

化粧品原料微粒子の液中での分散・凝集状態評価技術の開発

法政大学生命科学部

森 隆 昌

It is important to characterize and control the particles dispersion state in slurries in order to obtain the products with desirable properties. Thus, the particles dispersion state in various aqueous slurries were investigated by using the hydrostatic pressure measurement and the osmotic pressure measurement. The particles dispersion state in slurries were changed by adding a dispersant or controlling the slurry pH value. For the hydrostatic pressure measurement, the particle dispersion state of not only spherical particles but also irregular shaped particles such as platy ZrO_2 , could be successfully evaluated. It was shown that the packing fraction of green body had a good connection not to the apparent viscosity and the median diameter of particle size distribution, but to the settling time determined by hydrostatic pressure measurement. For the osmotic pressure measurement, it was demonstrated that the amount of coarse particle that simulated the aggregates in the nano particle slurry could be estimated from the osmotic pressure change. It was also found that the nano composite with relatively homogeneous microstructure could be obtained from the well-dispersed nano particles slurry which displayed relatively large osmotic pressure.

1. 緒 言

化粧品製造分野において、原料粒子の液中での分散・凝集状態は、製品の性能を決定づける重要な因子であり、製品の更なる高性能化のためには、これまで以上に高度に制御しなければならない。例えば、光学特性に優れた板状粒子や、一次粒子径が100nm以下のいわゆるナノ粒子が用いられているが、これらは粒子が分散している状態で使用されることではじめて優れた特性を発揮することができる。液中での粒子の分散状態を高度に制御するためには、まず、液中での粒子の分散状態を的確に評価できなければならない。さらに、最終製品がスラリーではなく、スラリーを成形して製品を得る場合においては、スラリーの充填性を合わせて評価できることが求められる。最適な分散剤や表面修飾剤の決定、添加量の決定などはいずれも的確な粒子分散状態・充填性の評価がなければ、本当の意味で最適条件を決定できたことにならないからである。

そこで本研究では、化粧品原料微粒子の液中での分散・凝集状態を的確に評価できる技術及びそれを実現する装置を開発する。化粧品原料微粒子の中でも特に評価が難しい、

- (1) 不規則形状粒子
- (2) ナノ粒子

の液中での分散・凝集状態を的確に評価できる技術及び装置の開発を目指す。まず不規則形状粒子の分散状態評価で

は、我々の独自技術である沈降静水圧測定法¹⁾(すでに商品化し、現在(株)JHGSよりHYSTAPという商品名で販売中)を、ナノ粒子の分散状態評価では、やはり我々の独自技術である浸透圧測定法²⁾(特許第5723735号)を用いて、それぞれを化粧品原料微粒子(不規則形状粒子及びナノ粒子)に適した形に最適化し、評価技術・装置を確立する。スラリーの様々な「圧力」に注目することで、既存の評価方法よりも的確に分散状態が評価できることを示す。

2. 方 法

2. 1. 不規則形状粒子スラリーの沈降静水圧測定

試料粉体は長さ1 μm に対して0.3 μm 程度の厚みを持つ六角板状の酸化亜鉛(堺化学工業株式会社、XZ-1000)を用いた。粒子の等電点はpH9.8、粒子密度は5.6 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ である。

まずZnOが粒子体積濃度20vol%となるようにZnO、分散剤(ポリカルボン酸アンモニウム、以下PCAと略記)、イオン交換水を混合し、1hボールミル処理した。PCA添加量は0.48, 0.50, 0.55, 0.60, 0.70 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ZnOとした。その後スラリーを分離回収し、5min真空脱泡を行ったものを試験用スラリーとした。

試験用スラリーは、沈降静水圧測定、見かけ粘度測定、粒子径分布測定(レーザー回折散乱法、X線透過型)で評価した。沈降静水圧測定は図1に示すように、粒子の沈降に伴う静水圧減少速度を測定するもので、静水圧の減少速度の大小から粒子の分散状態が評価できる。粘度測定はコーンプレート型レオメーターで見かけ粘度を測定した。粒子径分布測定ではスラリーを希釈し、異なる原理の評価装置でそれぞれ粒子径分布を測定した。さらに調製した試験用スラリーを石膏板上に置いた樹脂製の型に流し込み成形し、成形体充填率をアルキメデス法で求めた。



