乳化系における二酸化チタン壁ナイロン 12 球の分散性

高島雍治,^a 中島俊明,^{*,a} 相川勝義,^a 小石真純^b

大正製薬株式会社総合研究所^a 東京理科大学薬学部界面科学研究所^b

Dispersibility of Titanium Dioxide Modified Nylon 12 Powders in Emulsion System

YASUJI TAKASHIMA,^a TOSHIAKI NAKAJIMA,^{*,a} KATSUYOSHI AIKAWA^a
and MASUMI KOISHI^b

Research Laboratory, Taisho Pharmaceutical Co., Ltd.,^a 1-403, Yashino-cho,
Omiya, Saitama, 330, Japan and Faculty of Pharmaceutical Sciences and
Institute of Colloid and Interface Science, Science University of Tokyo^b
12, Ichigaya, Funagawara-machi, Shinjuku-ku, Tokyo, 162, Japan

(Received January 22, 1986)

In order to disperse titanium dioxide (TiO_2) powders ($0.2 \mu\text{m}$) well in emulsion system, a surface modification of Nylon 12 powders ($5 \mu\text{m}$) were applied. TiO_2 and Nylon 12 powders were mixed to modify the surface of Nylon 12 powders with an automatic ceramic mortar. The strong adhesiveness of TiO_2 powders to the surface of Nylon 12 powders was confirmed by an X-ray analysis and a scanning electron microscopic observation. The dispersibility of the particles was tested in water, liquid paraffin and emulsions. TiO_2 powders were dispersed in neither water nor liquid paraffin, but Nylon 12 powders were dispersed well in the both solvents. TiO_2 modified Nylon 12 particles (TiO_2 , 33%) showed the physicochemical properties, especially wettability, of both TiO_2 and Nylon 12 powders, so the modified particles were dispersed well in liquid paraffin but not in water. In O/W type emulsion, only 0.3% TiO_2 powders were aggregated but 1% of the modified particles (0.3% as TiO_2) were dispersed well. On the other hand, in W/O type emulsion larger amount of the modified particles (5%) were dispersed well. It is concluded that the surface modification of Nylon 12 powders is a good method to disperse TiO_2 powders well in emulsions, and especially W/O type emulsion containing the modified particles was suggested to be applicable to sun screen agents because of its good shielding effect from ultra-violet light.

Keywords—titanium dioxide; Nylon 12; titanium modified Nylon 12; dispersibility; emulsion; oil-in-water type; water-in-oil type; sun screen agent; surface modification

二酸化チタンは着色料としての顔料あるいは紫外線遮蔽剤として化粧品に幅広く用いられている。この場合、主として表面無処理の二酸化チタンが用いられるが、これを乳化系中に凝集することなく均一に分散させることは難しい。したがって、二酸化チタンの表面改質が種々試みられている。その方法には、界面活性剤の吸着、コロイド沈積法による微小粉体層の形成、*in situ* 重合法による高分子層の形成、アルコール処理、シリコーン処理などが知られている。^{1,2)} しかしながら、これら処理された二酸化チタンを乳化系に用いても、その表面性質が一義的(親水性あるいは親油性)なため十分な分散性と分散安定性を与えないことが多い。そこで、ある大きさの粒子の表面を利用し、その表面に二酸化チタン粒子を均質に固定化して活用することを考えた。すなわち、本研究では二酸化チタンとナイロン 12 球を乾式混合する方法^{3,4)}を用いて、二酸化チタン壁ナイロン 12 球を作り、分散しにくい二酸化チタンを O/W や W/O 型エマルジョン中に均一に分散させる技法の検討を行った。また、エマルジョンに配合した二酸化チタン及び二酸化チタン壁ナイロン 12 球の紫外線遮蔽効果についても比較検討した。

実 験 の 部

1. 試料 ナイロン 12 球は東レ製の SP-500 (平均粒径 $5 \mu\text{m}$, 比重 1.02, ガラス転移温度 93°C , 融点 167°C)

を、また二酸化チタンは石原産業製の CR-50 (ルチル形, Al 処理, 平均粒径 $0.2\text{--}0.3\ \mu\text{m}$, 比重 4.2) を使用した。その他の試薬, 原料は日本薬局方第 10 局及び日本化粧品原料基準適合の市販品を用いた。

