化粧品素材としての合成スメクタイトの高機能化

東北大学　多元物質科学研究所
白　井　誠　之

Micro-mesoporous smectite-type materials containing magnesium cations in octahedral sheets were prepared from water glass and magnesium chloride by a hydrothermal treatment and calcination at 873 K without template materials. The pore structure (surface area, pore volume and pore diameter) can be controlled by the hydrothermal conditions (temperature, time and pH). The pore structure was also changed by additives. The mesopore size of smectite-type materials is enlarged by adding dialkyldimethyl ammonium chloride after the hydrothermal synthesis.

1．緒　言

スメクタイトは４面体構造をもつ４価のシリコンイオンからなる層（４面体層）と８面体構造をもつ２価と３価のカチオンからなる層（８面体層）が，４面体層－８面体層－４面体層という３層を基本結晶構造とする板状鉱物の総称である。スメクタイト層間にはイオン吸着サイトが存在し，種々の化合物を電気的に吸着する特長をもつ。またスメクタイト層間には水が入り込み，自分の体積の十数倍に膨れあがる特長（膨潤性）を持つ。

スメクタイトは工業的に多岐に用いられている。化粧品関係として,板状構造とイオン交換能を利用した洗浄剤(石鹸，練り歯磨き，シャンプー，シェービングクリーム等)，膨潤作用とイオン交換能を利用した保湿剤（泥パック，ボディクレイ，ローション，スキンクリーム等）に使われている。

天然の岩石であるベントナイトにはスメクタイト系鉱物の一種であるモンモリロナイトを主成分としている。しかしながらベントナイトには石英，カルサイト，石膏，有機腐植などの不純物を含む。このため化粧品としての天然のベントナイトを直接用いることはできず，天然物を生成して用いたり，合成のスメクタイトを用いたりなどしている。

合成スメクタイトは水ガラスと種々の金属塩化物を前駆体として水熱法により合成できる[1－15]。水熱法で合成したスメクタイトは出発原料を変えることで化学組成を大きく変えることができる。また出発原料を有さないことからも化粧品として使用するのに優れている。

合成のスメクタイトのイオン交換能，膨潤性，結晶サイズはその合成条件（沈殿 pH，成 pH，合成温度，金属塩化物カチオン種とその量）と深く関わっている，合成条件のパラメータが多いため，現在のところ，スメクタイトの合成条件と機能との関係が十分に理解されるにはいたっていないのが現状である。本研究では合成条件と物性との関係を明らかにし，化粧品としての付加価値の高いスメクタイトを開発することを目的としている。

The enhancement of the cosmetic functions of trioctahedral magnesium-smectite materials

Masayuki Shirai

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

2．実　験

2．1．スメクタイトの調製

本研究ではマグネシウムカチオンを八面体層内に含むスメクタイトを水熱法により合成した。

水ガラス（日本化学工業３号，SiO^2　29.04％，Na^2O 9.4％）を蒸留水に溶かし，25％アンモニア水を加えた（A液）。塩化マグネシウム（和光純薬）を蒸留水に溶かした（B液）。A液にB液を５分ほどかけて滴下し，沈殿物を得た。このときシリコン原子とマグネシウム原子の比は８：６とした。沈殿物を濾過し蒸留水で洗浄した。得られた沈殿物に蒸留水を加え，25％アンモニア水と蒸留水を加えた（このスラリーをスラリーＣとする）。スラリーＣの pH を合成 pH とする。スラリーＣをオートクレーブ（内容積 100mL）で，窒素雰囲気下，水熱処理（473 ～ 523K）した。水熱処理により得られた前駆体を濾過し，蒸留水で洗浄し，重量 変化が無くなるまで乾燥し，873K で２時間焼成した（以後この試料を MST（Mg）と名付ける）。

調製の際ジアルキルジメチルアンモニウムクロライド（C18d）を添加する試料も調製した。添加は以下の二通り行った。一つはアルキルアンモニウムクロライドを水熱合成時にスラリー内に添加する方法である。スラリーＣに C18d を添加し水熱合成後，十分に濾過し，357K で重量変化がなくなるまで乾燥した。C18d を除くために 873 K で２時間焼成した（これにより得られた試料を以後 MST（Mg+C18d）とする）。もう一つの方法は，水熱合成後にスラリーにアルキルアンモニウムクロライドを添加する方法である。スラリーＣを水熱処理後，そのスラリーへの

アルキルアンモニウムクロライドを添加し撹拌後，濾過し十分に洗浄し，重量変化がなくなるまで乾燥した。その後C18d を除くために 873 K で 2 時間焼成した（これにより得られた試料を以後 MST（Mg）+C18d とする）。上記のどちらの方法もアルキルアンモニウムクロライド添加量はシリコン原子と C18d 分子の比が 8：0.7 とした。

