色 材 協 会 誌

第 34 卷 第 2 号 昭和 36 年 2 月

報 文

遠心沈降法による酸化チタンの粒度分布測定法

UDC
539.215.08
:667.622.1
:661.882.2

Determination of particle size distribution of
titanium dioxide by the centrifugal sedimentation method

酒 井 登*・吉 川 克 爾*・小 橋 進 吉*
SAKAI Noboru YOSIKAWA Katuzi KOBASI Sinkiti

要 旨

Robinson および Martin 等の遠心沈降法による粒度分布測定法を酸化チタンに適用して、成功したので、その実際的手法を紹介するとともに、酸化チタンの分散剤に関する検討結果と、この方法を用いて酸化チタンの加水分解、パイ焼工程の要因を検討した所を報告する。

1. 緒 言

酸化チタンは、平均 $0.3 \sim 0.4 \mu$ の粒径をもつ顔料であるが、その性質を考察する時、しばしばその粒度分布を知ることが必要になる。

粉体の粒度を測定する方法は、i) 沈降法 ii) 遠心沈降法 iii) 電子顕微鏡法 iv) BET 法 v) 通気法等があるが、これらの内 iv) v) は、平均粒径が得られ、また、i) ii) iii) は粒度分布が求められる。電子顕微鏡法は、直接粒子の像は得られるが、試料調製方法のいかんにより、粒子の分散しかたが異なり、像の解釈に主観が混じりやすい上に、分布の測定に時間がかかる。沈降法においては重量分布が得られるが、重力による沈降では非常に長時間を要する為、温度変化による分散液の対流や、また、 $0.2 \sim 0.4 \mu$ の粒子では分散媒のブラウン運動に妨害されて、正確にストークスの法則に適合しない。この点遠心沈降法は重力沈降法の欠陥を伴わず、酸化チタンの重量粒度分布を測定するのに最も適している。

昭 35.12.3 受理

* 帝国化工株式会社岡山工場

筆者らは H. E. Robinson, S. W. Martin¹⁾ の報告する遠心沈降法を利用して、酸化チタンの粒度分布測定を試み、二三の結果を得たので報告する。

2. 理 論

Svedberg と Nichols²⁾ は、ストークスの法則によって与えられる粘性抵抗と遠心力を方程式にしたが、これを積分すると次の式となる。

$$\ln \frac{X_2}{X_1} = \frac{d_1 - d_0}{18\eta} \omega^2 z^2 t \quad (1)$$

ここで X_1 = 時間 0 における回転中心から粒子までの距離 (cm)

X_2 = 時間 t における回転中心から粒子までの距離 (cm)

d_1 = 粒子の密度 (g/cm³)

d_0 = 分散媒の密度 (g/cm³)

η = 分散媒の粘度 (pois)

ω = 角速度 (r. p. s.)

t = 遠心力の場にある時間 (sec)

z = 粒子の直径

所で遠心機の場合

R = 回転の中心から沈降管の底までの距離 (cm)

S = 回転の中心から分散液のメニスカスまでの距離 (cm)

と定めると、(1) 式から

$$\ln \frac{R}{S} = \frac{d_1 - d_0}{18\eta} \omega^2 z^2 t \quad (2)$$

が得られる。ここに d_1, d_0 、一定であり、また、 η は温

度によって一定となる。また、 S, R は遠心機によって定数となるから、(2)式は ω, t および z の関数として取扱う事ができる。すなわち回転速度が定まれば、遠心時間から粒径がわかるのである。

遠心時間 t と、 t 時間後沈積した粒子量との関係曲線は、Oden³⁾の切線法によって解析すれば、粒度区間に対応する分布量が求められる。

3. 実験

1. 測定器機

1.1. 遠心分離機 60 cc のセル 4 本掛けの懸垂管形遠心機を用いた。4 本のセルには各々同じ高さに、まず沈積面の標線と、これより 40 mm 上部に液面の標線を記入する。そしてこのセルを保護管内に納め、水平にした場合の沈積面および液面から回転中心までの距離を正確に測定する(R および S) 遠心機の電源はスライダックにつなぎ回転速度を調節しうようにする。

