

# 高い近赤外遮蔽特性を有する化粧品用酸化亜鉛顔料の開発

良知 健、小野 洋介(機械・材料技術部ナノ材料グループ)

廣芝 伸哉(大阪工業大学)

## 1. はじめに

太陽光に含まれる紫外線が肌の炎症や黒化をもたらすことは一般によく知られている。また紫外線を繰り返し浴びることにより、シワやシミといった肌の光老化が生じたり、将来的に皮膚がんにつながることもある。このような作用を持つ紫外線から肌を守るため、紫外線を遮蔽する機能を持つ紫外線防止化粧品が販売されている。さらに近年は紫外線だけでなく、肌のより深層まで到達する近赤外線も光老化の原因となることが指摘されるようになり、近赤外線遮蔽性を付与した紫外線防止化粧品も見られるようになってきた<sup>1)</sup>。

そこで本研究では、化粧品への適用が可能で市販品よりも高い近赤外遮蔽性を示す酸化亜鉛顔料の開発を目指した。液相合成法により酸化亜鉛粒子を作製し、作製条件が粒子の形状・粒径に与える影響を評価した。

## 2. 実験方法

### 2.1 酸化亜鉛粒子形状の pH 依存性

酸化亜鉛粒子の形状に与える pH の影響について調べた。硝酸亜鉛六水和物水溶液 (50 ml, 0.1 M) と水酸化ナトリウム水溶液 (45 ml, 0.2 M) の混合液に、さらに水酸化ナトリウム水溶液 (1.5 M) を加え、pH が 10、11、12 となるように調整した<sup>2-5)</sup>。室温で 6 時間静置した後、沈殿物を乾燥させて酸化亜鉛粒子を得た。

### 2.2 酸化亜鉛粒子径の反応時間依存性

酸化亜鉛粒子の大きさに与える反応時間の影響について調べた。前節と同様の条件で pH12 に調整し、反応時間

3、60、120、240 min で水溶液の一部を取り出した。取り出した液を遠心分離機にかけ、沈殿物を乾燥させて酸化亜鉛粒子を得た。

### 2.3 酸化亜鉛粒子形状の作製原料依存性

サブミクロン径の酸化亜鉛粒子を作製する目的で水溶液濃度を低下させるとともに、作製原料を変化させることによる粒子形状への影響について調べた。強酸の硝酸亜鉛六水和物もしくは弱酸の酢酸亜鉛二水和物水溶液に、強塩基の水酸化ナトリウムもしくは弱塩基のヘキサメチレンテトラミン水溶液を加えた。各水溶液はすべて 50 ml 0.01M とし、80-90 °C で 4 時間反応させた後、沈殿物を乾燥させて酸化亜鉛粒子を得た。

## 3. 結果及び考察

pH10-12 における酸化亜鉛粒子の SEM 像を図 1 に示す。pH10、11 では突起の大きい形状をしているが、pH12 では球状に近い形をしていることがわかる。そのため、形状からは pH12 で得られた粒子が肌への刺激が比較的小さいと期待される。また、粒子による光の遮蔽メカニズムには吸収と散乱が考えられるが、近赤外領域ではそのうち散乱が支配的となる。Mie 散乱の理論から、球状粒子による光の散乱効率因子  $K(\rho)$  は近似的に次のように表される<sup>6)</sup>。

$$K(\rho) = 2 - \frac{4}{\rho} \sin \rho + \frac{4}{\rho^2} (1 - \cos \rho)$$

ここで  $\rho = 4\pi a(n-1)/\lambda$  であり、 $a$  は球状粒子の半径、 $n$  は粒子の内外での屈折率比、 $\lambda$  は光の波長である。この式から、近赤外線 (900-1800 nm) の散乱効率が高くなる理想的な