2．2．スメクタイトのキャラクタリゼーション

調製した試料の構造はＸ線回折法（Shimazu XD-D1）により調べた。細孔構造（表面積，細孔容積，細孔径）は窒素吸着法（ユアサアイオニクス，Autosorb 1）で調べた。試料のイオン交換サイトはメチレンブルー吸着法により行った。

3．結　果

523K, 4h で水熱合成した調製した試料の XRD パターンを示す（図１）。19.7，35.2，60.6°付近にスメクタイト構造の（02, 11），（13, 20），（06, 33）に由来するピークが８°付近に（001），28°付近に（003）に帰属されるピークが観測された。このスメクタイト構造に起因する XRD パターンは合成温度，アルキルアンモニウムクロライドの添加の有無に関わらず観測された。本研究で調製した試料は全てスメクタイト構造をもつことが分かる。

調製した試料の比表面積，細孔容積を表１に，脱離等温線，細孔径分布を図２に示す。調製した試料では高温でも安定な高表面積，大細孔容量の多孔体となった。細孔径が調製条件により大きく変化した。MST（Mg）では 20 Å以下のマイクロ細孔と約 40 Å のメソ細孔を持つマイクロ－メソ多孔体となっていることが分かった。523K, 4h で合成した MST（Mg）にアルキルアンモニウム塩を添加した MST（Mg）+C18d では MST（Mg）に比較して，比表面積，細孔容積が共に増大した。細孔径分布も大きく変化した。マイクロ細孔は消失し 20 ～ 80°のメソ細孔を持つ多孔体ができた。合成の際にスラリー C にアルキルアンモニウムクロライドを添加した MST（Mg+C18d）では MST（Mg）に比較して，比表面積はそれほど増加せず，細孔容積は増大した。細孔径分布も大きく変化した。マイクロ細孔は消失し，20 ～ 100°のメソ細孔をもつ多孔体となった。

水熱温度が高く，水熱時間が長い試料ほどメチレンブルー吸着量が増加し，イオン交換容量が増加した。

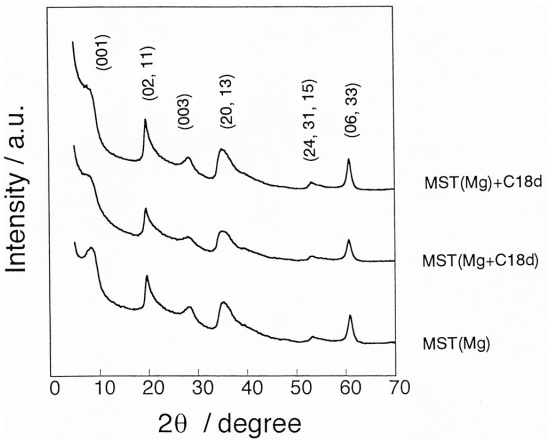

図１　合成スメクタイトの XRD パターン（水熱合成温度 523K）

4．考　察

水熱合成時に生成するシリケート結晶子が縮合する時にその隙間に細孔が形成されるものと考えられる。合成後スラリー中にあるスメクタイトのシリケート片は，乾燥，焼成により脱水縮合する。調製した試料は 873 K 焼成後でも高表面積，高細孔容積を示すこと，XRD パターンでは 001 面はそれほど発達していないことから，basal 面が積み重なっているのではなく比較的ランダムに集合し，シリーケート片の重なりの隙間に細孔ができると考えられる。

またシリケート片の大きさは水熱合成条件に依存するものと考えられる。合成温度が高いほど，合成時間が長いほど大きなシリケート片の生成する割合が大きくなると考えられること，473 K, 2 h 調製の試料の方が 573 K, 4 h 合成に比較して，マイクロ細孔が多いことは，比較的小さなシリケート片同士の隙間にマイクロ細孔ができるものと考えられる。また，生成する細孔はシリケート片の隙間に形成するために周期性はなく，細孔に由来するピークは XRD では観測されなかった。

MST（Mg）+C18d は MST（Mg）と水熱処理条件が同じなので，焼成前の個々のシリケート片の大きさはより MST(Mg) と同じと考えられる。均一な細孔構造を有する MCM-41[16] や FSM-16[17] では合成時に存在するアルキル

表１　合成スメクタイトの合成条件と比表 積，細孔容積

試　料	合成温度/K	合成時間/K	合成pH	比表面積/ $m^2 g^{-1}$	細孔容積/ $cc\ g^{-1}$
MST (Mg)	473	2	9.92	575	0.47
MST (Mg)	523	4	10.0	401	0.39
HTT (Mg+S)	473	2	8.47	718	1.26
HTT (Mg+S)	523	4	8.64	414	0.88
MST (Mg)+C18d	473	2	9.92	741	1.04
MST (Mg)+C18d	523	4	10.0	516	0.94