2. 二酸化チタン壁ナイロン 12 球の調製法 二酸化チタン (T) とナイロン 12 球 (N) を重量比で 10/90, 20/80, 33/67 及び 50/50 の割合で変化させ, 総重量を 30 g とし, 自動乳鉢 (Yamato-Nitto, LABOMILL, UT-21, ヤマト科学製) を用い, 室温で 60 分間混合して調製した。得られた二酸化チタン壁ナイロン 12 球は T/N と略す。

3. エマルションの処方と調製法 試験に用いたエマルションの処方を Table I に示す。各エマルションの調製法は以下の通りである。最初に, 処方中の油相成分及び界面活性剤を $70\text{--}80^\circ\text{C}$ で溶解し, T 又は T/N を配合する場合はこの時点で油相に配合する。次に, この油相にあらかじめ 70°C に加温しておいた水相成分及び精製水を徐々に加えながら, スリーワンモーター (Heiden 社製) を用い減圧下で乳化 (200 rpm, 20 分) を行う。その後, 室温まで急冷して O/W 型エマルションを調製した。他方, W/O エマルションの場合は, 上記の減圧乳化後更にホモミキサー (LR-1, みづほ工業製) を用いて乳化 (8000 rpm, 15 分) し, 再び上記スリーワンモーターで乳化して調製した。

TABLE I. Formulae of Model Emulsion

O/W type emulsion		W/O type emulsion	
Liquid paraffin	7	Liquid paraffin	14.0
Isopropyl myristate	2	Squalane	2.0
White petrolatum	10	Microcrystalline wax	5.0
Stearyl alcohol	7	Sorbitan monooleate	3.0
Hexadecyl alcohol	3	Magnesium sulfate	0.5
POE (20) sorbitan monostearate	6	Methyl <i>p</i> -hydroxybenzoate	0.1
Sorbitan monostearate	3	Glycerin	6.0
Glyceryl monostearate	2	Purified water	Total 100.0
Propylene glycol	12		
Purified water	Total 100		

4. 表面改質状態の評価 (1) 電子顕微鏡観察——調製した試料はイオンコーター (1B-3, 日製産業製) を用いて金コーティング後, 走査型電子顕微鏡 (S-450, 日立製) で写真撮影を行った。

(2) X線回折解析——ガイガーフレックス 2027 型 (理学電機製) を用いて測定した。

(3) ゼータ電位の測定——T, N, T/N 及び O/W 型エマルション約 1 mg を精製水 (pH 6.0—6.5) 100 ml に加え, 超音波洗浄器 (BRANSONIC, B-221, ヤマト科学製) 中で約 5 分間分散させたものを測定用試料とした。ゼータ電位はゼータ電位測定装置 (MARK II, LANK BROTHER 社製) を用い, 液温 25°C で測定した。

(4) 水及び流動パラフィン中の T, N 及び T/N の分散性——T, N 又は T/N 約 100 mg を遠沈管にとり, 水又は流動パラフィン 20 ml を加え, 超音波洗浄器 (上記機種) 中で 5 分間分散させた後, 偏光顕微鏡 (ニコン XTP-11, 日本光学製) で観察した。

(5) エマルション中の T, N 及び T/N の分散性——エマルションをガラスプレートに薄く広げ, カバーガラスをかけて偏光顕微鏡 (上記機種) で観察した。

(6) 紫外線防止効果——エマルションを厚さ 0.1 mm の薄型石英セルにはさみ, T/N 等の粒子を配合しないエマルションを対照にして, 分光光度計 (UV 240, 島津製) を用いて 200—400 nm の範囲の吸光度を測定して評価した。

結 果 と 考 察

1. 表面改質状態

(1) 電子顕微鏡観察 T/N (10/90) 及び T/N (33/67) の走査型電子顕微鏡写真を Fig. 1 に示す。T と N の混合比により T の N 表面への付着量は異なるが, いずれも表面に付着固定しており, T/N (33/67) で N の表面を T がほぼ均一に覆っていることが認められる。

(2) X線回折解析 N, T 及び T/N (20/80, 33/67, 50/50) の X線回折パターンを Fig. 2 に示す。T の配合量 (付着量) の増加とともに N 由来の主特長線 $2\theta=21.8^\circ$ のピークが急激に減少し, かわりに T 由来の主特長線

Fig. 1. Scanning Electron Microphotograph of T/N

(A) T/N=10/90 (w/w); (B) T/N=33/67 (w/w). Scale: $\times 2000$.