Development of evaluation technique of particles dispersion and aggregation state in liquid for cosmetic powders

Takamasa Mori

Faculty of Bioscience and Applied Chemistry, Hosei University

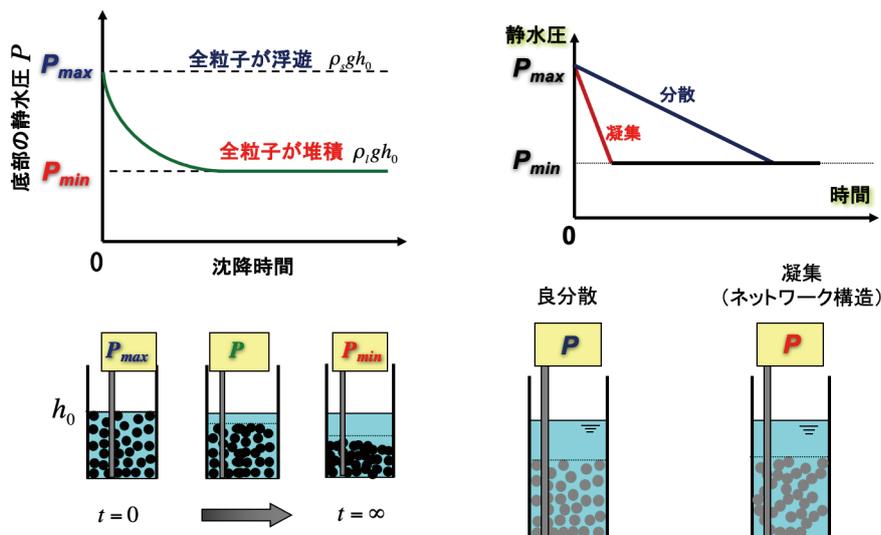


図1 沈降静水圧測定の実理

2.2. ナノ粒子スラリーの浸透圧測定

ZrO₂ ナノ粒子スラリー (ZR-30BFN、日産化学工業、粒子径 15nm) に凝集体に見立てた ZrO₂ 粗大粒子 (SPZ、第一稀元素化学工業、粒子径 1.5~2.5μm) を添加後、スラリー中の総 ZrO₂ 濃度が 7vol% になるまでイオン交換水で添加し、超音波バスで 10 分間分散処理した。粗大粒子の割合はナノ粒子スラリー中に含まれる ZrO₂ 粒子に対し、質量割合で 99 : 1 ~ 50 : 50 とした。

図2に浸透圧測定装置の概要を示す。スラリーと分散媒を隔てる半透膜として、限外濾過膜 (PLHK04710、Merck、分画分子量 100000) を用いた。まずはじめに、分散媒室にスラリーと同じ pH の NaOH 水溶液を注入し、バルブを閉め、密閉した。その後、スラリー室にスラリーを注入し、分散媒室に接続した圧力センサーで浸透圧を 15 時間測定した。さらに、スラリー中粒子の粒子径分布を動的散乱式粒径分布測定装置 (堀場製作所、LB-550) を用いて測定した。

またナノ粒子スラリーの浸透圧測定結果の有効性を検証するために、ナノコンポジットの微構造と浸透圧の関係を調査した。SiO₂ ナノ粒子スラリー (ST-40、日産化学工業、15vol%、粒子径 10~15nm、pH10.1) に HCl、NaOH を添加することで pH 調整を行い、分散・凝集状態を変化させた。調製したスラリーの浸透圧を測定するとともに、以下の手順でナノコンポジットを作製した。アクリレート系ラテックススラリー (LX857X2、日本ゼオン、粒子径 200nm) の pH をナノ粒子スラリーと同一に調整した後、アクリレート系ラテックススラリーに SiO₂ ナノ粒子スラリーを 5 wt% の割合で添加し、400rpm 攪拌下で 10min 混合した。混合したスラリーをテフロン製シャーレに膜厚 500μm になる量だけ滴下し、室温で 24h 乾燥させた。得られた膜

