水面粒子膜法による粒度測定*

西 野 操** 荒 川 正 文***

Particle Size Measurement by Monoparticulate Film Method

by

Misao NISHINO and Masafumi ARAKAWA

(Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji)

The particulate film method was investigated for practical particle size measurement. Water filled in a trough was circulated by a pump. Powder was spread on a trembling water surface and was compressed to form a monoparticulate film. The mean particle size perpendicular to the water surface can be determined by measuring the area and packing fraction of the particulate film. The packing fraction here was measured actually from the area occupied by particles in a photomicrograph of the particulate film. Powders of Glass beads, Calcium carbonate, Lycopodium and Mica were first treated with a flotation agent and then were used as the samples. The results agreed well with the particle size measured by the microscopic method. The packing fraction was found about 0.9 in most cases. Thus the packing fraction may be fixed practically at the value of 0.9 and the mean particle size can be determined only from an area of the particulate film.

As a conclusion, the particulate film method was found to provide simple and practical measurement of the particle dimension, especially such as the thickness of thin flake-like materials and the specific surface area of large particles.

(Received Dec. 20, 1977)

キー・ワード：水面単粒子膜，粒度測定，粒子厚さ測定，二次元充てん

1 緒 言

界面化学の分野では，単分子膜法は分子のディメンジョンに関する重要な研究手段として広く用いられている。Gray はこの方法を粉体粒子に応用し，表面処理したでんぶん，タルク，酸化鉄などの粉体を用いて水面上に粒子膜を作り，単分子膜法と同じテクニックによって粒子膜の厚さを求め，これが平均粒子径と一定の比をなすことを見出した。その後，Capes および Coleman は同じ手法によってマイカの厚さおよび砂の粒子径を測定した。また類似の方法としては，Carton および Curtius の粘着紙を利用する簡便法の報告がある。一方，ある種の粉体工業現場では，水槽に水を流しながら箔粉をひろげ，その面積を比表面積の目安として経験的に利用している。このような水面粒子膜の利用は，粒子ディメンジョンの実用的測定法としての可能性をもちながら，これに関する研究報告も少く，一般にはほとんど用いられていない現状である。

そこで本研究では，この方法を実用的な粒子ディメンジョンの測定法として確立するために，比較的簡単

な方法で水面粒子膜を形成し，粒子充てん率の測定，得られる粒子ディメンジョンと顕微鏡による測定値との比較などの検討を行った。

2 実 験

2・1 試料

球状ガラス粉，マイカ粉，炭酸カルシウムおよび石松子 (Lycopodium) を用いた。石松子以外の試料は水に浮かないので，トリメチルクロルシランによるシラン処理またはステアリン酸吸着を行って粒子表面を疎水性にして用いた。これらの試料粉体の密度 ρ_p および顕微鏡法による平均粒子径 D_m は Table I および II に示したとおりである。ただしマイカ粉は薄片状粒子であるから，ふるい分け法重量分布の50%径に相当するふるい目開きの $\sqrt{2}$ 倍（ふるい目の対角線長さ）を D_m とした。

2・2 水面粒子膜法装置および測定

水面粒子膜の形成には，Fig. 1 に示すような形のアクリル製水槽を用いた。これは長さ 80 cm，上端の幅 21 cm，深さ 10 cm である。この水槽に上端から約 3 cm の高さまで水を満たし，水流ポンプを用いて水を巡還させる。図のように水槽の底まで達しない仕切板 2 枚をおいて，この間に既知重量の試料を適当なふ

* 原稿受理 昭和52年12月20日

** 京都大学化学研究所 宇治市五ヶ庄

*** 正 会 員 京都大学化学研究所 宇治市五ヶ庄

Fig. 1. Apparatus for particulate film method.