1.2. ストロボスコープ

回転速度の測定の為、

図2のように紙の円板をつくり、この円板面は次式に従って求めた N だけ分割して白黒に染め分けた。

$$240f = NP$$

ただし、 f : ケイ光灯電源の周波数 (サイクル)

P : 回転速度 (rpm)

N : 円板の分割数、ただし N は偶整数となるように求め、一つ置きに白および黒に塗り分ける。

このストロボスコープを回転中心上に固定し、ケイ光灯にて照射すれば、 P_{rpm} の時、放射模様は静止して見える。

1.3. 吸引ピペット

図3のような構造であって、減圧吸引した場合管内の分散液が約1分で吸引される様毛細管の太さをきめる。

2. 測定操作

2.1. 分散液の調製

2l ガラスビーカーに所定濃度の分散剤溶液 1.5l を入れ、供試顔料 45 g を加えて、この懸濁液中に挿入形高

図1 セル

図2 ストロボスコープ
(図は 800 rpm)

速ミキサーを挿入し、高速で20分間カキマゼた後、室温に対し ± 0.5 になるまで放置する。

2.2. 遠心分離

まずセルに沈積面まで四塩化炭素を入れる。ついで分散液を均一になるようカキマゼながらピペットで採り、40 mm の標線まで注入する。四塩化炭素は下層、分散液は上層になる。分散

図3 吸引ピペット

液の温度を測定した後、各粒径に応じた回転速度および回転時間だけ遠心分離操作を行なう。遠心機は始動後急速に(10秒以内に)所定回転速度に達せしめるようにし、所定回転速度到達後遠心時間を測定する。

遠心分離後再び分散液の温度を測定した後、吸引ピペットで静かに分散液のみを吸引する。この液を十分に均一にカキマゼしてから10ccとり、重量既知の秤量瓶に入れて、105°~110°Cの乾燥機中で乾燥し、デシケーター中で放冷後秤量して、遠心分離後の分散液濃度を求める。

別に分散媒および遠心前の分散液各10ccを同様に乾燥秤量して、供試液の酸化チタン濃度を求める。

3. 粒度解析

前項に述べた遠心分離操作は、 0.05μ から 0.95μ まで 0.1μ 間隔に相当する条件(回転速度と遠心時間)で行なう(表1参照)。ただしここに回転速度、遠心時間と粒径との関係は、20°Cにおける水の粘度から算出したものを用い、後程液温から補正する。

各遠心条件における沈降率は、

$$\text{沈降率}\% = \frac{\text{遠心前 TiO}_2 \text{濃度} - \text{遠心後 TiO}_2 \text{濃度}}{\text{遠心前 TiO}_2 \text{濃度}} \times 100$$

に従って求める。

また、遠心時間 T は、遠心前後の液温の平均温度 $t^\circ\text{C}$ から、次式に従って補正し、相当回転時間 T_{eg} を求める。

$$T_{eg} = \frac{\eta_t}{\eta_{20}} \times T$$

ただし η_{20}, η_t は20°Cおよび $t^\circ\text{C}$ における水の粘度係数、すなわち同じ回転速度では20°Cの場合の T_{eg} と、 $t^\circ\text{C}$ の場合の T が同じ遠心効果が得られる訳である。次に相当回転時間を横軸に、沈降率をタテ軸にとって沈降曲線を求め20°Cにおける粒度と遠心時間の関係で得られる各粒度に相当する曲線上の各点における切線とタテ軸との交点を求め(O denの切線法)れば、交

