The Optical Properties of Nanoparticle Dispersions Prepared by a High Speed Thin Film Mixer*

Tadahito Takahashi **, Hiroaki Miyamoto ***, Takahiro Kono ***,
Hiroki Gonome ***, Jun Yamada ***, Akihito Shundo **

** Emulsification and Dispersion Technology Laboratory, Primix Corporation

*** Shibaura Institute of Technology

Ultrafine particles having diameters in the submicron region have often been used as cosmetic materials because they have excellent optical properties, such as transparency and UV light protection. However, these particles have interfacial energy higher than conventional pigments; thus, they have a tendency to interact with each other to form a secondary agglomeration which may cause deterioration of those functions. To solve these problems, applying high shear force using a high-speed mixer is one of the prospective methods to produce monodispersed uniform dispersion of ultrafine particles. In this study, the relationship between optical properties and high-speed mixing was examined using a high speed thin film mixer. When hydrophilic TiO₂ nanoparticles were dispersed in ion-exchanged water, the extinction coefficient decreased in accordance with the peripheral speed of the rotor. Particle size distribution depends on the mixing speed and has good correlation with the increase of distinction coefficient.

Key words : high speed thin film mixer, ultrafine particles, nanoparticles, titanium dioxide, particle size distribution, agglomeration, optical property, light scattering, extinction coefficient, albedo

* Received, October 11, 2016; Accepted, February 24, 2017

** 1–38, Yumebutai, Awaji 656–2306, Japan

*** 3–7–5, Toyosu, Koto-ku, Tokyo 135–8548, Japan

高速攪拌機により高分散化した 微粒子組成物の光物性*

高橋唯仁**, 宮本紘明***, 河野貴裕***,
江目宏樹***, 山田 純***, 春藤晃人**

**プライミクス株式会社 乳化分散技術研究所®

***芝浦工業大学工学部機械工学科

粒子径がサブミクロン領域にある顔料微粒子は、透明感、光沢感、および紫外線遮蔽能などの光学的特性に優れ、化粧品素材として汎用されてきた。しかしながら、微粒子化に伴い表面エネルギーが高くなるため、粒子相互の付着性、凝集性が高くなり、分散の不均一化に伴う機能低下を生じる場合がある。これまで、分散性の向上のため、粒子の表面処理や形状の制御など、素材レベルでの改良は盛んに行われている反面、機械的な処理の効果についてはあまり検討されていない。本研究では、薄膜旋回型ミキサーを用いて、高速攪拌による微粒子酸化チタンの分散性変化と、分散系に対する入射光の減衰、散乱挙動との相関について検討した。その結果、顔料微粒子が分散した散乱吸収性媒体の場合、高速攪拌により高度に均一分散することによって、その光学物性パラメータが変化する現象が認められたので報告する。

1. 緒 言

近年、粒子径が1 μm 以下の超微粒子が、透明かつ光学特性に優れた化粧品素材として使用されてきた。しかしながら、このような超微粒子は通常の顔料粉末に比べ表面活性が高い状態にあり、物質を吸着しやすい性質がある。このため、粒子同士が容易に二次凝集して見かけ上の粒子径が大きくなり、粒度分布が不均一になることによる機能的な劣化を生じやすい。たとえば、 TiO_2 等における紫外線遮蔽効果の劣化、あるいは着色顔料の色調や光沢の変化などである。したがって、化粧品製造時における粒子の集合状態および分散性の制御は、素材の機能を引き出し、高品質、高付加価値製品を創出するための重要な因子の一つである¹⁾。

化粧品顔料の分散性を向上させるためには、二つのアプローチが考えられる。一つは、粒子の表面処理や形状の制御など、素材レベルでの改良によるアプローチ^{2), 3)}、もう一つは、高速攪拌機による機械的な分散技術の進化による製造工程的なアプローチである。このうち、大部分が素材

レベルでの改良であり、後者のような機械的作用による分散性の向上と、それに伴う二次的な物性変化については十分な検証が行われていない。特に、光学的な性質については、粒子固有の性質（形状、大きさ、屈折率など）による違いはよく研究がなされているにもかかわらず、その工程上の違いによる分散性との相関について、体系的な研究例は少ない。このような微粒子分散と光学物性の関連性を明らかにすることは、製品の仕上がりとして、紫外光の遮蔽や、可視光の散乱、光沢、色調などとの関係を知る上で非常に重要な役割を果たすと考える。