るいを通して散布すると、試料粒子は水流によって水の表面で自由に運動する。仕切板の一方を他方にむかってゆっくり移動させると、粒子の運動は次第に小さくなり、ついには運動が停って均一な膜ができる。ここで水流により動いている水面を用いるのには、二つの意味がある。一つはこれによって散布した試料がよく分散するようにするためであり、もう一つは単分子膜法における分子運動に相当する動きを粒子に与えるためである。これによって二次元の充てん過程で、粒子の充てんが均一になる。こうしてできた膜をさらに圧縮すると、膜内に“しわ”の生ずるのが見られる。この“しわ”の生ずる直前で仕切板の移動を停止して、そのときの板間隔 l 、および深さ h を測定して粒子膜面積 A を求める。

2・3 粒子膜充てん率の測定

Fig. 2 のようにバイブレーターにとりつけた小さな水槽を顕微鏡下に置く。この水槽にはラックピニオンによって微小移動できるようにした仕切板がとりつけてある。前述の方法と同様にして試料を水面に散布し、振動状態で仕切板を移動させながら顕微鏡で観察し、写真に撮影する。その例を Fig. 3 に示す。(1)は粒子が振動によって水面上を自由に動いている空げき率の大きい状態であるが、(2)では粒子の運動は全く停まり、これ以上圧縮すると(3)のように部分的に粒子の重なりが見られ、肉眼的には“しわ”の生じているのが見られる。この限界の(2)の状態では単粒子層になっていることがわかる。各試料についてこの限界膜を撮影した数視野の写真について、粒子部分と空げき部分を切り

Fig. 2. Apparatus for the observation of particulate film by microscope.

Fig. 3. Photomicrographs of particulate film. A : GB705, B : CaCO_3

Fig. 4. Particulate film of Mica-S.

分け、その重量から膜内充てん率 $(1-\epsilon_{obs})$ を求めた。Fig. 4 はマイカ S の粒子膜である。

3 結果および考察

試料の散布量 W を変えて粒子膜面積 A を測定した結果を Fig. 5 および 6 に示す。いずれも原点を通る直線が得られ、再現性もよいことがわかる。これらの直線のこう配から、単位重量当りの膜面積 S が求められる。この S から得られる粒子の平均ディメンジョンは、水面に垂直な方向のもので、粒子の形状によって次式のように求められる。

$$\text{球状粒子の粒子径} \quad D = 3/2S(1-\epsilon)\rho_p \quad (1)$$

$$\text{板状粒子の厚さ} \quad T = 1/S(1-\epsilon)\rho_p \quad (2)$$

$$\text{だ円体状粒子の高さ} \quad h = 3/2S(1-\epsilon)\rho_p \quad (3)$$

ここで $(1-\epsilon)$ は膜内の粒子充てん率、 ρ_p は粒子密度である。Table I にマイカを除く各試料について、 S 、 $(1-\epsilon_{obs})$ およびこれらを用いて(1)式により求めた、

Fig. 5. Relation between particulate film area and sample weight of Glass beads and Calcium carbonate.

すなわち球形粒子と仮定したときの粒子径 D_f を示した。また顕微鏡法により求めた平均粒子径 D_m と S を(1)式に代入して求めた膜内粒子充てん率を $(1-\epsilon_{calc})$ として示した。ガラス球粉では D_f と D_m および $(1-\epsilon_{obs})$ と $(1-\epsilon_{calc})$ がほぼ一致する。したがって球形粒子に対する粒度測定法としては問題がないと思われる。

炭酸カルシウムと石松子では、 D_f と D_m にはかなりの差がある。これは粒子を球形と仮定したための誤差であると思われる。このことは $(1-\epsilon_{obs})$ は $(1-\epsilon_{calc})$ の著しい差によっても裏付けられる。ここで用いた炭酸カルシウムは大理石を粉碎したもので、顕微

Fig. 6. Relation between particulate film area and sample weight of Micacs and Lycopodium.

鏡で観察すると、不規則な形状であるが、ほぼだ円体に近似できる。顕微鏡写真から求められる粒子のディメンションは、その長径および短径だけであって、これらの径のそれぞれの平均値 l および b は Table I に示したとおりである。だ円体の高さ h は(3)式により求められるが、(3)式と(1)式は等しいので、平均高さ h は D_f に等しく 67.5μ となる。

また石松子は Fig.7 (a)に示すように球形ではなく、Fig.7 (b)に模式図を示すように球の半分と円すいを接合したような形をしており、水面上ではほとんどの粒

Table I. Properties of samples.