表 1 粒径——回転速度——回転時間の表

rpm	600	800	900	1200	1440
粒度(μ)					
0.075				458.77	
0.10		580.64		258.06	
0.15		258.06		117.92	79.60
0.20		145.16		64.52	43.50
0.25	165.17	92.90	73.41	41.30	
0.35	84.23	47.40	37.44	21.06	
0.45	50.97	23.68	22.65	12.74	
0.55	34.12	19.12	15.17		
0.65	24.42	13.74	10.87		
0.75	18.35	10.33	8.16		
0.85	14.28	8.04	6.35		
0.95	11.43	6.43	5.08		

$$\text{ただし } \ln \frac{R}{S} = \frac{d_1 - d_0}{18\eta_{20}} \omega z^2 t, \quad \frac{R}{S} = 1.4823$$

$$R - S = 40 \text{ mm}, \quad d_0 = 1.000 \text{ (水)}$$

$$d_1 = 3.9 \text{ (アナタース)}$$

$$\eta_{20} = 0.01 \text{ pois}$$

図 4 沈降曲線と粒度解析

点間の線分はその区間の重量分布を表わす。図 4 参照。

4. 測定条件の実験

4.1. ミキサーの効果

顔料は空気中では凝集を起しているから、これを水中に投入しても直ぐには完全に分散しないので、機械的なカキマゼ作用を与えて分散を助ける。

この効果は余り大きすぎると単粒子を粉砕して誤った粒度分布を与える懸念があるが、酸化チタンの場合多少過度の粉砕効果を与えても、単位結晶粒子が破砕される事はないので、ミキサーは十分にかけるのが好ましい。

ミキサーの条件は、電源電圧と時間によって決めた。

図 5 はホモミキサーの電圧条件と粒度分布の関係を求めたもので、これよりミキサーのカキマゼ力が大きいほど

図 5 ミキサーの電源電圧と粒度分布

(試料：未処理アナタース形顔料)
(分散条件：メタリン酸ソーダー 0.005 モル)

よく粗粒子が分散されて単位粒子 ($0.3 \sim 0.4 \mu$) が増加する事がわかる。

4.2. 酸化チタンの分散性

酸化チタンは大別してルチル形、アナタース形があり、これら各々にコーティング処理の有無、スィヒ処理の有無、パイ焼添加剤の種類等の要因が交わり、水分散性がそれぞれ異なる。しかし水分散性の悪い場合も、分散剤添加によって水分散性がよくなるものと、ならないものがある。本実験においては、水分散性のよい顔料についてまず分散剤の種類と最適条件を求め、そのうちさらに凝集性顔料に対しても有効な分散条件を求める。

4.3. 分散剤の比較

分散剤としては次の 5 種類を比較した。

1. 分散剤無添加 (純水)
2. ケイ酸ソーダによる pH 10
3. アンモニアによる pH 10
4. メタリン酸ソーダー 0.005 モル
5. タンニン酸 0.01%

これらはいずれも経験的に酸化チタンに水分散性を与えるものとされている。

分散効果を比較するに当っては同一条件で分散させて測定した粒度分布が、粒径の小さい方にかたよる度合をもって比較した。実験結果は表 2 に示す通りになった。

これより次の事が結論された。

- 1 分散剤無添加では凝集が多く、不適当である。

2 アンモニア性 pH 10 は、無添加のものよりやや分散しているが、なお凝集が多い。

3 メタリン酸ソーダは試薬そのものに問題があり、特に工業用製品の場合にはかえって凝集が進み測定不能である。化学用試薬の場合においても品質のムラが多く、試薬の選択が重要であるが、すぐれた分散性を示すものがある。

4 ケイ酸ソーダはメタリン酸ソーダに劣らない結果を示した。

5 タンニン酸は比較した4種の分散剤の内では最もすぐれた分散性を示し満足して使用しうる事がわかった。以上の結果から、タンニン酸およびメタリン酸ソーダについて、さらに最適添加量を検討した。

4.4. メタリン酸ソーダの最適濃度の決定

未処理アナタース形酸化チタンについて最適分散濃度を求めた。TiO₂ 30g/l に対し、メタリン酸ソーダ(NaPO₃) 0.5, 0.16, 0.05, 0.016, 0.005, 0.0016, 0.0005 モル濃度の影響を調べた。