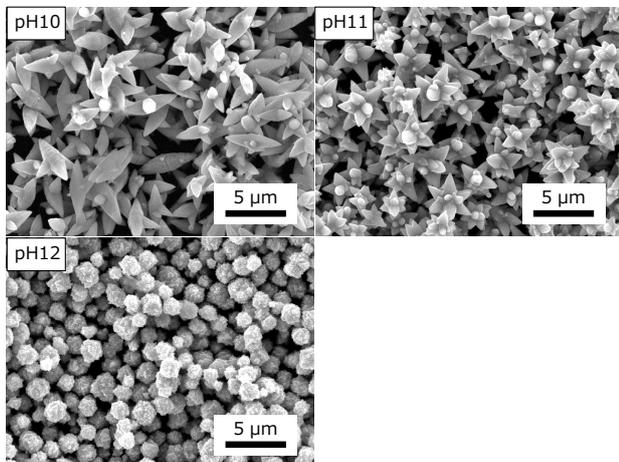


図 1 pH の異なる水溶液中で合成した酸化亜鉛粒子の SEM 像

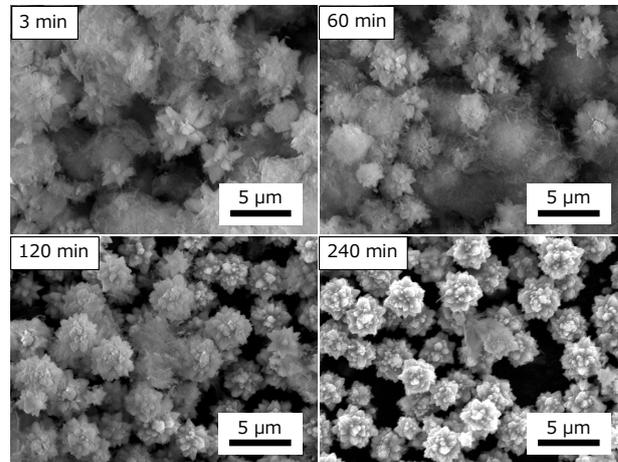


図 2 異なる反応時間で作製した酸化亜鉛粒子の SEM 像

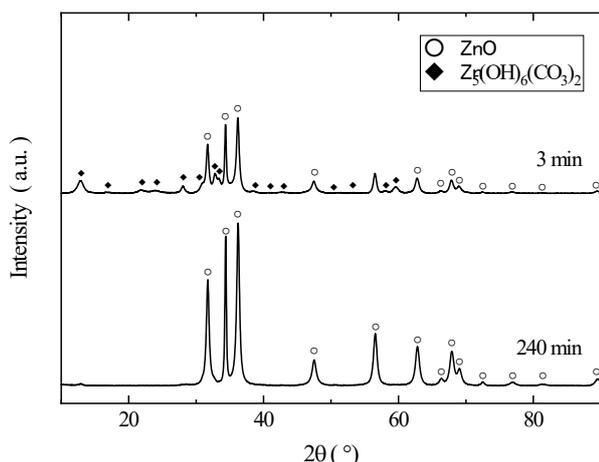


図3 反応時間 3 min、240 min 試料の X 線回折パターン

粒径は 100 - 300 nm である<sup>7)</sup>。これに対し、得られた粒子の粒径はいずれも数 μm であり、最も粒径が小さい pH12 でも 1.5 μm 程度であった。そこで次に反応時間を短くすることにより、サブミクロン径の酸化亜鉛粒子の作製を試みた。

pH12 の条件下で反応時間を 3、60、120、240 min と変化させて得られた粒子の SEM 像を図 2 に示す。いずれの反応時間でも針状の酸化亜鉛種結晶が絡み合った綿あめ状の粒子と酸化亜鉛が凝集した粒径数 μm のマイクロ粒子が見られる。反応時間 3 min では綿あめ状粒子が多くみられるが、反応時間とともに徐々にマイクロ粒子の割合が増加し、240min ではマイクロ粒子が支配的になる。綿あめ状粒子とマイクロ粒子の結晶相について確認するため、これらの試料の X 線回折パターンを測定した(図 3)。3min では炭酸水酸化亜鉛と酸化亜鉛の結晶相が見られるのに対し、240 min ではほぼ酸化亜鉛の結晶相であった。したがって綿あめ状粒子が炭酸水酸化亜鉛、マイクロ粒子が酸化亜鉛と推察される。また、以上から単に反応時間を短くしただけではサブミクロンの酸化亜鉛粒子を得ることは困難であることがわかる。そこで、今度は原料濃度を低くするとともに、原料の種類およびその組み合わせを変えることで、粒径の小さな酸化亜鉛粒子を得ることを試みた。

