ICI-Joyce LoebI 円盤形遠心機および

これを用いた顔料の粒度分布測定

UDC
667.622
:539.215.2.08The ICI-Joyce LoebI Disc Centrifuge and
Particle Size Measurement of Pigments using it

豊 島 佑 吉*

TOYOSHIMA Yukichi

1. は じ め に

粒径 1μ 前後より大なる粉体の粒度分布測定はふるい法；光学顕微鏡法；ピペット，比重計，光透過，てんびんなどを用いる自然沈降法，その他により比較的簡単に求めることができるが，約 1μ 以下の粉体の場合にこれらの方法では測定が困難となる。このような領域では重力場の代わりに遠心場を使用する遠心沈降法および電子顕微鏡法が現在最も有力な測定方法として考えられているが，後者は非常に多数の粒子を測定集計せねばならないため著しく労力と時間とを要するし，また操作に熟練を必要とする難点を有している。近年英国 ICI 社の染料部門で開発され，Joyce LoebI 社で製作された円盤形遠心機は特にこの 1μ 前後以下の微粒子の粒度分布の測定に適しており，従来の遠心分離機に比べて試料注入および採取の方式，円盤回転速度の精度および安定性などに特にすぐれた工夫がなされており，わが国にも約3年前始めて輸入されて以来特に 1μ 以下の粒径の粉体の粒度分布測定に有用さが次第に認識されつつある。 1μ 以上の粉体についてももちろん測定可能で，比重にもよるが通常約 $0.01\sim 30\mu$ の範囲のものが測定できる。ここではこの遠心機の構造，理論，使用法などについて紹介し顔料の粒度分布測定の実施例などについて述べる。

2. ICI-Joyce LoebI 円盤形遠心機

2.1 構造

本遠心機は図-1 に示すように次の四部から構成されている。

a) 遠心機および試料採取機

昭和 45.5.25 受理

* 財団法人 大日本インキ理化学研究所
浦和市上木崎 2-7-8

図-1 ICI-Joyce LoebI 円盤形遠心機

- b) 試料捕集機
- c) 電子管式調節器
- d) ストロボスコープ

円盤の断面，試料注入の模様，および円盤と試料採取中の Probe 先端の動きは別報¹⁾の図-1 および図-2 に示す。

a) 遠心機および試料採取機

遠心機のモーターは水平軸が前後にでいて，一方の軸に円盤が，他方の軸に細長い孔のあいた薄い円板が取付けてある。前者は直径 4"，幅 1/4" の空洞を有し，これに Spin fluid**，分散液などが注射器を使って注入され，後者は光電池とランプおよびレンズと組合わせてモーターの回転を制御するのに用いられる。試料採取機は遠心中の円盤からふるい下のフラクションを採取する。分散液を円盤空洞内に注入してから試料採取機のフタを閉じると Probe は空洞内へ進入し，旋回中の液に接触しない一定の位置にくる。Probe の回転中心と円盤の回転中心は別報¹⁾の図に示したようにずらしてある。そのため予めプログラムした時間が経過すると Probe はタ

** 円盤中へ分散液より前に注入する不活性液体

イマーの作動により 1rpm の速度で液中に進入しふるい下のフラクシオンを吸引しつつ 1 回転する。

b) 試料捕集機

真空ポンプ 1 台, 50 ml メスフラスコ 6 個, 500 ml ビン 1 個, その他バルブ配管からなっている。

c) 電子管式調節器

本ユニットはシーケンススイッチ系, 差込み式基板, 電源変圧器, サイリスター電力増幅器, および 3 個のタイマーを内蔵する。直捲式直流モーターはサイリスターの位相調節により制御される。コントロール・ループはモーターシャフト上の穴あき円板から引き出されたフィードバック信号を高安定音叉発振器から分割された周波数出力と比較するサーボ機構でできている。その誤差信号は増幅され, サイリスターの点火に用いられ, それによりモーターに対する入力を制御する。

