

技術解説

# 粉体表面の機能性ナノコーティングとその応用

Functional Nano-coating of Particle Surface and its Application

福井 寛  
Fukui Hiroshi

粉体粒子の機能性ナノコーティングは二つのステップから構成されている。最初のステップはテトラメチルシクロテトラシロキサン (H-4) の化学気相蒸着法によるポリメチルシロキサン膜の形成で、2番目のステップは表面に形成されたポリメチルシロキサン膜に存在するSi-H基への不飽和化合物の付加である。このように機能性ナノコーティングされた粒子の応用についても述べる。

Functional nano-coating of powder particles is made by two processes. The first process is the formation of Polymethylsiloxane network film on particles by chemical vapor deposition using Tetramethylcyclotetrasiloxane (H-4). The second process is the addition of unsaturated compounds to Si-H groups of the polymethylsiloxane film on the particle surface. The applications of the particles with functional nano-coating are also described.

**キーワード：機能性ナノコーティング, 化学気相蒸着法, ポリメチルシロキサン, 粉体, 不活性**

## 1 はじめに

化粧品の分野では従来から粉体は主に顔料として使用されているが、粉体に触媒活性があると共存する香料の分解や油脂の酸化などが起こりやすく、製品の劣化に結び付く場合がある。一方、粉体の機能化はますます重要性を帯びており、新しい機能性粉体の開発は必須である。この両者を考えると、化粧品の分野での粉体の表面修飾は、①粉体の触媒活性を封鎖し、②望みの機能性を付与するという二つのことを満足していなければならない。

機能性ナノコーティングは粉体に化学気相蒸着法を用いて環状シロキサンによるポリメチルシロ

キサンコーティングを行い<sup>1)</sup>表面の触媒活性を封鎖した後、さらに残存するSi-H基に不飽和化合物を付加させる。この概念図を図1に示すが、この2ステップで望みの機能性粉体を得ることができる。なお、ポリメチルシロキサンの膜厚が1nm以下であることからナノコーティングと呼んでいる。

## 2 環状シロキサンによるナノコーティング

この方法に用いるテトラメチルシクロテトラシロキサン (H-4) はSi-Hを有する環状シロキサンであり、粉体表面でSi-H同士が架橋すると網目状ポリメチルシロキサンが生成する。このH-4は沸点が136℃と比較的低く、潜熱も小さいため化学気相蒸着に適している。H-4を気相接触させた時の各粉体の重量増加の経時変化を見ると、経時で重量増加し続ける粉体(タイプII)と、ある時点で重量増加が停止する粉体(タイプI)があることが分かった。タイプIは処理後も乾燥状態で凝集がなく、著しい疎水性を示した。一方、タイプIIは粉体の上部に油状物が蓄積する。そのクロロホルム抽出物を赤外吸収スペクトルやゲル濾過クロマトグラフィーで測定した結果、抽出物は分子量10万程度のポリメチルシロキサンであった。一方、タイプIでは同様の抽出でポリメ

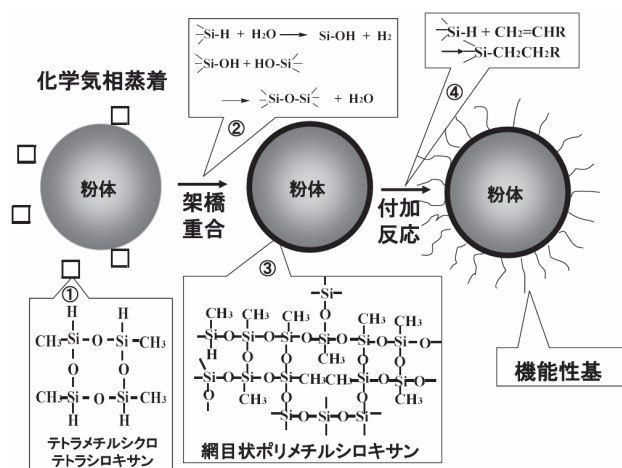


図1 機能性ナノコーティングの概念図

チルシロキサンは抽出されない。

直鎖状のポリメチルシロキサンは熱によってシロキサン転移が生じ、低分子量の環状シロキサンに分解することが知られている。従って、熱分解ガスクロマトグラフィーで生成物を検出することによって、表面のポリマーの構造を推定することができる。タイプIIのポリメチルシロキサン被覆粉体は熱分解でトリメチルシクロトリシロキサン、テトラメチルシクロテトラシロキサン、ペンタメチルシクロペンタシロキサン等の環状シロキサンが生成し、表面には分子量約10万の大環状のポリメチルシロキサンが形成されていると思われる。

