解 説

色材, 74 [4], 185-189 (2001)

酸化チタン含有マイクロカプセルの調製とその応用

黒木 修*

1. はじめに

酸化チタンは20世紀はじめに登場して以来、その優れた着色力、隠蔽性のため、白色顔料として大量に用いられ、塗料、磁器原料、医薬品、化粧品としての用途が多い。近年オゾンホールの拡大により紫外線の影響が問題になっている。このため化粧品や塗料など多くの分野で、紫外線対策が要求されている。この対策には紫外線吸収剤（UV剤）の添加が適切であると考えられ、有機系および無機系のUV剤が用いられている。たとえば、有機系にはベンゾトリアゾール系やトリアジン系が、無機系には酸化亜鉛や酸化チタンが多く用いられてきた¹⁻³⁾。有機系のものは耐熱性や耐候性に対し、無機系のものは微粒子を使用するためその分散性や活性による周辺物質の劣化に問題があるとされている。

また、近年、酸化チタンはその光触媒作用が注目され、水の光分解による水素製造、NO_x分解、悪臭処理、排水処理への応用や実用化研究が盛んに行われている⁴⁻⁸⁾。とくにナノメートルサイズの超微粒子TiO₂を用いた反応では、芳香族化合物、界面活性剤やテトラクロロエチレンの分解など環境浄化を目的とした研究が多く行われている⁹⁻¹³⁾。酸化チタンを光触媒として用いる場合、その材料化が不可欠であり、その際マトリックス中での分散安定性、材料の耐候性の向上が解決すべき課題となっている。材料劣化の最大の原因は、光触媒活性の高い酸化チタン粒子表面と材料を構成している樹脂成分との接触による樹脂成分の光化学分解である。最近ではその解決策として固体の表面に光触媒を担持固定する試みが行われるようになった。しかし、光触媒を固定する具体的な方法について記述されていない場合が多い。活性の抑制方法として、粒子を不活性物質内に内包することが挙げられる。すでに顔料分野ではマイクロカプセル化することにより顔料の色別れや、くすみがなくなるこ

Fig. 1 The schematic illustration of formation of the silica microcapsules containing TiO₂ in the interfacial reaction method.

とが報告されている¹⁴⁾。本稿では、酸化チタンのシリカ壁マイクロカプセル調製法とその物性、紫外線遮蔽材料、光触媒材料への応用について解説する。

2. マイクロカプセルの調製方法

調製方法として懸濁法と含浸法に分類される^{15,16)}。懸濁法では、図-1に示すように以下の手順で調製する。はじめに酸化チタン粉末を所定濃度の水ガラス水溶液と混合し、乳化機を用いて高速かくはんし懸濁液を調製する。これに非イオン性界面活性剤のベンゼン溶液を加えて乳化しW/O型エマルジョンを調製する。つぎに生成したエマルジョンを硫酸アンモニウムまたは炭酸水素アンモニウム等のアンモニウム塩水溶液の激しくかくはんしている中へ足長ロートを用いて注入する。30分間かき混ぜを続けた後、生成した沈殿を遠心分離、ろ過、水洗浄、メタノール洗浄、乾燥を行うと白色の流動性のよい粉末が生成する。

また、含浸法では、TiO₂を含まない珪酸ナトリウムを用いて調製したシリカ粒子に硫酸チタン水溶液を含浸させ、

平成12.12.26受理

Preparation of Silica Microcapsule Containing TiO₂ and Its Application

Osamu KUROKI

* 鈴木油脂工業株式会社

兵庫県西宮市西宮浜1-25 (〒662-0934)

〔氏名〕 くらき おさむ
〔現職〕 鈴木油脂工業(株)研究開発部

〔趣味〕 ドライブ

〔経歴〕 平成7年3月鹿児島大学大学院工学研究科修士課程修了、同年4月現職博士(工学)

Fig. 2 SEM photograph of microcapsule.