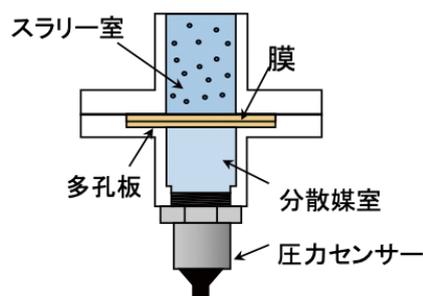


図2 ナノ粒子スラリーの浸透圧測定装置概要

を 80℃ でさらに 12h 静置した。

作製したナノコンポジットの粒子配列微構造を、走査型電子顕微鏡 (SU8020、日立ハイテクノロジーズ) を用いて観察した。

3. 結果及び考察

3.1. 不規則形状粒子スラリーの沈降静水圧測定結果

図3に PCA 添加量に対する成形体充填率を示す。PCA の添加量が増加するとともに PCA 吸着量が増加し、PCA の立体障害及び静電反発力が大きくなったため、PCA 添加量とともに成形体充填率が向上したと考えられる。

図4に見かけ粘度と成形体充填率の関係を示す。従来、見かけ粘度は粒子分散の指標とされており、粒子が分散するほど見かけ粘度は低下し、成形体充填率は向上すると言われてきたが、この粒子に関してはそのような関係は見られない。成形プロセスはスラリーの濃縮・乾燥過程であるため、粒子濃度一定条件で評価する見かけ粘度では結果が一致しないと考えられる。