この場合には、0.35 μ の粒子がメニスカスから沈積面まで沈降する時間だけ遠心分離した場合の懸濁率によって比較した。

結果は図6に示す通りで、NaPO₃ 0.05 モル以上では分散が急激に低下するが、0.016~0.0005 モルの間では分散良好であって、NaPO₃ の濃度によって余り差がない。同時に比較したアンモニア性 pH 10 は、懸濁率 38% であって分散がやや悪い。そこで再びアナタース形未処理形顔料について、NaPO₃ 0.016~0.0005 モルによる粒度分布を測定した結果は図7に示す。いずれもほ

図6 NaPO₃ 濃度が懸濁率に及ぼす影響
(回転速度 800 rpm 遠心時間 47.24 分)

表2 分散条件による粒度分布の比較

(試料: アナタース形未処理酸化チタン)

分 散 条 件		粒 径 分 布 (%)									
		μ -0.15	0.25	0.35	0.45	0.55	0.65	0.75	0.85	0.95	+0.95
蒸 留 水	pH=6.5	6.0	2.0	2.8	20.0	18.0	17.2	4.2	3.9	10.9	14.4
Na ₂ SiO ₃	pH=10	1.9	0.5	27.6	8.2	2.3	30.5	13.0	2.5	5.5	8.0
NH ₄ OH	pH=10	3.0	1.3	11.5	30.2	4.6	14.4	12.5	3.5	6.5	12.5
NaPO ₃ 0.005モル		凝 集 沈 降 の 為 作 図 不 能									
〃	(工業用)	2.3	3.5	7.2	28.5	10.7	9.8	17.2	6.8	6.5	7.5
〃	(化学用)	8.7	0.9	12.6	16.5	15.3	19.5	15.5	4.0	5.0	2.0
タンニン酸	0.01%	2.0	3.6	8.7	30.0	22.2	11.0	9.5	4.5	6.0	2.5
〃	〃	2.2	3.3	8.5	25.8	18.2	13.6	10.4	8.0	8.5	1.5

んど同様の分布を示し、この範囲ならば粒度分布測定に適している事を示している。したがってメタリン酸ソーダに関する最適濃度は、0.005 モルと決定した。

上述の酸化チタンは、アナタース形未処理の比較的分散しやすい顔料であるが、分散しない、または分散しがたい顔料に対する効果をも調べた。すなわち図8は難分散のスィヒアナタース形顔料について測定した結果であってこのような場合メタリン酸ソーダの分散効果はほとんどない事がわかるので、メタリン酸ソーダをすべての

図7 NaPO₃ 濃度と粒度分布

図 8 難分散形顔料の粒度分布

(メリリン酸ソーダー 0.005 モル
試料: スイヒ形アナタース顔料 A および B)

場合の分散剤としては用いる事ができない事がわかった。

4.5. タンニン酸の最適濃度の決定

タンニン酸の濃度 0.3, 0.1, 0.03, 0.01, 0.003% の範囲内で, 0.35 μ 相当の遠心分離後の懸濁率を求めた (図 9)。すなわち, タンニン酸は 0.1~0.01% の範囲が最も分散がすぐれている。

したがって 0.03% が粒度測定に適しているものとして, この条件で前記の水分散性のない顔料の粒度分布を測定した所, 図 10 のようになった。したがってタンニン酸は, 水に分散しがたいものから分散しやすい顔料に到るまで分散効果があるものと判断されたので, 以後タンニン酸 0.03% を採用する事とした。

5. 酸化チタン製造工程における要因が粒度分布に及ぼす影響

図 9 タンニン酸濃度と懸濁率

(回転速度 800rpm)
(遠心時間 47.24 分)

図 10 難分散形顔料の粒度分布

(タンニン酸 0.03%
試料: スイヒ形アナタース顔料 A および B)

5.1. 加水分解条件が酸化チタンの粒度分布に及ぼす影響

酸化チタンのメクレンベルク法加水分解において, シードの量が焼成顔料の粒度分布に及ぼす影響を研究した。

加水分解の原液の成分は, TiO_2 200g/l, H_2SO_4 460g/l で行ない, シードは原液を NaOH で中和後, 80°C, 20 分間熟成したものを用いた。