そこで本研究では、高速攪拌機を用いた微粒子酸化チタンの分散と光学特性との相関を明らかにすることを目的とし、薄膜旋回型ミキサー^{4), 5)}を用いて、親水性酸化チタンを水に分散させたときの光の吸収、散乱挙動を測定・解析した。その結果、二次凝集した酸化チタンが高速攪拌により効率的に単分散化し、分散性の向上とともに、その光学物性パラメータに変化がみられることが明らかとなったので報告する。

2. 実 験

2.1. 高速攪拌機による酸化チタンの分散

微粒子酸化チタンとして、表面がアルギン酸で親水化処理された MT-100AQ（テイカ製）を用いた。高速攪拌機と

* 2016.10.11 受付, 2017.2.24 採用

** 〒656-2306 淡路市夢舞台 1-38

*** 〒135-8548 東京都江東区豊洲 3-7-5

して、薄膜旋回型高速ミキサー、フィルミックス®FM-40 L 型（プライミックス製、以下 FM と略記）を用いた。Fig.-1 に、FM の断面図と攪拌時の処理液の流動パターンを示す。FM は、攪拌槽中に容器の内径より若干小さい径の攪拌羽根を装着し、高速回転により処理液が壁面に沿って旋回することによって、粒子にせん断力が与えられる。本研究では、この攪拌槽中に、微粒子濃度 10% のイオン交換水分散液 20 mL を加え、攪拌速度（周速）を変化させて 5 分間分散を行った。また、高速回転時の摩擦熱により容器内の温度が上昇することを考慮し、冷却水循環装置（東京理化機械製、CA-1113）を用いて、攪拌中の容器内温度を $30 \pm 5^\circ\text{C}$ に調整した。

2.2. 酸化チタン分散液の分散性評価

2.1. の方法で調製した微粒子組成物の分散状態を、動的光散乱（DLS）による粒度分布測定によって評価した。測定は、ナノトラックウェーブ粒度分析計（マイクロトラック・ベル製）を用いて行った。また調製したサンプルの分散安定性を、試料溶液を 1 カ月室温で静置した後、目視によって評価した。

2.3. 酸化チタン分散液の光学特性の評価

今回、光学特性については以下の理論から導出される減衰係数 β 、およびアルベド ω の 2 つのパラメータによって評価した。液相に微粒子が分散したコロイド溶液は散乱吸収性媒体と呼ばれ、入射した光の一部は吸収されて熱エネルギー等に変換され、一部は散乱されて強度が減衰する。このとき、入射光強度を i とおくと、微小距離 ds だけ進む間の光の減衰挙動は次式のように表すことができる。

$$\frac{di}{ds} = -\beta i \quad (1)$$

このとき、 β を減衰係数といい、入射光が微粒子媒体中で吸収、散乱を繰り返すことによって減衰する割合を示す。この微分方程式を解くと、式(2)のようになり、媒体を透過する光は、指数関数的に減衰する。

$$i = -i_0 e^{-\beta s} \quad (2)$$

さらに光の減衰が吸収と散乱に由来することより、減衰係数 β は、式(3)のように、散乱係数 σ_s と吸収係数 α の和として表すことができる。

$$\beta = \sigma_s + \alpha \quad (3)$$

ここで、式(4)に示すように、散乱係数 σ_s を減衰係数で割った値をアルベドと定義する。これは、入射光の減衰に対して、散乱の割合がどれだけかを示す値である。

$$\omega = \frac{\sigma_s}{\beta} \quad (4)$$

これらの光物性パラメータの測定は、波長 450 nm から 700 nm までの可視光領域において、山田らが開発した測定装置（芝浦工業大学製）を用いて行った^{6)~8)}。