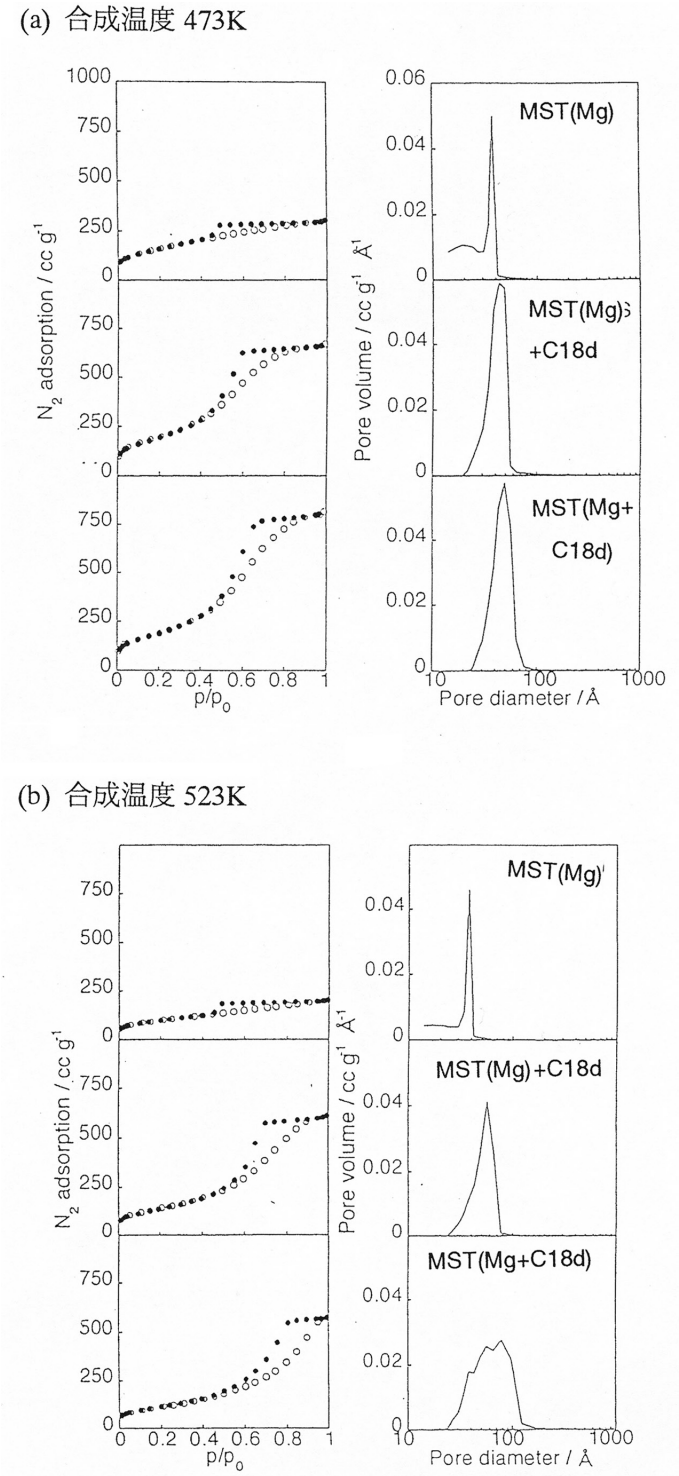

図２　合成スメクタイトの窒素吸着等温線と細孔径分布

アンモニウムクロライドのミセルの大きさによりメソ細孔のサイズが変化することが報告されている。本研究で調製した合成スメクタイト試料ではアルキルアンモニウムクロライドを使用しなくてもメソ細孔が形成されたこと，アルキルアンモニウムクロライドの添加順序により細孔径が制御できることから細孔はアンモニウム塩のミセルを鋳型として形成されたものではない。ジメチルジステアリルアンモニウムクロライド分子はアンモニア分子よりもかさ高く，乾燥時のシリケート片の分散状態は両系で異なっていると考えられる。アルキルアンモニウムクロライドよりも大きなメソ細孔が形成されることを考慮すると，シリケート片が大きさのかさ高さにより，シリケート片の配向状態がよりランダムになると考えられる。873K で焼成した際には，乾燥時のシリケート片のランダムな配向状態が維持されてシリケート片の配向が変わり，より高いピラーとして働くため,隙間が大きくなりメソ細孔ができたものと考えられる。