図5、6に粒子径分布測定結果から得られたメジアン径と成形体充填率の関係を示す。粒子が凝集しているスラリー

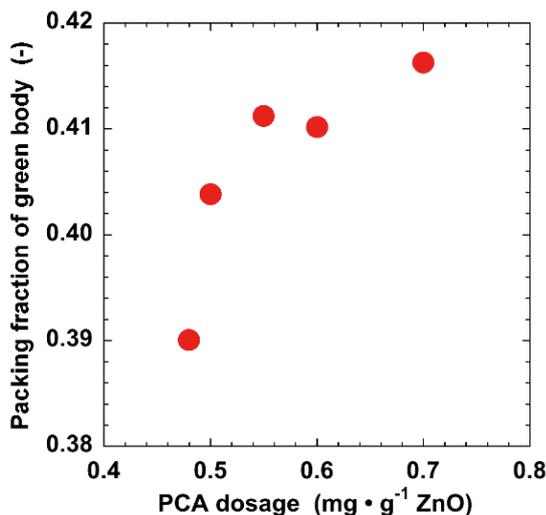


図3 PCA添加量に対する成形体充填率の変化

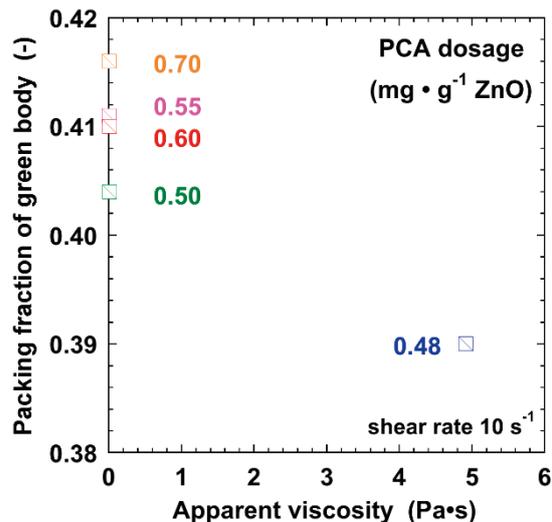


図4 スラリーの見かけ粘度と成形体充填率の関係

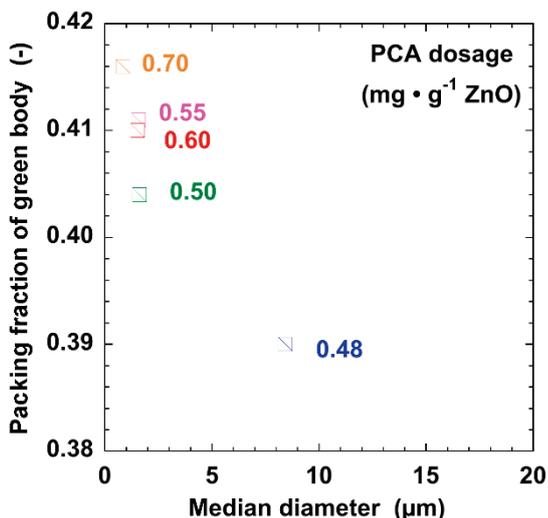


図5 メジアン径(レーザー回折)と成形体充填率

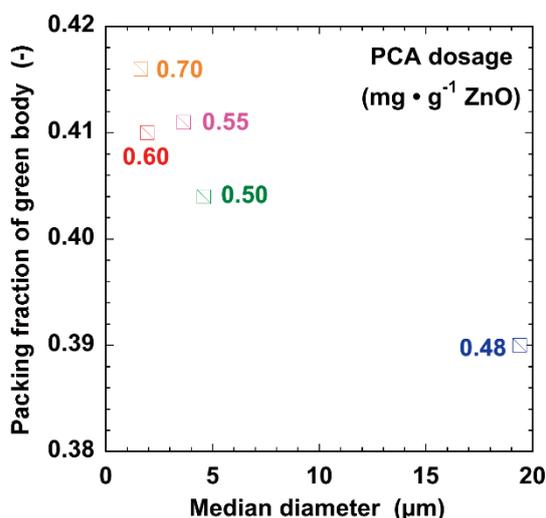


図6 メジアン径(X線透過)と成形体充填率

一ほどメジアン径は大きくなるため、メジアン径が小さいスラリーの方が成形体充填率は大きくなると考えられる。図を見ると概ね粒子径が大きくなると成形体充填率が低下していると見ることはできるが、精度はそれほど高いとは言えない。これは濃厚系スラリーの場合、既存の粒子径分布測定装置で粒子径分布を測定するためには相当に希釈しなければならないことに原因があると考えられる。希釈操作によって凝集体がほぐれること、希釈後は粒子間距離が広がるため粒子の衝突頻度が低下し凝集しにくいことから、全体的にメジアン径は小さくなる方にシフトすることが懸念され、その結果、希釈前のスラリーでは粒子分散状態に差があっても、粒子径分布にその差が現れない場合があると考えられる。特にレーザー回折ではX線透過に比べさらに希釈を必要とするため希釈による分散の影響が大きく、メジアン径がほぼ等しいスラリーでも成形体充填率には違

いが現れたと考えられる。さらに、レーザー回折散乱式の粒子径分布測定装置の場合(図5)は、粒子形状が不規則な場合は測定結果の再現性に影響が出るため、今回のような不規則形状粒子の場合は特に評価が難しいと考えられる。

図7に沈降静水圧測定の結果得られた沈降終了時間と成形体充填率の関係を示す。同一原料の場合、粒子が分散しているほど沈降終了までの時間は長くなる。さらに沈降試験では、粒子濃度が見かけ上増加していく濃縮過程であるため、濃縮過程における粒子分散の違いを評価することができ、これはすなわちスラリーの充填性を評価していることに相当する。図からわかるように沈降終了までの時間が長い充填性の良いスラリーほど成形体充填率が大きくなっていることがわかり、沈降静水圧測定が最も成形体充填率を的確に予測できることが示された。スラリー原料から成形により製品を得るプロセスでは、これまでのような粒子

