, 53-229 (2003).
- 2) Bennat C., Muller-Goymann C. C., Skin penetration and stabilization of formulations containing microfine titanium dioxide as physical UV filter, *Intern. J. Cosmetic Sci.*, **22**, 271-283 (2000).
- 3) Hidaka H., Horikishi S., Serpone N., Knowland J., In vitro photochemical damage to DNA, RNA and their bases by an inorganic sunscreen agent on exposure to UVA and UVB radiation, *J. Photochem. Photobiology, A*, **111**, 205-213 (1997).
- 4) Dunford R., Salinaro A., Cai L., Serpone N., Horikoshi S., Hidaka H., Knowland J., Chemical oxidation and DNA damage catalysed by inorganic sunscreen ingredients, *FEBS Letters*, **418**, 87-90, (1997).
- 5) Skocaj M., Filipic M., Petkovic J., Novak S., Titanium dioxide in our everyday life; is it safe?, *Radiol Oncol*, **45**, 227-247 (2011).
- 6) Onoda H., Yamaguchi T., Influence of ultrasonic treatment on preparation and powder properties of titanium phosphates, *J. Mater. Chem.*, **22** (37), 19826-19830 (2012).
- 7) Onoda H., Haruki M., Toyama T., Preparation and powder properties of zinc phosphates with additives, *Ceram. Intern.*, **40** (2), 3433-3438 (2014).
- 8) Taufiq-Yap Y. H., Goh C. K., Hutchings G. J., Dummer N., Bartley J. K., Influence of milling media on the physicochemicals and catalytic properties of mechanochemical treated vanadium phosphate, *Catal. Lett.*, **141** (3), 400-407 (2011).