400~500°Cで焼成することにより細孔に酸化チタンを析出させる。この方法は、W/O型エマルジョンを使用することに特徴のある球形粒子調製法である。エマルジョンの特徴を支配する界面活性剤の種類濃度、W/O比、乳化方法などの条件設定も重要な要素である。また、沈殿条件により比表面積や細孔径が変化する。添加剤の有無や沈殿剤の種類が比表面積、細孔容積および細孔分布に大きく影響を与える。各種アンモニウム塩を沈殿剤として用いたとき、細孔径は、 $\text{NH}_4\text{Cl} < (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 < \text{NH}_4\text{HCO}_3$ 順に大きくなり、それにしたがって細孔容積も大きくなる傾向にある。エチレングリコールや炭酸カリウム等の水溶性添加剤を用いることによりさらに大きくなる。 TiO_2 を担持すると分布の形状は同じであるが、重量増加により全体的に細孔の頻度、細孔容積および比表面積が小さくなる¹⁶⁾。

3. マイクロカプセルの物性

3.1 マイクロカプセル化酸化チタンの物理的性質

TiO_2 粉末は懸濁法を用いてシリカ壁マイクロカプセル化することによって、きわめて流動性のよい粉体となる。図-2に酸化チタン担持の走査電子顕微鏡写真を示す¹⁷⁾。マイクロカプセル粒子はほぼ球形の粒子であり、酸化チタン粒子とは形状的にいちじるしく差異がある。マイクロカプセル粒子の大きさは、0.5~10 μm の範囲にある。芯物質である TiO_2 とマイクロカプセルとの粉体特性を比較すると、マイクロカプセル化により粒子は球形化するとともに、粒子形は均一に、しかも大きくなり、流動性がいちじるしく増大する。

懸濁法により調製した各試料の低温窒素吸着等温線から求めた比表面積、全細孔容量、水蒸気吸着等温線から求めた親水性

Table 1 Properties of the samples.

Sample	Specific surface area (m^2/g)		Cumulative pore volume (mL/g)	Particle size region (μm)
	N_2 adsorbed	H_2O adsorbed		
SiO_2	505	428	1.765	2-14
TiO_2	28.7	25.2	0.0592	fine powder
Cap- TiO_2	254	201	0.2015

Fig. 3 Electron image of cross section of microcapsule.

Table 2 Amount of NH_3 adsorbed on the samples.

Samples	Sp. surface area / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Amount weight of adsorbed $\text{NH}_3/\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$
SiO_2	505.6	0.0930
TiO_2	6.979	0
Cap- TiO_2	254.0	0.155

表面積、および平均粒子直径(個数平均径)を表-1に示す¹⁷⁾。

図-3にマイクロカプセルの断面像を示す¹⁷⁾。写真から試料マイクロカプセルは、直径0.3 μm 以下の微粒子の塊が厚さ0.1~0.2 μm の外壁により包み込まれている様子が鮮明に観察される。また、粒子内右下部分空隙が観察される。さらにマイクロカプセルの比表面積は壁材の比表面積と対応しており、比表面積の小さい粉体は無機質マイクロカプセル化により多孔性構造の殻(壁)によって被覆された複合粒子となり、新たな細孔構造が構築される。さらに、ゼーター電位曲線からも粉体表面の界面化学的特性が壁材のシリカに依存していることが明らかになっている。

アンモニアガス吸着はバッチ式簡易測定と化学吸着等温線の測定によって求められる。表-2にバッチ法で測定した各試料へのアンモニア吸着量を試料の単位表面積当たりの値で示す¹⁷⁾。バッチ法によるアンモニア吸着は酸化チタン単独では検知されず、またシリカ球形粒子(マイクロカプセルの壁のみ)においても単位表面積当たり0.0930 mg/m^2 であるが、マイクロカプセル化酸化チタンにおいては、0.155 mg/m^2 といちじるしく増加する。

低温アンモニア吸着等温線は、化学吸着等温線のパターンを示し、アンモニア吸着比表面積はシリカ:381.6 m^2/g 、 TiO_2 :20.5 m^2/g 、Cap- TiO_2 :188.5 m^2/g であり、窒素吸着表面積とほぼ比例関係にあり、マイクロカプセル化によるアンモニア吸着の特異的増大は見られない。一般に吸着現象を支配する最大の要因はそ

の表面積であるが、さらに化学吸着がともなう場合には表面の酸・塩基性点、表面官能基、親和性が深く関与することが知られている¹⁸⁻²¹⁾。表-2に示されるように、マイクロカプセル化により空気中におけるアンモニア吸着量が特異的に増加していることが認められている。これは物理的な表面積の増大以外の要因が関与していることを示唆するものである。ところが、試料を真空脱気し、しかも水分を除去した状態の吸着系においては、物理吸着表面積に対応した通常の化学吸着のタイプを示す。したがって、通常環境においてのアンモニア吸着には空気中に存在している水が深く関与しているものと考えられる。界面反応法によって調製されたシリカ球形粒子およびマイクロカプセル化酸化チタン表面には、多数の表面水酸基が存在する。この水酸基はFT-IR スペクトルにより酸素-水素伸縮振動に帰属する 3900 cm^{-1} 付近の吸収帯および 1100 cm^{-1} 付近の水酸基変角振動に帰属する吸収帯²²⁻²⁴⁾から同定された。また、シリカは代表的な固体酸であることは既知である。したがって水分を含有したアンモニアがマイクロカプセル表面に接触した際には、壁材表面酸点にアンモニアガスが選択的に吸着し、水は表面にすでに吸着している吸着水の上にさらに多分子層吸着するものと考えられる。さらにマイクロカプセル化酸化チタンにおいては、表面水酸基 Si-OH, Ti-OH がマイクロカプセル調製過程において化学的に変化し、表面のとくにカプセル内部における表面性質が変化することによって、塩基性のアンモニアの吸着がさらに増大するものと考えられる。