Sample	ρ_p	$D_m(\mu)$	$S(\text{cm}^2/\text{g})$	$(1-\epsilon_{obs})$	$D_f(\mu)$	$(1-\epsilon_{calc})$	$D^*(\mu)$
Glass beads GB986	2.37	16.5	400.0	0.888	17.8	0.959	17.6
Glass beads GB733	2.43	56.9	122.0	0.900	56.2	0.889	56.2
Glass beads GB705	2.43	191.9	35.6	0.884	196.3	0.909	192.7
Glass beads ST-SS	6.55	41.9	60.0	0.887	43.0	0.911	42.4
Calcium carbonate	2.70	$l: 104.0$ $b: 117.1$ $b: 90.8$	98.0	0.840	67.5	$h: 67.5$	$h^*: 63.0$
Lycopodium	1.05	35.0	772.5	0.900	20.5	$H: 26.4$	$H^*: 26.4$

Table II. Properties of Micacs.

Sample	ρ_p	$D_m(\mu)$	$S(\text{cm}^2/\text{g})$	$(1-\epsilon_{obs})$	$T_f(\mu)$	$T_m(\mu)$	$T^*(\mu)$
Mica A	2.86	96.2	6850				0.57
Mica B	2.86	38.0	5000				0.77
Mica C	2.86	79.2	2614				1.49
Mica F	2.86	232.0	1296	0.918	2.94		3.00
Mica S	2.86	1490.0	255	0.893	15.40	16.0	15.30

Fig. 7. Photomicrograph of Lycopodium and its schematic formula.

子が球面を上にしてゐる。この場合の高さ H は次式により求めることができる。

$$H = \{3/S(1-\epsilon)\rho_p\} - D/2 \quad (4)$$

$D=D_m$ とおき、 ϵ_{obs} および S を用いて(4)式より求めた H は 26.5μ となった。すなわち、炭酸カルシウムや石松子のように球形でない粒子は、最も短い径が水面に垂直に位置していることになる。これは安定な状態として妥当なところであろう。

マイカについての S および $(1-\epsilon_{obs})$ の測定結果をTable IIに示す。マイカは明らかに薄片状であるから、(2)式により平均厚さ T_f を求めた。マイカA~Cは非常に薄いため、顕微鏡写真から ϵ_{obs} を求めることが困難であった。それゆえこれらに対する $(1-\epsilon_{obs})$ 、したがって T_f は得られていない。マイカ S は粒子径約 1.5 mm の大きな粒子で、一個粒子をピンセットで取扱うことができる。それゆえこの試料についてのみKauffman等の方法を用いて、光学顕微鏡による厚さの測定を行った。すなわち、マイカ粒子の上下にカーボンブラックのような微粒子をつけて顕微鏡下におき、マイカ粒子の上面と下面にある微粒子にそれぞれ焦点を合わせたときの微動ネジの読みの差から粒子の厚さを求める。数十個のマイカ S 粒子について厚さを測定し、その平均値として $T_m=16\mu$ を得た。 T_f はこの T_m にほぼ一致しており、このような大きな薄片状のマイカでは、水面粒子膜が単粒子層になっていることが認められる。一方、微粉であるマイカAについて、トルエン溶液中でのステアリン酸吸着から比表面積を求めた。その結果、 $S_p=8.65\text{ m}^2/\text{g}$ が得られた。水面粒子膜が単粒子層から成っている場合、薄片状粒子の比表面積は $2S(1-\epsilon)$ で表すことができる。 $(1-\epsilon)=0.9$ とおくと、マイカAの場合、 $2S(1-\epsilon)=1.23\text{ m}^2/\text{g}$ となり、吸着法により求められた S_p の約 $1/7$ にしかならない。しかしここで用いたマイカは粉碎物であり、多くのへき開き裂が存在するような複雑な形状と考えられる。ステアリン酸分子はこのき裂の内部にも吸着するため S_p は内表面をも含んだ全表面積を、また粒子膜法によって得られる値は外表面のみを表しているものと思われる。