一方、タイプIでは環状シロキサンは生成せずメタンのみが生成したが、これは図2に示すようにSi-H同士が架橋して網目状のポリマーを形成しており、その立体障害から熱分解によっても環状シロキサンが生成できなかったものと思われる。

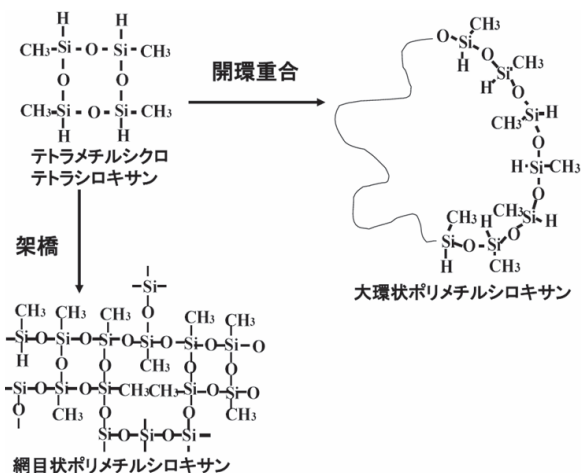


図2 H-4の重合機構

タイプIに属するポリメチルシロキサン被覆金属酸化物の被覆量と比表面積から計算した膜の平均的な厚みは0.5から0.8nmと非常に薄い膜であった。また、 $[\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}]$ の占有断面積を $0.13\text{nm}^2$ として、単分子吸着した時のポリメチルシロキサン量を求めると、 $0.76\text{mg}/\text{m}^2$ であり、金属酸化物表面はほぼ単分子層のポリメチルシロキサンで覆われていた。これ以外にポリメチルシロキサン膜の厚みは細孔分布からも推定できる。全多孔性シリカの表面処理前後の細孔分布を測定したところ、細孔に対してその孔を埋めるこ

となく均一に0.44nmのポリメチルシロキサン膜で被覆されていることが分かった。

このポリメチルシロキサンの架橋率は赤外吸収スペクトルからも算出できる。すなわち、未架橋のSi-CH<sub>3</sub>の対称変角振動の吸収は $1,261\text{cm}^{-1}$ に認められるが、架橋した後には $1,271\text{cm}^{-1}$ にシフトするため、その割合から算出できる。多くの金属酸化物の架橋率は50%以上であり、網目の発達したポリメチルシロキサンであることが分かった。ポリメチルシロキサン被覆二酸化チタンの<sup>29</sup>Siの核磁気共鳴スペクトルを図3に示す。Si-Hおよび架橋した-O-Si-O-に起因するケミカルシフト以外にSi-OHに起因するピークが認められた。Si-Hは触媒によって容易に加水分解し、水素発生を伴ってSi-OHを形成し、さらに二つのSi-OHが図3の式のように架橋すると考えられており、このSi-OHが測定されたものと思われる。