4. 紫外線遮蔽機能

4.1 懸濁法により調製したマイクロカプセルの紫外線遮蔽機能

粒子径が 50 および 200 nm の酸化チタンをそれぞれ 50% 内包した $1\mu\text{m}$ のシリカ粒子の 300 nm の光の透過特性を図-4 に示す¹⁵⁾。図より酸化チタンではその粒子径により透過性の挙動がいちじるしく異なっていることがわかる。450 nm 以上の可視光の吸収は、200 nm の TiO_2 を内包したマイクロカプセルの方が大きく、400 nm 以下での紫外光の吸収では 50 nm の TiO_2 を内包した方が大きい。すなわち粒子径 50 nm では紫外領域の遮蔽性は向上するが可視領域では低下する。これに対し 200 nm では紫外、可視領域による遮蔽性には大きな差がない。 TiO_2 の一次粒子径と隠蔽力について様々な報告がなされているが²⁵⁻²⁹⁾、なかでも坂本ら²⁸⁾によれば 350 nm の紫外線を遮蔽する場合、酸化チタンの最適粒子径は 75~96 nm であることが実験的に求められており、また Stamatakis ら²⁹⁾によれば理論的には約 50 nm が適切な粒子径であることを報告している。紫外線の挙動はカプセル化した場合も同様の傾向が反映しているといえる。紫外光の遮蔽には 50 nm の TiO_2 を内包したマイクロカプセルが適しており、200 nm の TiO_2 単体と同程度の性能を示しているといえる。

50 nm の TiO_2 を内包したマイクロカプセルは、図-4(a)から明らかなように紫外光に対して内包量と透過性は直線的な関係を示し、内包量に依存した透過特性を示す。一方、図-4(b)

Fig. 4 Relation between transmittance at 300 nm and TiO_2 content in microcapsules. Size of microcapsules: $\circ$, $1\mu\text{m}$; $\blacktriangle$, $5\mu\text{m}$; $\blacksquare$, $10\mu\text{m}$.

の 200 nm の TiO_2 を内包したマイクロカプセルでは粒子径 $1\mu\text{m}$ の場合、紫外および可視に対し内包量 30% の時ボトムとなる遮蔽曲線を示した。5 μm のマイクロカプセルでは 20% にボトムがみられるが、10 μm のカプセルではボトムは認められない。1 μm のマイクロカプセルの断面積が他の粒径にくらべて大きいと考えられる。1 μm 粒子では粒子一個の体積は 10 μm 粒子の 1/1000 倍であるので、1 μm のマイクロカプセルの粒子数は 10 μm 粒子の 1000 倍と計算される。内包量に関係なくマイクロカプセルのシリカ部分の比重は同じであると仮定すると、粒子の重量増加は、UV 剤 (TiO_2 : 3.9) とシリカ (2.0) の比重の相違により生じることになる。内包量が X% の場合粒子 1 個あたりの重量増加は、 0% 内包のマイクロカプセルを 1 としたとき $\{(100-X) + X\alpha\}/100$ となる。ここで $\alpha = (\text{UV 剤の比重})/(\text{シリカの比重})$ とする。したがって粒子数増加はその逆数倍 $100/\{(100-X) + X\alpha\}$ 存在することになる。以上をもとに粒子の総断面積について計算した結果を表-3 に示す¹⁵⁾。内包量が増加すると有効断面積の減少により光の透過量が增大する。1 μm 粒子では内包量に依存して可視、紫外領域の遮蔽効果が向上している。これは 5 または 10 μm 粒子にくらべ断面積が大きいので、マイクロカプセル粒子間隙を透過する光の影響が少ないためと考えられる。

Table 3 Relative cross section of microcapsules.