これまで述べたように、水面粒子膜法は比較的簡便

な方法ではあるが、膜内の粒子充てん率の測定にはかなりの労苦を要する。この問題が解決すれば、実用的な粒度測定法として用い得ると考えられる。そこで形状の異なる種々の粒子の二次元充てん率について検討を行った。Table I および II にみられるようにガラス球や石松子、マイカの充てん率はほぼ 0.9 であり、炭酸カルシウムのように l/b が 1 より大きくなると充てん率はやや小さくなる。またFig. 8は粒子面積が正規分布になるように厚紙を切り抜いて作った不規則な形のモデル粒子を、二次元枠の中で圧縮して限界状態にしたときの写真である。このときの充てん率は 0.81 となった。この粒子は l/b が平均しておよそ 1.5 である。また棒状粒子、すなわち l/b が大きい場合の充てんを検討するために、断面の直径 2.3 mm 、長さ 1.5 cm の円柱状粒子をパラフィン処理して水面粒子膜の試料とした。この場合は粒子が大きいため壁効果が生ずる。Fig. 9は粒子数を変えたときの限界膜の空けき率の変化を示したものである。また粒子が大きいため、水流だけでは粒子はほとんど動かない。そこで仕切板を振動させて粒子の動きを大きくしながら圧縮してい

Fig. 8. Two dimensional packing of model particles.

Fig. 9. Variation of porosity of particulate film with particle number of rod-like particles.

Table III. Packing fraction of particulate films.

Sample	1/b	(1- ϵ_{obs})	
		Kinetic	Static
Glass beads	1	0.89	
Lycopodium	1	0.9	
Mica	1	0.9	
CaCO ₃	1.3	0.84	
Rods	6.5	0.83	0.75
Model particles	1.5		0.81
Sand (Capes)	1		0.57
Mica (Capes)	1		0.75

くと、より密に充てんされる。Fig. 9 の黒丸は粒子の動きがない場合で、白丸は動きが大きい場合である。粒子が充分多ければ、前者では $\epsilon \doteq 0.25$ 、後者では 0.17 となった。これらの結果、および Capes 等の結果をまとめると Table III のようになる。すなわち粒子に充分動きを与えてやれば、 $l/b \cong 1$ の粒子では $(1-\epsilon) \doteq 0.9$ であり、 $l/b > 1$ の不規則な粒子でもこの値よりやや小さい程度である。そこで一律に $(1-\epsilon) = 0.9$ とおき、 S の実測値を用いて求めた粒子のディメンジョンをそれぞれ D^* , h^* , H^* , T^* とし、Table I

および II の最後欄に記した。 D_f 等との差は極めてわずかであるから、実用的には充てん率を 0.9 とおき、定数として取扱って差支えないと考えられる。

以上の結果、水面粒子膜法において、動的状態で膜の圧縮を行えば、限界膜の粒子充てん率は多くの場合、 0.9 となることがわかった。したがって実用的には充てん率を定数としてとり扱うことにより、膜面積の測定だけで粒子のディメンジョンを簡単に求めることができる。薄片状粒子の厚さや、比較的大きな粒子の比表面積の測定は一般に困難であるが、この水面粒子膜法は比較的単純な形状の粒子に対しては簡便な測定法として用い得ると考えられる。

(昭和52年11月28日 第15回粉体に関する討論会にて講演)

参 考 文 献

- 1) Gray, V. R., Can. J. Res., **28B**, 227 (1950).
- 2) Capes, C. E., and R. D. Coleman, Ind. Eng. Chem. Fundam., **12**, 124 (1973).
- 3) Carton, F. O., and G. J. Curtis, Anal. Chem., **41**, 1719 (1969).
- 4) Kauffman, S. H., J. Leidner, R. T. Woodhams, and M. Xanthos, Powder Tech., **9**, 125 (1974).