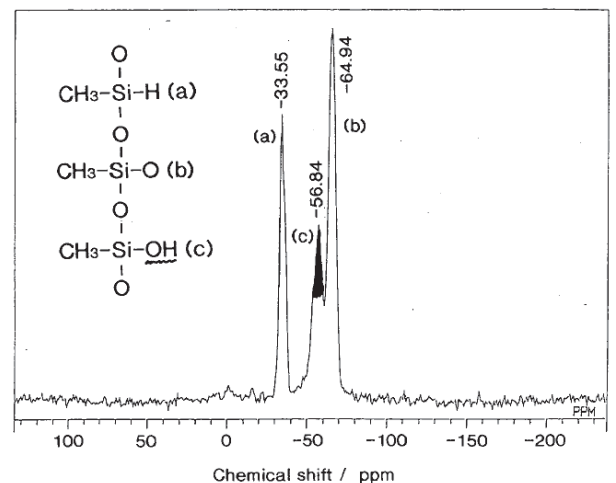


図3 ポリメチルシロキサン被覆二酸化チタンの<sup>29</sup>Si-NMR CP/MASスペクトル

## 3 ポリメチルシロキサン被覆粉体の性質

### 3.1 疎水性

ポリメチルシロキサン被覆粉体を固めて上から水を接触させた時の水の接触角は120度以上で撥水性が高かった。

### 3.2 触媒活性封鎖

ポリメチルシロキサン被覆金属酸化物の*t*-ブチルアルコールの脱水反応活性測定から、いずれの金属酸化物においてもポリメチルシロキサン被覆によって見掛けの反応速度定数*k'*が未処理の0.1以下となり、90%以上の表面がポリメチルシロキサンによって被覆された。香料成分・リナロールの分解も抑えられ、匂安定性が向上することが分かった。

### 3.3 酸化および結晶転移抑制

ポリメチルシロキサン被覆黒色酸化鉄は未処理では赤化する200℃付近の条件でも黒色が保たれるばかりではなく、500℃付近での結晶転移も抑制された。二酸化チタンについてもポリメチルシロキサン膜は熱による結晶転移を抑制した。

## 4 機能性基の付加

Si-Hを有するシランの不飽和化合物への付加反応は広い応用が拓かれているが、この反応を利用すると粉体表面のポリメチルシロキサン薄膜に図4のように様々な機能性基を導入することができる<sup>2)</sup>。

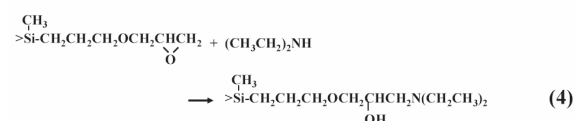
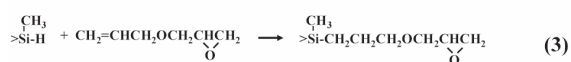
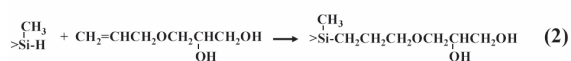


図4 Si-H基への付加反応の例

#### 4.1 アルキル基の付加

図4(1)に示す反応でアルキル基を導入できる。テトラデセンを付加し赤外吸収スペクトルを測定すると、付加前では2,170cm<sup>-1</sup>にSi-Hの吸収が観測されるが、付加によってその吸収が消失し、その代わりに2,800～3,000cm<sup>-1</sup>に新たなCH伸縮振動が現われる。この吸収はアルキル基に起因するもので、Si-HがSi-C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>に変化したことを示している。また、TG-DTAを測定した結果、付加後には230℃付近に発熱を

伴う重量減少が認められた。テトラデセンが単に共存しているのならば蒸発による吸熱が観測されるが、発熱を伴ったことから、化学結合をしていることは明らかである。<sup>13</sup>Cの固体核磁気共鳴スペクトルにおいてもテトラデシル基に起因するアルキル基の炭素のシグナルが新たに観察され、アルキル付加が確認できた。

こうしてできたアルキル基付加粉体は界面活性剤の添加なしでも非極性油に良好に分散した。

#### 4.2 水酸基の付加

図4(2)の反応によって水酸基を導入することができる。水酸基付加二酸化チタンは一見未処理と同様の性質を示すが、ビタミンEなどの薬剤と共存しても、それらの吸着による褐変や分解を起こさなかった。

#### 4.3 イオン交換基の付加

図4(3)、(4)のようにSi-H基にアリルグリシジルエーテルを付加し、ジエチルアミンを反応させてジエチルアミノ基の導入ができる。また、クロロメチルスチレンを付加し、第三級アミンを反応させて第四級アンモニウム塩修飾粉体を調製できる。第四級アンモニウム塩修飾粉体は、微生物の細胞膜との相互作用が強いため、殺菌効果はあるが、第四級アンモニウム塩が粉体に固定化されているため経皮吸収されることはない。特にアルキルアンモニウム塩の菌に対する作用は黄色ブドウ状球菌やアクネ菌のようなグラム陽性菌に作用し、フリーと同じくアルキル基の長さがC<sub>14</sub>、C<sub>16</sub>の時最も効果が表われた。