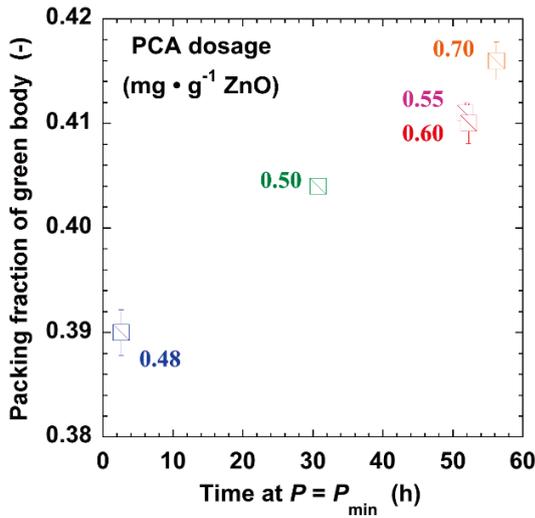


図7 静水圧が P_{\min} に達する時間と成形体充填率の関係

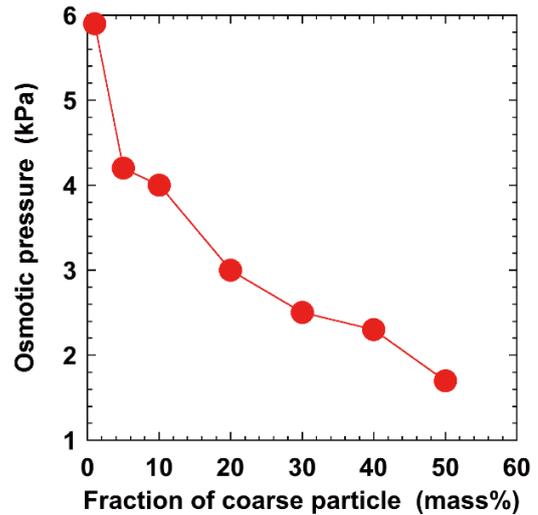


図8 粗大粒子割合が浸透圧に及ぼす影響

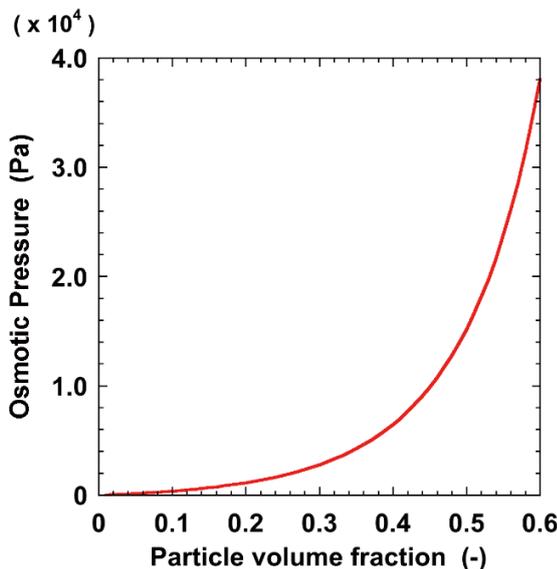


図9 CS式による浸透圧に及ぼす粒子体積分率の影響の推算

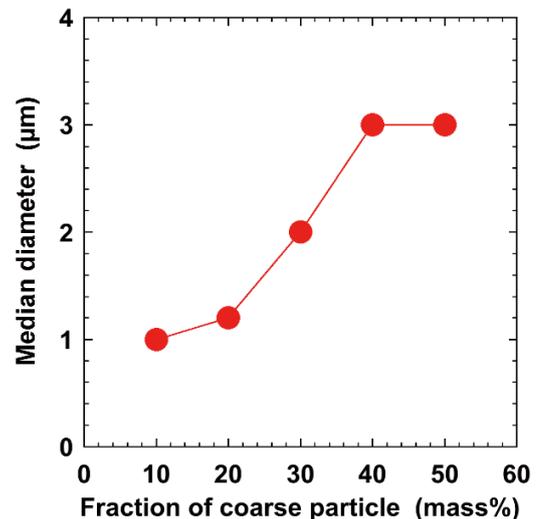


図10 粗大粒子割合がDLSで測定したメジアン径に及ぼす影響

分散性の評価のみを行ってスラリー最適条件を決定するのではなく、スラリーの充填性（濃縮過程における粒子分散状態の変化）を評価した上で最適条件を決定することが良いことが示唆された。

3.2. ナノ粒子スラリーの浸透圧測定

図8に粗大粒子割合別の浸透圧測定結果を示す。これより、粗大粒子の割合が増加するとともに浸透圧測定値が減少した。

粒子分散系の浸透圧は完全にモデル化されていないが、浸透圧に及ぼす粒子濃度の影響は、例えば以下のCarnahan-Starlingの式³⁾に表されるように、粒子濃度の影響を大きく受ける。

$$P = \frac{6k_B T \eta}{\pi D^3} \cdot \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3}$$