Diameter of microcapsule/ μm	Content of UV-shielding material/%			
	0	20	10	50
1 μm	10	9.1	8.40	6.80
5 μm	2	1.82	1.68	1.36
10 μm	1	0.91	0.84	0.68

Fig. 5 Relation between transmittance at 300 (●, ■, ▲) and 700 nm (○, □, △) light and TiO_2 content in silica microcapsule. Diameter of microcapsule: ●○, 1 μm ; ■□, 5 μm ; ▲△, 10 μm .

4.2 含浸法により調製したマイクロカプセルの紫外線遮蔽能

含浸法で TiO_2 を担持したマイクロカプセル (1 μm) についての担持量と紫外光 (波長 300 nm) に対する透過率との関係を図-5 に示す¹⁶⁾。全てにおいて担持量に依存して紫外光の遮蔽能が向上している。粒子径が小さいほど遮蔽能が高いという傾向を示している。これはマイクロカプセル密度すなわち有効断面積の増加によるものと考えられる。また 5 および 10 μm 粒子では担持量 20% で遮蔽能が限界に達していると判断されるが、1 μm 粒子ではさらに遮蔽能をあげることが可能と考えられる。しかし、実験上これ以上の担持量は困難である。一方、700 nm の可視光に対して 90% 以上透過しており、粒子径の影響はわずかにしか見られない。また担持量増加の影響もわずかである。

含浸法と懸濁法により TiO_2 を 20% 担持した 1 μm のマイクロカプセルの遮蔽曲線を図-6 に示す^{15,16)}。含浸法により作成したシリカ粒子は比較的可见光を多く透過し、400 nm 以下の透過率の低下がいちじるしく、300 nm 以下の遮蔽性にかかなりの差が認められる。したがって含浸法により作製した粒子の方が可視光に対しては透明で紫外線は遮蔽するといえる。この二つの粒子の遮蔽性の差は TiO_2 の粒子径の違いによるところが大きい。懸濁法では TiO_2 粒子径は 50 nm であるが、含浸法では細孔直径 (10 nm) より小さな TiO_2 が形成されるためである。マイクロカプセル径の遮蔽能への影響について、1 μm が最も優れた遮蔽性を示した。おそらく 1 μm 以下の径で比較するとさらに遮蔽能の高いマイクロカプセルはさらに微粒子化した方

Fig. 6 Comparison of the transmittance of silica microcapsules containing 20% TiO_2 prepared by impregnation method with that by suspension method.

が適していると推察される。しかし微粒子化するほど分散は困難になるので 1 μm 程度が適当な粒子径である。

5. 光触媒機能

光触媒機能を有するカプセルの作製は、懸濁法により市販のアナターゼ型 TiO_2 をシリカ内に包含する。 TiO_2 担持量が 5, 20% および 30% のマイクロカプセルには明確なアセトアルデヒド能の差が見られない。紫外光の吸収はマイクロカプセル中の TiO_2 量に依存しているが^{15,16)}、アセトアルデヒドの分解に関しては担持量依存性は見られない。 TiO_2 単位重量の分解量の比を計算すると、5% 担持: 20% 担持: 30% 担持 = 16: 4.1: 2.2 となり、 TiO_2 単位重量あたりの活性には低担持量の方が効率が良い。顔料級 (200 nm) にくらべ、光触媒用 TiO_2 は超微粒子のため (数 nm~数十 nm) 水分散性が悪く、 TiO_2 が二次凝集した形でシリカに包括されているため、単純な表面

Fig. 7 Photodecomposition course of acetaldehyde by silica-microcapsule-dispersed polyurethane film. Content of microcapsules in polyurethane film: ○, 65%; □, 50%; △, 30%; ●, 20%; ■, TiO_2 only (65%).

Fig. 8 ΔE change of polyurethane film containing microcapsules. Content of microcapsules in polyurethane film: ○, 65%; □, 50%; △, 30%; ●, 20%; ■, TiO₂ only (65%).