異なったフィードバックスロットを選び, おおののフィードバック信号を二つの参照周波数の一つと比較することにより 7 8 の固定した回転スピードを 1000rpm から 8000rpm の範囲に備えている。

d) ストロブスコープ

円盤の回転数を確認したり, 回転円盤中の粒子の移動状況を観察するときに使用する。

2.2 理 論

Joyce LoebI 社では本機の使用法として Spin fluid の上に少量の分散液をのせる Line start 法を推奨しているが, 通常他の遠心機で実施されているように分散液を直接そのまま円盤空洞中へ注入する均一液法で使用することももちろん可能である。Line start 法の場合遠心採取液の分析値から直接積算重量分布値が簡単に求まるという利点を有するが, 各試料につきそれぞれ最適の液の組合わせを定めなければならない。均一液法の場合, 方法は単純であるが得られた沈降曲線の解析の際切線を引かなければならないため, やや面倒であり, またその任意性のために誤差を招きやすい²⁾ともいわれているが, その誤差は意外に小さく実用的には, まったく支障がない³⁾ともいわれている。いずれの場合にも遠心時間と粒子径との関係としてストークスの式から誘導された次式^{4)~6)}が成立する。

$$\ln \frac{R_2}{R_1} = \frac{d_1 - d_0}{187} \omega^2 Z^2 t \quad (1)$$

ここに R_1 : Spin fluid または分散液の自由表面半径, すなわち円盤回転中心軸と Spin fluid または分散液面との距離 (cm)

R_2 : 最終捕集半径すなわち円盤回転中心軸と Probe の先端が最深部に達したときの先

端との距離 (cm)

η : Spin fluid (または均一液法の場合分散媒) の粘度 (Poise)

d_1 : 粒子の密度 (g/cm^3)

d_0 : Spin fluid (または均一液法の場合分散媒) の密度

ω : 角速度 (rps)

Z : 粒子径 (cm)

t : 遠心時間 (sec)

2.3 使用 法

本機の有効な使用法として Buffered line start 法と均一液法の二通りが考えられる。いずれの場合も先ず粉体濃度を 0.5~1.5% に調製し, これに適当な分散剤を適量添加し, 十分な出力を持った分散機などでよく分散させる。次に遠心機の円盤を所定の速度で回転させ, これに Buffered line start 法の場合 Spin fluid (10~40 ml), Buffer 溶液 (0.5~1.0 ml), 顔料分散液 (0.5~1.0 ml) の順にあるいは均一液法の場合は顔料分散液のみ (10~40 ml) を単独で円盤空洞中に注射器を使って注入する。この際 Buffered line start 法の場合ストロボスコープを使って図-2 に示すような “streaming”⁷⁾ と呼ばれる流体力学的不安定状態の生成がないことを確認する。Streaming が生成している場合は結果は無意味である^{8),9)}ので生成しないような条件を他に求めなければならない。タイマーは所定の粒子径および回転速度に対応する遠心時間を (1) 式から求め, 予めセットして置けば分散液の注入終了と同時に作動し始める。所定の時間がくると試料捕集機内の減圧ポンプが作動し始めると同時に試料採取機の中空ステンレス管先端 (Probe) が毎分 1 回転の速度でゆっくり回転しながら旋回液中の一定の深さまでの液をメスフラスコ (50 ml) 中に捕集する。Probe が半回転した位置で円盤空洞中に 5 ml の液を残し捕集は終了するが, なお半回転すなわち丁度 1 回転して元の位置に戻ったところで遠心機のモーターは自動的

図-2 Streaming の生成

に停止する。普通このようにして6~8点フラスコに試料を集め、それぞれの試料に応じ適当な分析法を用いて定量する。試料を溶解する物質がある場合にはその物質により試料を溶解後適当な波長を用いて吸光度を測り定量する方法が通常最も簡便正確である。遠心分離に要する時間の合計(6~8点)は粉体と Spin fluid あるいは媒液(均一液法のと看)との密度差にもよるが、普通チタンなど比較的密度が大きく 0.2μ 以下の粒子を余り含まない場合は1時間以内であるが、フタロシアニンプルーのように比較的密度が小さく 0.1μ 以下の粒子をかなり含むような場合は数時間を要する。

3. 均一液法

これは円盤空洞の中へ分散液を単独で注入する方法である。前述したように沈降曲線の解析に折線を引かなければならないため誤差を招きやすいという不利な点を有するといわれ²⁾ Joyce LoebI 社ではもっぱら次の Buffered line start 法の採用を推奨しているが、その切線引き方による誤差は実用上余り問題ないともいわれ³⁾、またフタロシアニンプルーに関する著者などの研究¹⁾においても本法で測定した粒度分布は次に述べる Buffered line start 法の最も満足な条件で測定された結果とはほぼ一致しており、系が単純で Spin fluid の選択にまよう必要がないなどの利点を有しているので、場合によりたとえば適当な Spin fluid がわからない場合など本法を利用する方が簡便好都合の場合もある。本法により得られた沈降曲線上の適当な点に切線を引き、それらが沈降率軸と交わる点間の長さから粒度分布が求まる¹⁰⁾¹¹⁾。