$2\theta=27.4^\circ$, 36.0° のピークが大きく増加して行くのが確められた。特に, T/N (33/67, 50/50) は, N が 50% 以上含有されているにもかかわらず, N の主特長線 $2\theta=21.8^\circ$ がほとんど消失してしまう。このことから T/N は単に T と N の混合物でなく, N 表面を T がきちんと均一に被覆していることが確認できた。

2. 水及び流動パラフィン中の T, N 及び T/N の分散性

O/W 型及び W/O 型エマルジョンの外相である水及び流動パラフィン中での T, N 及び T/N (33/67) の分散性を調べた。その結果を Fig. 3 に示す。T は水、流動パラフィン中いずれも凝集が認められる。他方, N は両液体中いずれの液中でも分散した。T/N は水中では凝集し、流動パラフィン中では均一に分散した。この T/N 粒子は電子顕微鏡写真や X 線回折解析からは N の表面を T がほぼ全面的に被覆しているように観察されるが、実際は T 粒子間の微小な間隙部分で N の性質が生かされる。すなわち、T/N 粒子は T と N の両者の性質を備えているため、水中では凝集し、流動パラフィン中では均一に分散したものと考えられる。

3. エマルジョン配合後の T/N の表面状態

T/N を含む W/O 型エマルジョン調製中に、T/N の T が N 表面から脱落するかどうかを、調製後の W/O 型

Fig. 2. X-Ray Diffraction Pattern of Various T/N

(a) N; (b) T/N=20/80; (c) T/N=33/67; (d) T/N=50/50; (e) T.

Fig. 3. Dispersibility of T, T/N and N in Water and Liquid Paraffin

Scale: $\times 100$.

(A)

(B)

Fig. 4. Scanning Electron Microphotograph of T/N in W/O Type Emulsion

Scale: (A) $\times 1000$, (B) $\times 4000$.

エマルジョン基剤の一部をクロロホルムで溶解除去した後、電子顕微鏡観察を行い確認した。その結果を Fig. 4 に示す。この写真からも分かるように、ホモキサーを用いて乳化しても、T は N の表面に均質に付着しており、脱落のないことが確認された。

4. O/W 型エマルジョン中での T, T/N の分散性

T 又は T/N (33/67) を O/W 型エマルジョン (粒径 $2-3\ \mu\text{m}$) 中に各々 0.3%, 1.0% 配合し、これら粒子のエマルジョン中での分散性を検討した。その結果を Fig. 5 に示す。このように T は 0.3% とわずかな量でも凝集が認められるが、T/N では凝集が認められなかった。水、流動パラフィンの単純系では T/N (33/67) は水中で凝集したが、外相が水の O/W 型エマルジョン中で凝集しなかったのは、(1) T/N (33/67) の表面の性質として T だけでなく N の寄与が若干あること、(2) 配合量が 1% と少量であること、また、(3) 非イオン界面活性剤の T/N

Fig. 5. Dispersibility of T and T/N in O/W Type Emulsion Observed with Microscope

(A) T, 0.3%; (B) T/N=33/67, 1%. Scale: $\times 100$.

への吸着等の影響などが考えられる。なお、T/N は水相に分配されている。

5. O/W 及び W/O 型エマルジョン中での T/N の分散性

前記の実験において、T/N (33/67) は O/W 型エマルジョン中で 1% 配合ならば凝集せず水相中に分散することが分かった。そこで、更に配合量を増加して 5% にした時の T/N (33/67) の分散性を調べ、W/O 型エマルジョン (粒径 $2-3\mu\text{m}$) と比較した。その結果を Fig. 6 に示す。O/W 型エマルジョンでは凝集が認められたが、W/O 型エマルジョンでは良好な分散性を示した。これは各々のエマルジョンの外相である水及び流動パラフィン中における T/N の分散挙動と同様の結果であり、配合量が 5% と多かったため T/N 粒子は O/W 型エマルジョン中で凝集したと考えられる。

なお、T/N は水相中では凝集しやすいため O/W, W/O 型エマルジョンいずれの場合でも水相中には配合せず、油相に配合して調製した。

Fig. 6. Dispersibility of T/N=33/67 (5.0%) in O/W and W/O Type Emulsions Observed with Microscope

(A) O/W; (B) W/O. Scale: $\times 100$.