3. 結 果

3.1. 高速攪拌による微粒子組成物の調製と分散安定性

高速攪拌時の回転数（周速）を変化させた時の粒度分布の変化を Fig.-2 に示す。使用した酸化チタンは、親水化処理されているため、見かけ上分散性には優れているが、高速攪拌処理前の状態において、一次粒子が凝集した状態で存在していると推測される。すなわち、イオン交換水に単に分散しただけでは、DLS による測定において、 $1 \mu\text{m}$ 以上の領域と 150 nm 付近に複数の極大をもつ分布を示し、微視的には不均一であった。それに対し、FM で高速攪拌することにより、周速の増加とともに $1 \mu\text{m}$ 以上の二次凝集体が攪拌速度の増大とともに消失して、150 nm 付近のシングルピークにほぼ収束した。

FM での高速攪拌処理は、安定性の向上に寄与することが分かった。その様子を Fig.-3 に示す。室温で 1 カ月静置して分散安定性を比較したところ、低速で調製した試料は、粒子の再凝集による明らかな沈殿が現れたのに対し、攪拌速度が速いほど粒子の沈降が遅く、特に周速 40 m/s で分散したものでは、1 カ月後もほぼ同様の分散状態が保たれ、沈殿物はみられなかった。これらの結果は、永井らの報告による FM で調製した O/W エマルションの分散安定性と一致するものであり、高速で攪拌するほど凝集速度が遅く、安定な分散系となることが示された⁵⁾。

3.2. 高速攪拌した微粒子組成物の光学物性

周速と減衰係数 β との関係を Fig.-4 に示す。周速が増加するにつれて、照射された光は減衰するようになった。これは粒度分布（Fig.-2）が示すとおり、凝集した粒子（ $>1 \mu\text{m}$ ）が攪拌され小さな粒子（ $<400 \text{ nm}$ ）となり、粒子単体の減衰効率が上昇したためである⁶⁾。また、高速攪拌時には、生成する微細気泡の影響が考えられるので、真空ポンプ（ULVAC, G-101S）で約 1 分間脱気後の測定値との比較を行った（Fig.-5）。数値的には若干の減少が認められたものの、周速との関係は同様のパターンを示した。これらの結果は、分散性の違いが光の散乱に影響を与えることを示唆するものである。

一方、散乱の指標であるアルベド ω を測定した結果、攪拌速度の変化とは無関係に 1 に限りなく近い一定値を示した（data not shown）。可視光域において、酸化チタンによる光の減衰は、理論計算⁹⁾が示すとおり、ほぼ 100% が散乱による減衰であることが数値的に示された。

Fig.-1 Section structure of high speed thin film mixer with an image of the liquid flow.

Fig.-2 Particle size distributions of freshly prepared fine particle dispersions in relation to mixing speed.

4. 考 察

薄膜旋回型ミキサー FM を用いて周速 30 m/s 以上の高速攪拌処理を行うことにより、粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の凝集体はほぼ消失し、150 nm 付近に極大を持つ単分散となった。微粒子の分散の進行は、外力によるせん断と粒子表面のぬれの効果に依存する。今回使用した微粒子酸化チタンは、表面が水溶性高分子で処理されており、ぬれ性に優れ容易に水分散できるタイプである。しかしながら、粒度分布の結果を見ると、見かけ上は均一でも、微視的には複数のピークを示し不均一であることがわかる。今回、高速攪拌処理を行い、せん断をかけることによって、集合体や凝集体が解砕され、単分散に近い状態にすることができた。顔料微粒子の二次凝集のうち、分子間力や物理吸着のような比較的弱い結合によるものは、高速攪拌機によるせん断力で容易に分散させることができると考える。したがって、二次凝集した微粒子の再分散ばかりでなく、他の方法で作製した分散液の追加処理として、FM 処理工程を加えることも、分散性の向上には有効な方法である。

Fig.-3 Stability of TiO_2 dispersions a month after preparation.

Fig.-4 Correlation between rotor speed and extinction coefficient without defoaming.

Fig.-5 Correlation between rotor speed and extinction coefficient after defoaming.