4. Buffered line start 法

初期のころは Two layer あるいは Line start 法と呼ばれるより単純な方法が採用されていた⁶⁾。その後この方法をストロボスコープで観察した結果 Streaming の生成を伴わずに安定な沈降をさせることが不可能なことがわかり⁷⁾、また前述したように Streaming 系から得られた結果は無意味だといわれている⁸⁾⁹⁾ので、Joyce LoebI 社は最近“Buffered line start”法と称する方法をもっぱら推奨している。本法は Spin fluid および分散液両層に混ざり合うことのできる薄い液層を両層の間に注入し、両界面に Buffer 効果を与えるものである。本法により適当な条件を選択すれば Streaming を避けやすくなる。Buffer 溶液としては通常分散液から分散質を除去したものを $0.5\sim 1.0\text{ ml}$ 使用するが、実用上はさらに分散剤を除外したものでも差支えない。本法において粒子の密度は Spin fluid の密度より大でなければならない。

い。この差は沈降速度に影響する。また分散媒および粒子混合物の平均密度は Spin fluid の密度より小でなければならない。Streaming を防ぐためにはこの Spin fluid との密度差を増やせば良い。

本法に限ったことではないが、分散はできるだけ完全に行なうことが必要である。分散液濃度は常 $0.5\sim 1.5\%$ あるいはある場合にはより高い濃度で使用される。種々の粉体に対する一般的な分散溶液として表-1¹²⁾ のようなものがある。

Spin fluid は粒子に流体力学的ショックを与えぬよう分散液に適合したものではない。そのため水系の分散液では水をベースとした Spin fluid が用いられ、非水系分散液では非水系の Spin fluid が用いられる。通常少量の湿潤剤を水系 Spin fluid に添加する。この湿潤剤は表面張力効果を減少させるのに役立つ、また粒子の空洞の壁への付着を防止するのに役立つ。しかしこれは非水系 Spin fluid には用いることはできない。可能な限り分散液で用いたものと同じ分散剤を同じ濃度で用いるのが賢明である。

Buffered line start 法は水系顔料分散液のとき Spin fluid に水を使用する場合(この場合分散液にアルコールなど密度の小さな液体を混ぜて Spin fluid と密度差をつける)と Spin fluid として水より重い混液を使用する場合にわけて考えると便利である。

4.1 Spin fluid に水を使用する場合

この場合密度差をつけるために分散液に水に混ざり合う有機液体を混ぜて使用するが、その種類、量は著者が別報¹⁾に述べたように顔料分散、したがって粒度分布に著しい影響を及ぼすから、それらの選択には充分の注意が必要である。選択の方法などは同報を参照されたい。

4.2 Spin fluid として水より重い混液を使用するとき

この場合 Joyce LoebI 社の Application reports¹³⁾によれば多くの場合グリセリン水または砂糖水が種々の密度および粘度を与える目的で使用されている。Spin fluid の選択にまよう場合先ずグリセリン水で実施してみるべきであろう。

4.3 その他

非水系の場合その他必要に応じ Spin fluid としてメチルアルコール・水、四塩化炭素・リモネン混液なども用いられることがあり、また Spin fluid に適当な増粘剤を添加することもある。