図9にCarnahan-Starlingの式の粒子体積分率が浸透圧に及ぼす影響を示したが、粒子濃度が高い領域では、わずかな粒子濃度の差で浸透圧が大きく変化することが見て取れる。今回のスラリーはいずれも粒子体積濃度が同じではあるが、浸透圧には明確な違いが見られた。これはスラリーに含まれている粗大粒子は沈降速度が大きく、測定中に底部に堆積していることから、浸透圧の発現には寄与していないことが原因であると考えられる。よって、沈降・堆積する粗大粒子の割合が大きいほど浸透圧は低くなったと考えられる。したがって、スラリーの浸透圧測定によって、スラリー中に含まれる少量の粗大粒子・凝集粒子を検出できることが示唆された。

図10には動的光散乱により測定した粒子径分布のメジアン径を示す。全体的に粒子径分布は原料の粒子径よりも、粗大粒子の粒子径に強く影響を受けていることがわかる。

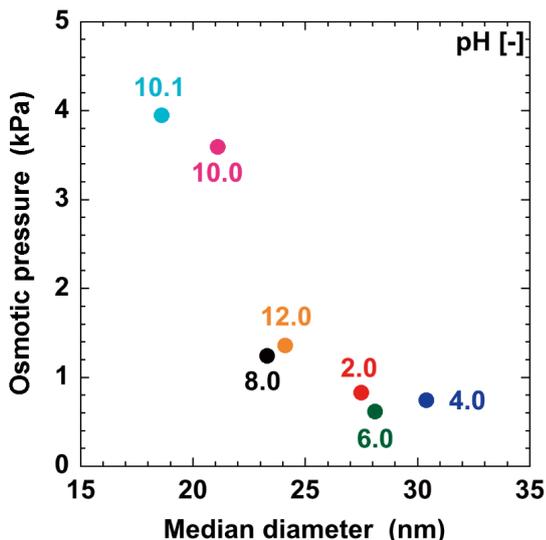


図 11 DLS で測定したメジアン径と浸透圧の関係

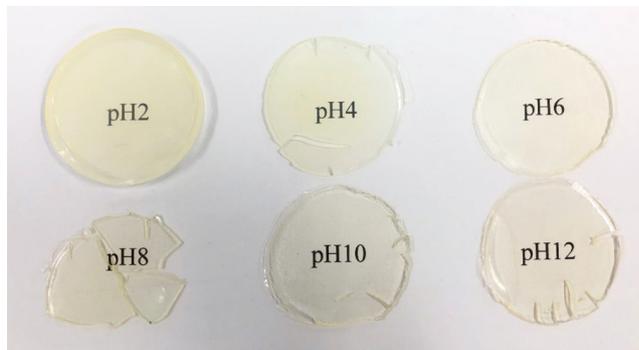


図 12 ナノコンポジットの外観

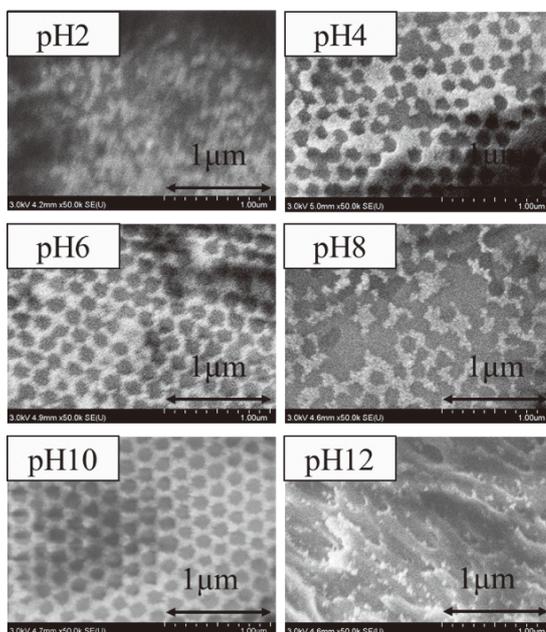


図 13 ナノコンポジットの微構造観察結果

したがって、動的光散乱でもスラリー中の粗大粒子割合の違い、すなわち、凝集の程度の違いを評価できるものと考えられるが、粒子径が極端に大きい粒子があるとそれに隠れて、大部分の粒子径が小さい粒子の情報が得られないことが懸念される。今後、粒子分散系の浸透圧のモデルについて検討し、粒子径分布を求めることで、ナノ粒子から粗大粒子までを含んだ全体の粒子径分布の推定ができるようになることが重要であると考えられる。