シード添加量は原液中の TiO_2 量に対し, シード中の TiO_2 が 7%, 5%, 3%, 2%, 1% になるよう添加して加水分解を行なった。

得られた含水酸化チタンは十分洗浄後, K_2CO_3 0.75%, 850°C, 4 時間焼成後, 十分粉砕した上, タンニン酸 0.03% を分散剤として測定した。(図 11)

この結果次のような結論が得られた。

1. シード量のいかんにかかわらず, 0.2~0.3 μ に分布の最大ができる。
2. シード量が多い時には, 0.2~0.3 μ の山が極端に発達して粗粒子は生成しないが, シード 2% 以下になると, 焼成によってあらい粒子を与える含水酸化チタンができる。
3. この事から, 加水分解核は 0.2~0.3 μ の粒子を与えるが, 核量が少なくて過剰の TiO_2 が存在する時, 過剰の TiO_2 は核と関係なく析出して, 不規則な粗大粒子が生成するものと推定される。

5.2. 酸化チタンのパイ焼条件が粒度分布に及ぼす影響

酸化チタンのパイ焼時の温度および鉍化剤としての K_2CO_3 添加量が, 粒度分布に及ぼす影響を検討した。

加水分解によって得られた含水酸化チタンを, 十分洗浄後次のような条件でパイ焼した。

K_2CO_3 添加量 0%, 0.25%, 0.5%, 0.75%, 1.0%
パイ焼温度 800°, 900°, 950°, 1000°C

図 11 加水分解シード量と粒度分布 (分散条件: タンニン酸 0.03%)

バイ焼時間 4 時間

これら条件の組合せによって得られたアナターズ形顔料 20 種を、それぞれメノウ乳鉢で十分に粉碎した後タンニン酸 0.03% を分散剤として粒度分布を測定した。

粒度分布は図 12 に示すような結果になった。これより考察して次の結論が得られた。

1. K_2CO_3 添加量が多いと、粒度分布の山は、微粒子側に移行して山が高くなる。すなわち顔料の粒径が細かくそう。
2. K_2CO_3 量が少ないと、分布の山が粗粒子側に移行

するとともに、山の高さが低くなり、粒子の大きさが不ぞろいになる。

3. バイ焼温度が高くなると、粒度分布の山が低くなり粗粒部分の比率が大きくなる。

しかし最大分布の山の位置は変わらない。

4. 以上を考察すると、 K_2CO_3 はバイ焼条件剤として酸化チタンの焼成時の粒子の大きさを決定するに有効であって、これはアナターズ形結晶の生成する時 K_2CO_3 量が熔融粒子の界面張力に影響して、結晶粒子の大きさを決定するものと考えられる。しかし温

図 12 K_2CO_3 添加量およびバイ焼温度と粒度分布

図 12 K_2CO_3 添加量およびバキ焼温度と粒度分布

度が高くなると、 K_2CO_3 の作用にかかわらず粒子の融着、あるいは大粒子が小粒子を吸収する現象が起り、粗大粒子が増加するものと考えられる。

4. 結 言

以上遠心沈降法による酸化チタンの粒度分布測定法と、これを適用した一、二の実験結果を報告した。

これによって一応、アナタース形酸化チタンの測定条件は確立されたのであるが、ルチル形酸化チタンの分散条件に関しては今後の研究問題として残されている。

本実験に用いた分散剤は限定された範囲であるから、今後さらに広範囲な分散剤について検討し、すべての酸化チタンの測定しうる条件を求めたいと考えている。

文 献

- 1) H. E. Robinson, S. W. Martin : J. Phys. Coll. Chem., 52, 854(1948) および 53, 860(1949)
- 2) The Svedberg, J. B. Nichols : J. Am. Chem. Soc., 45, 2910(1923)
- 3) S. Oden : Alexander's Colloid Chemistry(1926) (昭 35. 11. 9 関西支部秋季研究発表会において講演)