表-1 Dispersing solutions for powders

Powders	Dispersing solutions	Powders	Dispersing solutions
Alkali salts	Cyclohexanol	Cobalt powder	95% ethyl alcohol in water
Aluminium powder	Cyclohexanol	Coke	0.1% perminal BX in water
Alumina	Hydrohloric acid : 懸濁液の pH を 3 に調節。Carbon Tetrachloride.		1.0% sodium linoleate in water
	0.1% sodium tartrate : 懸濁液の pH を 9 に調節	Copper Compounds (insoluble)	Isobutyl alcohol
Anthracite	0.1% perminal BX in water	Copper powder	0.1% calgon in water
Antimony trioxide	0.1% calgon in water		Distilled water
Arsenates (insoluble)	0.005 mol/l sodium pyrophosphate in water	Ferric oxide	Cyclohexanol
Arsenious oxide	Octyl alcohol		0.005mol/l sodium pyrophosphate in water
	Cyclohexanol	Feldspar	Distilled water
Barium carbonate (precip)	Methyl alcohol	Flint	Distilled water
Barium sulphate (precip)	0.005mol/l sodium pyrophosphate in water	Glass powder	Butyl alcohol
	0.1% sodium citrate in water		Distilled water
Barytes	0.1% calgon in water	Graphite	Ethyl alcohol
Beryl	0.1% sodium silicate in water		0.5g/l tannic acid in water
	0.1% calgon in water	Gypsum	Aerosol O-T in water
Blast furnace slag	Distilled water	Iron powder	0.1mol/l calcium chloride in alcohol
	0.1% calgon in water		1 : 1 Soya bean oil and acetone by volume
Bronze powder	Cyclohexanol	Kaolin	0.005mol/l sodium pyrophosphate in water
Cadmium sulphide	0.005mol/l sodium pyrophosphate in water, Ethylene glycol	Kieselguhr	Distilled water
Calcium carbonate	0.005mol/l sodium pyrophosphate in water	Lead pigments	0.1% calgon in water
	0.1% Dispersol T water	Limestone	0.005mol/l sodium pyrophosphate in water
Calcium oxide	Ethylene glycol	Lithopone	0.1% calgon in water
Calomel	Cyclohexanol	Manganese dioxide	0.005mol/l sodium pyrophosphate in water
Carbon black	0.2% tannic acid in water	Manganese powder	Isobutyl alcohol
Carborundum	0.2% calgon in water	Phosphate (inorganic)	0.1% potassium silicate in water
Cements	Ethyl alcohol containing 0.05 mol/l calcium chloride	Plaster (stucco)	0.1mol/l potassium citrate in water
	Methyl alcohol saturated with sodium pyrophosphate	Silica	0.005mol/l sodium pyrophosphate in water
	Glycerol or ethylene glycol		N/100 sodium oxalate in water
Ceramic grog	0.1% calgon in water	Silicate minerals	0.005mol/l sodium pyrophosphate in water
Cerussite	Distilled water		1 : 1 ethyl alcohol to water mixture
	0.1% calgon in water	Soils and clays	N/100 Sodium oxalate in water
Charcoal	1 % sodium linoleate in water	Tin powder	Butyl alcohol
Chromium oxide	0.005mol/l sodium pyrophosphate in water	Titanium dioxide	0.1% calgon in water
Chromium powder	Isobutyl alcohol		1 : 3 glycerol to water mixture
Coal	Ethyl alcohol containing 0.1mol/l calcium chloride	Zinc oxide	0.1% Dispersol T in water
	Cyclohexanol or 50% Methyl alcohol-cyclohexanol mixture		0.005mol/l sodium pyrophosphate in water
		Zinc powder	Butyl alcohol
			Ethyl alcohol

5. 実施例

5.1 フタロシアニンブルー

本顔料に関しては本誌別報¹⁾に著者らの詳細な報告の記載があるのでそれを参照されたい。

5.2 チタンホワイト (Buffered line start 法)

試料：ルチル型二酸化チタン後処理物 A, B, C 3 種

密度 4.2 g/ml

組成：{ 分散液 分散液 100Vol. に対し
TiO₂ 0.5wt
カルゴン 0.1wt
Lissapol N* 0.2Vol
Spin fluid 20% W/V グリセリン/蒸留水
Buffer 溶液 1ml 蒸留水

* 陰イオン界面活性剤 (ICI 社), POE AA エーテル
プログラム：密度差 ($d_1 - d_0$) = 4.2 g/ml - 1.05 g/ml = 3.15 g/ml

Spin fluid の粘度 = 1.75cp

ストークス径 (μ)	スピード (rpm)	Spin fluid Vol. (ml)	遠心時間 (秒)
1.50	1000	30	156
1.00	1500	30	156
0.75	2000	30	156
0.50	3000	30	156
0.40	4000	30	137
0.30	4000	30	244
0.20	8000	30	137
0.15	8000	30	244

操作：0.5 ml のよくかくはん分散された 0.5% 分散液を Spin fluid 上の Buffer 溶液の表面に注入する。予め計算した時間が経過すると円盤空洞内を回転しながら定位置まで降下する中空のステンレス製 Probe により 50 ml メスフラスコ中へふ

図-3 チタンホワイト

図 4 カンボンブラック

るい下のフラクシオンを吸引除去する。Probe 系を洗浄し、フラスコは Spin fluid で目盛り合わせる。他に 0.5 ml の 0.5% 分散液を 50 ml メスフラスコ中に直接注入し、Spin fluid で目盛りに合わせ対照フラクシオンを二点調製する。