異なる原料から作製した酸化亜鉛粒子の SEM 像を図 4 に示す。これまでと同じ硝酸亜鉛と水酸化ナトリウムの組み合わせでは、粒径約 300 nm の球状粒子が得られた (a)。酢酸亜鉛に水酸化ナトリウムを加えた場合も球状に近い粒子であり、粒径は約 800 nm であった (b)。これらに対し、硝酸亜鉛とヘキサメチレンテトラミンでは針状の粒子 (c)、酢酸亜鉛とヘキサメチレンテトラミンでは六角柱状

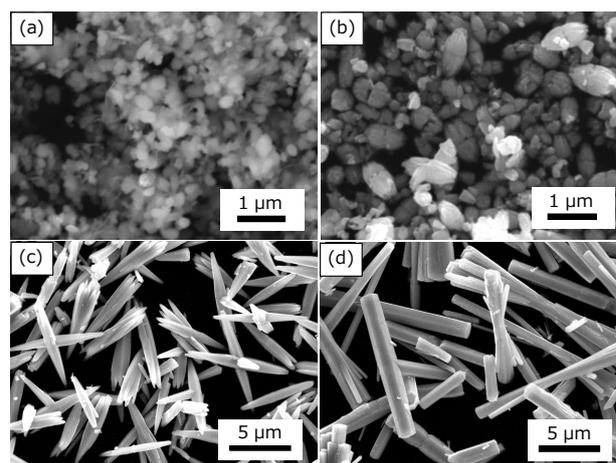


図4 異なる原料から作製した酸化亜鉛粒子の SEM 像

(a) 硝酸亜鉛+水酸化ナトリウム、(b) 酢酸亜鉛+水酸化ナトリウム、(c) 硝酸亜鉛+ヘキサメチレンテトラミン、(d) 酢酸亜鉛+ヘキサメチレンテトラミン)

の粒子 (d) が得られた。そのため、今回作製した粒子では形状および粒径から (a)、(b) が高い近赤外遮蔽特性を示す化粧品用顔料として期待される。今後はこれらの粒子について近赤外遮蔽特性を評価するとともに、粒子コーティングによる生体適合性の付与についても検討する。

#### 4. まとめ

市販品よりも高い近赤外遮蔽性を示す酸化亜鉛顔料の開発を目指し、液相合成法により酸化亜鉛粒子を作製した。pH や反応時間、作製原料が粒子の形状および粒径へ与える影響を評価し、それらを制御することでサブミクロン径の球状粒子を得た。今後は近赤外遮蔽特性の評価を行うとともに、粒子コーティングによる生体適合性の付与についても検討する。

#### 【参考文献】

1. [https://www.sunstar.com/wp-content/uploads/2018/02/180214\\_2.pdf](https://www.sunstar.com/wp-content/uploads/2018/02/180214_2.pdf), サンスター株式会社他 (2018).
2. N. Uekawa et al., Phys. Chem Chem. Phys., **6**, 442 (2004).
3. N. Uekawa et al., Matter. Lett., **64**, 1729 (2007).
4. H Quang et al., J. Phys. D: Appl. Phys., **44**, 125104 (2011).
5. J. Zhang et al., Chem. Mater., **14**, 4172 (2002).
6. H. C. van de Hulst, Light scattering by small particles, John Wiley & Sons, Inc. (1957).
7. Y. Tabata et al., Trans. Mat. Res. Soc. Japan, **39**, 313 (2014).