MST（Mg+C18d）では MST（Mg）+C18d よりも大きなメソ細孔が形成されたこと，水熱合成中にアルキルアンモニウムクロライドが添加されると個々のシリケート片のまわりにアルキルアンモニウム塩が吸着することでシリケートの分散性が良くなり，水熱処理でできるシリケート片の大きさが MST（Mg）や MST（Mg）+C18d よりも大きくなること，また乾燥焼成の際にもアンモニウムクロライドは共存するために，大きなシリケート片がランダムに配向し，ピラーとして働くシリケート片のサイズも大きくなり，より大きなメソ細孔が形成するものと考えられる。

本粘土の研究では水熱温度，時間，ジステアリルアンモニウムクロライドの添加およびその順序により合成スメクタイトの細孔構造が制御できることが分かった。これらの調製パラメータがスメクタイトの膨潤性に与える効果について今後調べる予定である。

（参考文献）

1）Arai M., Guo S., Shirai M., 他 2 名 , The Catalytic Activity of Platinum-Loaded Porous Smectite-like Clay Minerals Containing Different Divalent Cations for Butane Hydrogenolysis and Ethylene Hydrogenation", Journal of Catalysis, 161, 704-712, 1996.

2）Shirai M., Suzuki N., Nishiyama N., 他 2 名 , Size-selective Hydrogenation of NBR Polymers Catalyzed by Pore-size Controlled Smectites Loaded with Palladium, Applied Catalysis A: General, 177, 219-225, 1999.

3）Shirai M., Torii K., and M.Arai, XAFS Study on Metal Particle Formation in Noble Metal Cation Loaded Synthesized Smectite Containing Several Divalent Cations during Hydrogen Reduction, Japanese Journal of Applied Physics, 38, 69-72 1999.

4）Shirai M., Aoki K., Torii K., 他 1 名 , Acidity and 1-Butene Isomerization of Synthesized Smectite-type Catalysts Containing Different Divalent Cations, Catalysis A: General, 187, 141-146, 1999.

5）荒井正彦 , 白井誠之 , 合成スメクタイト系メソポア多孔体の触媒への応用 , 表 , 37, 223-231, 1999.

6）鳥居一雄，白井誠之，荒井正彦，スメクタイト系メソポア多孔体の合成と機能，Materials Integration, 13, 57-61, 2000.
7）Shirai M., Aoki K., Miura T. 他 2 名，Control of Pore Structure of Trioctahedral Magnesium- Smectite Materials, Chemistry Letters, 36-37, 2000.
8）Shirai M., Aoki K., Minato Y., 他 2 名，Porous Smectite-type Materials Containing Catalytically Active Divalent Cations in Octahedral Sheets, Studies in Surface Science and Catalysis, 129, 435-442, 2000.
9）Shirai M., Torii K., and Arai M., Hydrogenation of Acrylonitrile-Butadiene Rubbers with Palladium Loaded Mesopore-size Controlled Clay Materials, Studies in Surface Science and Catalysis, 130, 2105-2110, 2000.
10）Shirai M., Torii K., Arai M., Synthesis and Size-selective Application of Palladium Metal Particles Intercalated in Mesopore-size Controlled Smectite, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 341, 321-326, 2000.
11）Shirai M., Aoki K., Guo S., 他 2 名，Preparation and CO Hydrogenation Activities of Smectite-type Catalysts Containing Cobalt Divalent Cations in Octahedral Sheets, Studies in Surface Science and Catalysis, 132，789-792, 2001.
12）Shirai M., Aoki K., Torii K., 他 1 名，In situ EXAFS Study on the Formation of Smectite-type Clays Containing Cobalt Cations in Lattice, Journal of Synchrotron Radiation, 8, 743-745, 2001.
13）Aoki K., Minato Y., Torii K., 他 2 名，Hydrodesulfurization of Thiophene over Synthetic Cobalt-containing Smectite-like Mesoporous Materials, Applied Catalysis A: General, 215, 47-53, 2001.
14）Shirai M., Aoki K., Guo S. 他 2 名，Structure and CO Hydrogenation Activity of a Mesoporous Smectite-Type Catalyst Containing Iron Cations in Octahedral Sheets, Analytical Sciences, accepted.
15）Shirai M., Aoki K., Torii K., 他 1 名，Control of Mesopore Structure of Smectite Type Materials Synthesized with a Hydrothermal Method, Studies in Surface Science and Catalysis, accepted.
16）Yanagisawa T., Shimizu T., Kuroda K., 他 1 名，The Preparation of Alkyltrimethylammonium-Kanemite Complexes and Their Conversion to Microporous Materials, Bulletin of Chemical Society of Japan, 63, 988-992, 1990.
17）Cresge C.T., Leonowics M.E., ROth W.J., 他 2 名，Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquidcrystal Templated mechanism, Nature, 359, 710-712, 1999.