積の増加につながらない。一方、含浸法により調製した粒子では、触媒活性はみられない。

TiO₂ 担持マイクロカプセルを 20~65% 配合したウレタン塗膜によるアセトアルデヒド分解について図-7 に示す³⁰⁾。配合量が 20 および 35% ではわずかな分解能しか示さないが、65% になるとすぐれた分解能を示しており、配合量に依存した分解能を示す。TiO₂ を 65% 配合した塗膜と比較するとマイクロカプセルを配合した方がわずかに分解能が高い。最表面に突出している粒子による分解反応が優先されるとすると、TiO₂ 単体の有効面積は突出表面のみであるのに対し、マイクロカプセルでは内部まで有効面積が広がるため、この現象の理由が説明できる。このときの塗膜の色の变化 ΔE 値について図-8 に示す³⁰⁾。配合量が多いほど色の变化が大きくなり、マイクロカプセルの活性点による塗膜の退色であると考えられる。照射初期の色の变化が比較的大きいが、50 分以降はほとんど変化していない。TiO₂ 単体を配合したものと比較すると退色の差は歴然としており、シリカに被覆されることにより TiO₂ との接触を防ぎ、塗膜の劣化を抑制していることがわかる。実際の屋外暴露テストでは、TiO₂ 単体を配合したものは一日で変色および塗膜のはく離が観察されたが、マイクロカプセルを配合したものは変色が抑えられている。これは今後環境浄化機能を有した有機材料の開発に有用な素材として期待される。

6. おわりに

TiO₂ は顔料だけでなくサンスクリーン材料や触媒材料として活用され、用途に応じて求められる機能が異なる。すなわち UV 剤として使用するときは活性を抑制する工夫が、触媒として使用するときはより活性を向上させる工夫が必要とされてい

る。マイクロカプセルはそれぞれの要求をみたす手段の一つであり、それによって TiO₂ の応用範囲が広がる。今後も TiO₂ だけでなく他の材料についても同様のことが見いだされる可能性があり、期待が大きい。

文 献

- 1) 川島健作：色材, **67**, 379 (1994).
- 2) A. Tsugita: *J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.*, **27**, 119 (1993).
- 3) H. Joukura, K. Higashi, T. Suzuki and G. Imokawa: *J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.*, **28**, 254 (1994).
- 4) A. Fujishima, K. Honda: *Nature*, **238**, 37 (1972).
- 5) N. Djeghri, M. Formenti, F. Jailliet, S. T. Teichner: *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **58**, 185 (1975).
- 6) 川合知二:セラミックス, **21**, 326 (1986).
- 7) 藤嶋 昭：応用物理, **64**, 804 (1995).
- 8) 清野 学：“酸化チタン—物性と応用技術” 技報堂出版, p. 165 (1991).
- 9) T. Kawai and T. Sakata: *Chem. Phys. Lett.*, **72**, 87 (1980).
- 10) 橋本和仁, 藤嶋昭：用水と廃水, **36**, 851 (1994).
- 11) 大垣眞一郎, 西田継：用水と廃水, **36**, 12 (1987).
- 12) H. Hidaka, H. Jou, K. Nohara, J. Zhao: *Chemo-sphere*, **25**, 1589 (1992).
- 13) K. Tanaka, M. F. V. Capule and T. Hisanaga: *Chem. Phys. Lett.*, **187**, 73 (1991).
- 14) 特開平 7-145021 (1995).
- 15) 黒木修, 水口正昭, 野口正泰, 鎌田薩男：色材, **71**, 488 (1998).
- 16) 黒木修, 水口正昭, 野口正泰, 鎌田薩男：色材, **72**, 88 (1999).
- 17) 黒木修, 水口正昭, 中原藤也, 中原佳子：色材, **72**, 413 (1999).
- 18) 富安文武乃進, 佐藤仁美, 尾張真則, 二瓶好正：分析化学, **40**, 629 (1991).
- 19) 近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫：“吸着の科学”, 丸善 (1991).
- 20) 森本哲雄：色材, **43**, 438 (1970).
- 21) 久保輝一郎ほか編：“粉体”, 丸善, p. 94 (1979).
- 22) L. H. Little (長谷川, 原納, 松下 訳) “吸着と赤外線吸収スペクトル”, 化学同人, p. 241 (1971).
- 23) T. Ishikawa, H. Sakaiya, S. Kondo: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **84**, 1941, (1988).
- 24) Y. Nakahara, Y. Takeuchi: 11th International Symposium on Microencapsulation, Abstract p. 58 (1997).
- 25) S. Kondo, T. Ishikawa and I. Abe：“吸着の科学”, p. 67, 丸善 (1991).
- 26) 吉川克爺, 清野学, 藤原三治：色材, **37**, 333 (1964).
- 27) R. J. Bruehlman and L. W. Thomas, E. Gonick: *Off. Dig.*, **33**, 252 (1961).
- 28) 坂本政志, 奥田晴夫, 二又秀雄, 坂井章人, 飯田正紀：色材, **68**, 203 (1995).
- 29) P. Stamatakis, B. R. Palmer, G. C. Salzman, C. F. Borhnen and T. B. Allen: *J. Coat. Technol.*, **62**, 95 (1990).
- 30) 黒木修, 上田稔, 水口正昭, 鎌田薩男：色材, **72**, 421 (1999).