分析：TiO₂ の定量分析は試薬 TIRON を用いる比色法¹⁴⁾により行なう。この試薬は二酸化チタンの存在で Lemon 黄色を呈し、この吸収のピークで測った吸光度は存在する二酸化チタンの重量に比例する。対照の吸光度の平均値を積算重量分布 100% において計算する。

結果：図-3 に得られた結果を示す。

5.3 カーボンブラック (Buffered line start 法)

試料：粉状カーボンブラック

密度 1.80 g/ml

組成：{ 分散液 分散液 100 Vol. に対し
カーボンブラック 0.5wt
Lissapol N 1 滴
Spin fluid 20% W/V グリセリン/蒸留水
Buffer 溶液 1ml 蒸留水

プログラム：密度差 ($d_1 - d_0$) = 1.80 g/ml - 1.05 g/ml = 0.75 g/ml

図 5 赤色酸化鉄

Spin fluid 粘度=1.75cp

ストークス径 (μ)	スピード (rpm)	Spin fluid Vol (ml)	遠心時間 (秒)
2.0	2000	30	102
1.0	2000	30	409
0.75	4000	30	182
0.5	4000	30	409
0.3	6000	30	507
0.2	8000	30	639
0.1	8000	30	2560

操作: 5.2 と同様

結果: 図-4 に示す。

5.4 赤色酸化鉄 (Buffered line start 法)

試料: 粉状赤色酸化鉄

密度: 5.24 g/ml

組成: { 分散液: 0.005 mol/l ピロリン酸溶液 100
Vol に対し酸化鉄 0.5 wt
Lissapol N 1 滴
Spin fluid: 30% W/V グリセリン/蒸留水
Buffer 溶液: 1 ml 蒸留水

プログラム: 密度差 ($d_1 - d_0$) = 5.24 g/ml - 1.07 g/ml
= 4.17 g/ml

Spin fluid 粘度=2.51cp

ストークス径 (μ)	スピード (rpm)	Spin fluid Vol. (ml)	遠心時間 (秒)
2.0	1000	30	105
1.0	1000	30	426
0.75	2000	30	189
0.5	2000	30	426
0.4	2000	30	664
0.3	4000	30	295
0.25	4000	30	426
0.2	4000	30	664

操作: 5.2 と同様

分析: 各フラクションおよび対照試料各 3 ml に対し

7 ml の濃塩酸 (36%) を添加し, 熱板上にて 70°C 30 min 加温して酸化鉄粒子を溶解する。この着色溶液を厚さ 1 cm のセルに入れ, 分光光度計で波長 410 m μ における吸光度を測定して酸化鉄の濃度を定量する。

結果: 図-5 に得られた結果を示す。

6. 結 び

ICI-Joyce LoebI 円盤形遠心機の構造, 理論, 使用法, 顔料に対する実施例などの概要を紹介したが, 本機を使用しフタロシアニンブルーの粒度分布測定の詳報を別報¹⁾に述べてあるから説明の都合上多少重複するところがあるが参照されたい。

文 献

- 1) 豊島, 大野, 矢内, “遠心沈降法によるフタロシアニンブルーの粒度分布測定”, 本誌, 本号(1970)
- 2) J. Beresford, J. Oil & Colour Chemist' Assoc., 50, 594 (1967)
- 3) 粉体工学研究会編, “粉体粒度測定法”, p. 142 (1965)
- 4) 粉体工学研究会編, 前出, p. 215 (1965)
- 5) 酒井, 吉川, 小橋, 色材, 34, 33 (1961)
- 6) E. Atherton, A. C. Cooper, M. R. Fox, JSDC., 80, 521 (1964)
- 7) J. Beresford, 前出, 50, 600 (1967)
- 8) J. Beresford, 前出, 50, 601 (1967)
- 9) M. W. F. Burt, AWRE Report, 0-76/64 (1964)
- 10) 粉体工学研究会編, 前出, p. 128 (1965)
- 11) 日本化学会編, “実験化学講座 1”, p. 473 (1957)
- 12) Joyce, LoebI & Co. Ltd., “Joyce LoebI Information, Disc Centrifuge for particle size determination” (1966)
- 13) Joyce, LoebI & Co. Ltd., “ICI-Joyce, LoebI disc centrifuge, Application reports”, Feb. (1970)
- 14) W. C. Johnson. Monograph, 28, Vol. 11, “Organic reagents in metals”, (1964), Hopkins and Williams