pHの異なるSiO₂スラリーの浸透圧とDLSによって測定されたメジアン径の関係を図11に示す。浸透圧が高いほどDLSで測定されたメジアン径は小さいことから2つの評価には良い相関があった。

SiO₂とアクリレート系ラテックスの混合スラリーによって作製されたナノ複合材料膜の写真を図12に示す。種々のスラリー評価により、原料となるナノ粒子スラリーの分散状態は条件によって異なることが明らかになった一方で、作製されたナノコンポジットの外観には大きな違いは見られなかった。

pHの異なるSiO₂スラリーを用いて作製されたナノコンポジットの粒子配列微構造SEM像を図13に示す。SEM画像中の黒い円がラテックス粒子で、色の薄い箇所がそこに充填されたナノ粒子である。浸透圧測定値が最も高い、すなわち最も粒子が分散しているpH10の条件において、最も均質に粒子が配列している様子が確認された。

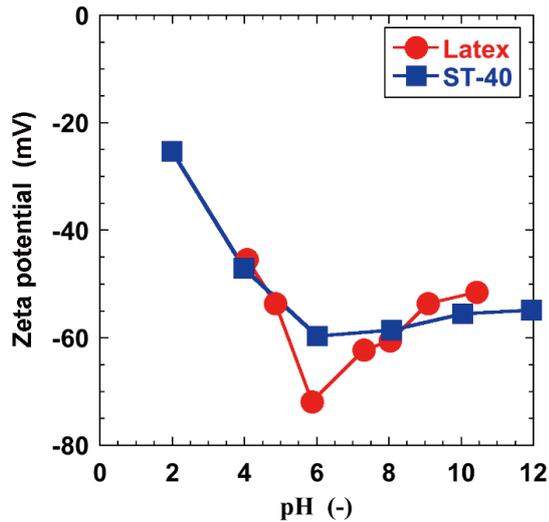


図 14 ゼータ電位の pH 依存性

ナノコンポジット作製に用いたラテックス粒子及び SiO_2 粒子のゼータ電位を図 14 に示す。この結果から本実験で用いた 2 種の粒子は全ての実験条件において負に帯電していることがわかった。このことから、本実験の条件においては異種粒子間の凝集の影響は小さく、ナノ粒子の分散・凝集状態がナノ複合材料の粒子配列微構造に影響を及ぼしたと考えられる。

5. 総括

スラリー中の粒子分散状態、特に評価が難しい不規則形状粒子とナノ粒子の分散状態評価について検討した。不規則形状粒子のスラリーにおいては、球形もしくはそれに近い粒子と同様に沈降静水圧を測定し、その減少速度から粒子の分散状態並びに濃縮に伴う粒子分散状態の変化(充填性)を評価することができた。ナノ粒子スラリーについては、スラリーの浸透圧測定から粒子分散状態を評価することができた。今後は、これらの粒子を利用した製品特性とスラリー中の粒子分散状態、充填性との関係を明らかにしていくことで、実プロセスにおけるスラリー評価の有用性を実証していく。

(引用文献)

- 1) T. Mori, K. Kuno, M. Ito, J. Tsubaki, T. Sakurai, "Slurry Characterization by Hydrostatic Pressure Measurement -Analysis Based on Apparent Weight Flux Ratio-" Adv. Powder Technol., 17 (3), 319-332 (2006)
- 2) T. Mori, H. Nagashima, Y. Ito, Y. Era, J. Tsubaki, Agglomeration of Fine Particles in Water Upon Application of DC Electric Field, Miner. Eng., 133, 119-126 (2019)