6. ゼータ電位

T, N, T/N 単独及びこれらを配合した O/W 型エマルジョンのゼータ電位を測定した。その結果を Table II に示す。N は -54.3 mV であるが、T は $+32.4$ mV なので、T の付着量の増加に伴い、T/N のゼータ電位は負の値で減少し、更に正の値となり T 値に近づいた。この事実より N の表面に T を乾式混合法で付着固定化させることにより、N の表面の電荷状態も変化させられることが分かった。一方、これらの各粒子を O/W 型エマルジョンに配合した場合、T の付着量が増加するに従ってゼータ電位のわずかな低下傾向が認められ、T/N (33/67) を 5.0% 配合することで、T を 1.7% 配合した場合とほぼ同様のエマルジョンのゼータ電位になることが分かる。このことから T/N 等の粒子がエマルジョン粒子のゼータ電位に影響を与えていることが分かった。これは、T や T/N 粒子への界面活性剤の吸着などによるものと考えられる。

TABLE II. Zeta Potentials for Various T/N and O/W Type Emulsion

T/N		O/W emulsion		
	(mV)			(mV)
N	-54.3	O/W emulsion		-47.1
T/N=10/90	-38.4	+N	3.3%	-42.2
T/N=20/80	-21.1	+T/N=10/90	5.0%	-41.9
T/N=33/67	$+31.3$	+T/N=20/80	5.0%	-44.4
T	$+32.4$	+T/N=33/67	5.0%	-35.8
		+T	1.7%	-34.8

7. W/O 型エマルジョンにおける T, T/N 及び紫外線吸収剤の紫外線防止効果

W/O 型エマルジョン中では T/N (33/67) を 5% 配合しても凝集することなく均一に分散するので、サンスクリーン剤としての応用が考えられる。そこで、T 及び紫外線吸収剤である *p*-アミノ安息香酸 (PABA) を配合し、T/N (33/67) 配合エマルジョンと比較した。その結果を Fig. 7 に示す。T/N (33/67) 配合品の紫外線防止効果は T 配合品とほぼ同等の効果が認められた。また、PABA 配合品は 200—310 nm の範囲で吸収が認められたが、T や T/N (33/67) のように 310 nm 以上の長波長領域では防止効果が認められなかった。以上のことから T を N に付着固

定させて W/O 型エマルジョンに配合すれば、紫外線吸収剤よりも広い波長領域で紫外線防止効果があり、かつ分散性も優れ、使用感の良好なサンスクリーン剤に応用可能であることが分かった。

Fig. 7. Ultraviolet Absorption Spectra of T/N, T and *p*-Aminobenzoic Acid (PABA) in W/O Type Emulsion

(a) T/N=33/67, 5.0%; (b) T, 1.7%; (c) PABA, 4.0%.

結 論

乳化系中に T を均一に分散させる方法として N を用いた。すなわち、N と T を乾式混合で付着させて T/N を作り、これを分散させる検討を行った。その結果、T/N は T と N の両方の性質を有し、T/N (33/67) の場合は O/W 型エマルジョンでは 1%, W/O 型エマルジョンでは 5% の配合が可能であった。また、W/O 型エマルジョンの場合は紫外線吸収剤配合品よりも優れた紫外線防止効果を示し、分散性や使用感が良好なことからサンスクリーン剤へ応用できることが分かった。

謝辞 試料を提供して下さった株式会社東レ、石原産業株式会社に感謝します。

引 用 文 献

- 1) 小石真純, 角田光雄, “粉体の表面化学,” 8 刷日刊工業新聞社, 東京, 1985, p. 147.
- 2) 本田宏隆, 鈴木富美江, 石坂隆史, 松野昂土, 青谷征二, 小石真純, 材料技術, **3**, 187 (1985).
- 3) 小石真純, 日本ゴム協会誌, **56**, 466 (1983).
- 4) H. Toida, T. Ishizaka, M. Koishi, *Cosmetics Toiletries*, **94**, 33 (1979).