## 5 機能性ナノコーティングの応用

粉体にポリメチルシロキサン薄膜を形成し、このポリメチルシロキサン薄膜のSi-H基に不飽和化合物を付加して、図5のように非常に多くの機能性粉体を得ることができる。

#### 5.1 化粧品への応用

メイクアップ化粧品における粉体の問題点は上述したように、①粉体の触媒活性、②粉体によっ

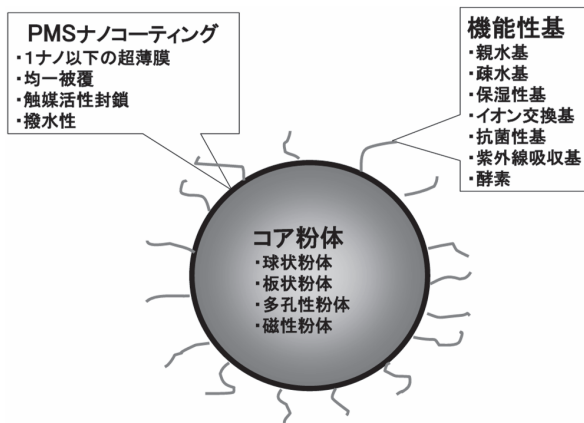


図5 粉体と機能性基との組み合わせ

て分散性が異なる等であったが、機能性ナノコーティングによってこの2点は解決された。

アルキル基付加粉体を用いると油を配合せずにファンデーションを作ることができる。オイルフリー・ファンデーションと呼ばれるこの製品は、油が含まれていないため皮脂の分泌量の多い若年層に好まれている。口紅の系にアルキル基付加粉体を配合すると界面活性剤なしで粉体が分散するため、彩度の高い鮮やかな色調を有する艶のある口紅が得られる。乳化系にアルキル基付加粉体を配合すると油相の方に良好に分散し、これを利用してスポンジで取ると乳液に早変わりするという固形エマルジョンパクトが開発されている。このファンデーションは持ち運びが便利で使用感が良いばかりではなく、皮膚に塗布した後は水を弾く作用が強いため、汗や水に強く化粧崩れしにくいという特長を持っている。

水酸基付加粉体は、親水基を有する機能性基が外側にあり、内側には疎水性のメチル基を有しているため、水を含むスポンジで取り易く、肌に塗布した後は化粧持ちが良いという特長を持っている。特にグリセリン残基を付加した粉体は分散性以外に皮膚改善効果も認められた。

## 5.2 高速液体クロマト用カラム充填剤への応用

機能性ナノコーティングを用いて調製したポリマーコート型充填剤は従来の化学結合型と異なりポリメチルシロキサン薄膜で球状の全多孔性シリ

カゲルを均一コーティングした後に、1-オクタデセンを付加して得られる。本方法によって多孔性粉体の細孔内面の均一なコーティングおよび機能性基の均一導入が可能である。また、この他に機能性基を選択することによって、C<sub>8</sub>、フェニル、CN、NH<sub>2</sub>および強カチオン交換型充填剤が開発されている。このタイプの充填剤はシャープなピーク形状と耐久性が優れているという特長がある。後から植え付けるといった特長は疎水性基と親水性基を有したミックスドファンクショナル充填剤にも応用され、前処理操作（除蛋白、抽出等）なしで生体試料（血清や血しょう）を直接注入しても生体試料中の薬物を分離定量することができる。

## 6 おわりに

主に化粧品分野で利用されている機能性ナノコーティングについて述べた。あるがままの表面では触媒活性が色々と「悪さ」をするが、これを一度不活性にした後に機能性を付与する調製方法は様々な分野で応用可能と思われる。

### <引用文献>

- 1) H. Fukui, T. Ogawa, M. Nakano, M. Yamaguchi and Y. Kanda: "Formation of Polymethylsiloxane Network on Metal Oxides by Chemical Vapor Deposition of 1, 3,5,7-Tetramethylcyclotetrasiloxane.", *Controlled Interphases in Composite Materials*, H. Ishida, ed., Elsevier Science Publishing Co. Inc., p.469, New York, 1990.
- 2) 日本特許登録第1635593号

福井 寛 (ふくい ひろし)  
技術士 (化学部門)

福井技術士事務所 代表  
客員教授：東北大学、東京理科大学、大同大学  
工学博士 (名古屋大学)  
日本化学会フェロー  
e-mail : fukudont0221@jupiter.ocn.ne.jp