また、薄膜旋回型ミキサーのもう一つの利点は、一次粒子にダメージを与えない温和な分散法であるところにある。すなわち、FM で高せん断をかけた場合でも粒子表面

のダメージがほとんどないことが確認されている^{4),5)}。Fig.4に示すように、いったん解砕された粒子の再凝集が抑制され、分散状態が安定に維持されたのは、処理表面のダメージが少なく、表面の親水性がそのまま維持されていることが一つの理由と考えられる。同様な湿式での微粒子の解砕には、湿式メディアミルや高压ジェットミルが使用されることが多い。これらの方法は、メディアの混入や、大きな衝撃力による粒子表面の直接的なダメージに由来する性質の変化を生じやすい。それに比較して、薄膜旋回法による高速攪拌は、凝集体の解砕と同時に、精密に表面設計された処理粉体を扱う場合にも適した方法といえる。

光物性の測定結果より、微粒子媒体に入射した光が散乱を繰り返しながら減衰していく過程が、分散性とよい相関にあることが示された。言い換えれば、光の吸収特性に影響を与えずに媒体の光散乱特性を制御できることを示している。今回検討した波長領域は、光沢、明るさ、透明感などの物性に関与する領域であり、高速攪拌の前後で減衰係数が大きくなることは、製品の仕上がり状態の違いで、見た目に変化が生じる可能性を示している。

山田らは、そのような官能的な評価を数値的に解析する方法を確立した^{7)~9)}。その一連の研究の中で、透明感の指標として、減衰係数が関与することを示した報告がある¹⁰⁾。それによると、光学厚さが小さい領域では幾何学厚さが小さいほど透明感が強い傾向があり、光学厚さは幾何学厚さと減衰係数との積で表されるので、媒質の光学厚さが等しく、幾何学厚さが小さいサンプルは、必然的に大きな減衰係数をもつことになる。減衰係数と官能的な諸性質の直接的な関連性に言及した研究例は少ないが、少なくとも分散性の違いにより減衰係数が変化した事実は、高速攪拌によって視覚に関連する物性を制御できる可能性を示唆するものである。

酸化チタンによる紫外線遮蔽効果において、遮蔽能が最大になる至適粒子径の存在が報告されている^{11), 12)}。おそ

らく可視光領域での光物性においても、紫外光領域と同様な至適粒子径が存在するものと考えられる。その場合、実際に効いてくるのは組成物としての平均粒径であり、素材レベルで精密に粒子径を設計することと同様に、高速攪拌による凝集体、集合体の制御により、粒度分布を至適粒子径に均一化することが非常に重要であると考えられる。

5. 結 論

高速攪拌が光物性に与える影響を検討した結果、散乱が支配的な可視光領域において、高速攪拌による単分散化により、入射光が減衰しやすいことが示された。この結果は、高速攪拌による分散性の制御によって、光の遮断、質感、光沢などの視覚的な付加価値を付与することができる可能性を示すものである。

引用文献

- 1) 林 一之, 粉碎, 51, 37-43 (2008)
- 2) 那須昭夫, 色材協会誌, 78, 283-287 (2005)
- 3) 神谷秀博, 飯島志行, 粉碎, 55, 12-18 (2012)
- 4) 春藤晃人, 粧技誌, 42, 30-35 (2008)
- 5) 永井康子, 麻 彪, 石津敬司郎, 粧技誌, 39, 26-30 (2005)
- 6) M. Banesi, S. Maruyama, H. Nakai, A. Komiya, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., 110, 192-204 (2009)
- 7) 山田 純, 川村 歩, 三浦由将, 高田定樹, 小川克基, 日本機械学会論文集, 71, 1436-1444 (2005)
- 8) 山田 純, 有田悠一, 安 炳弘, 三浦由将, 高田定樹, 日本機械学会論文集, 74, 2034-2039 (2008)
- 9) K. Naito, J. Yamada, T. Ogawa, S. Takata, Netsu Bussei, 24, 101-108 (2010)
- 10) 山田 純, 神 佳弘, 岡本 諭, 日本機械学会論文集, 81, 830 (2015)
- 11) 次田 章, 粧技誌, 27, 119-129 (1993)
- 12) 坂本正志, 奥田晴夫, 二又秀雄, 坂井章人, 飯田正紀, 色材協会誌, 68, 203-210 (1995)