機械的攪拌による液-液分散 (第 2 報¹⁾) 直接顕微鏡写真法 による液滴粒子の測定について

久保忠道, 築山俊一, 高村 彰,^{2a)} 高嶋 巖^{2b)}
明治薬科大学,^{2a)} 東京理科大学工学部^{2b)}

Liquid-Liquid Dispersion on Mechanical Agitation. II.¹⁾ New Measurement Method of Particle Size

TADAMICHI KUBO, SHUN'ICHI TSUKIYAMA, AKIRA TAKAMURA^{2a)} and IWAOKI TAKASHIMA^{2b)}
Meiji Pharmaceutical^{2a)} College and Science University of Tokyo^{2b)}

(Received September 14, 1970)

A direct microscopic photography is proposed for the particle size determination of liquid-liquid dispersion.

The apparatus consists of a cylindrical vessel ($d_T=150$ mm) made of clear acrylic resin and a Rushton-type impeller ($d_I=49$ mm). A microscopic camera was immersed directly into the agitated liquid. Water and a mixture of C_7H_{16} and carbon tetrachloride (s.g.=1.000) were used as continuous phase, and dispersed one.

The photographs of the droplets were concurrently taken by the direct and indirect methods.

The following results were obtained:

1) It was possible to take photographs of the droplets by the direct method as clear as those taken by the indirect method.

2) In the case of non-coalescence of the droplets, the mean diameter and particle size distribution were the same by both methods.

It is, therefore, concluded that the direct method is better than the indirect one for the observation of unstable dispersions.

液-液分散操作に及ぼす攪拌効果の検討を目的とし、一連の実験的考察を行なっている。第一報では、凝集が比較的起りにくい条件下で、攪拌機の回転数や羽根角度を変えた実験を行ない、分散効果について報告した。しかし、従来の間接写真法では試料の取出時における物理化学的条件の変化や、測定中における液滴間の凝集などの諸問題があった。そこで液滴の生の状態ですみやかに測定するために、分散操作を行なっている攪拌槽内に直接顕微鏡を挿入し写真を撮影する方法を考案した。

今回の実験は回転数 330 rpm, 比重 1.00 の条件で従来の間接写真法と新しい直接写真法との両方で同時に実験を行ない、液滴の形状や大きさおよび分布状態などについて比較検討をした。

実 験 の 部

装置と実験法 Fig. 1 に攪拌装置の概要を示した。攪拌槽は直径 150 mm, 高さ 200 mm のバツフル付メタクリ製、攪拌羽根は直径 49 mm ステンレス製 Rushton 標準型 (放射状 6 枚羽根) を使用した。分散相に水と同比重 (s.g.=1.00) に調整した $n-C_7H_{16}$ と CCl_4 の混合液を用い、連続相には蒸留水を用いた。分散相濃度は 2.0% (v/v) で全液を 2000 ml とした。すなわち蒸留水 1960 ml を槽内に注入後、羽根を液の中心部に取付け、足ながロートを用いて 40 ml の分散相が 1 つの球形になるよう静かに注入し羽根中心上にのせた。回転数は 330 rpm で 1 hr 連続攪拌を行ない、分散開始後は 6, 10, 20, 35 および 60 min の 5 点で撮影を行なった。

顕微鏡写真測定法——従来の間接写真法と今回考案した直接写真法についてその操作法を述べる。

間接写真法：径 5 mm, 長さ 200 mm の試料採取用ガラス管を用い、攪拌されている液を槽内の羽根先端部付近より採取し、径約 30 mm の時計皿に 1—2 滴静かにのせた。この時計皿を下部からケーラー照明装置により適量の光量を照射し、すみやかに分散粒子を顕微鏡写真に撮った。この時、時計皿上の分散粒子は表面と底面

1) 日本薬学会第 90 年年会で発表, 北海道, 1970 年 7 月。

2) Location: a) Yato-chō, Tanashi, Tokyo; b) Kagura-zaka, Shinjuku-ku, Tokyo.

Fig. 1. Agitation Apparatus and Direct-Microscopic Photography

Fig. 2. Detail of Apparatus

の間に分布しており、どの位置にピントを合わせるかによって分散粒子の分布状態が多少異なる。したがって、写真撮影に上、中、下三層を平均的に行なった。なお、この間の実験操作には約 10 sec から 20 sec の時間を要した。

直接写真法：顕微鏡本体から鏡筒部だけを取りはずし、これを直接液中に挿入し、顕微鏡用アダプターを用いてカメラを取り付けた。液中で顕微鏡写真撮影を行なう場合、対物レンズの先に液があると写真全体が不透明となる。そこで Fig. 2 に示すように、対物レンズの先端に被写体の位置までシリンダー状のガラスキャップ³⁾を取り付け、このキャップの先端部に厚さ 1 mm の円形ガラス板をはめて接着し、⁴⁾ 対物レンズと被写体の間に分散液がはいらないようにした。分散粒子が細分化されるにしたがって液全体が不透明になるので、光量はそうとう明るい必要があり、攪拌槽の底面と側面から 600 W の写真用ライトをあてた。

写真撮影の際、カメラに振動を与えず短時間に多くのシャッターがきれるよう、モータードライブ (1 sec に 3 コマ) を用いてカメラのファインダーで分散状態をのぞきながらシャッターをきった。今回の実験 (330 rpm) においては、シャッタースピードを 1/1000 sec および倍率 40 倍で撮影した。

撮影後、フィルムはフジ SS を用い、白黒の濃淡をはっきりさせるため D-19 現像液⁵⁾ を用いて現像し、印画紙にはフジ V-3 を用いて鮮明な粒子像が得られるよう心がけた。

解析方法——粒径の測定は同一大きさに引き伸ばしたマイクロメーター写真と比較して行なった。この際、人為的誤差が出ないように複数の測定者に同一条件で撮影した写真を同一枚数に分配し、各写真上の液滴を全部測定した。測定個数は実験条件にかかわらず、両方法とも 1000 個前後に統一した。データーの処理は IBM 1620 を用い、平均粒径 $d_1 = \sum d_i / n$ 、面積平均粒径 $d_2 = \sqrt{\sum d_i^2 / n}$ 、体積平均粒径 $d_3 = \sqrt[3]{\sum d_i^3 / n}$ 、および標準偏差 $\delta = \sqrt{\sum (d_i - d)^2 / n}$ を求めた。さらに、 d_1 で 20 μ 間隔に 300 μ まで 15 等分した粒径分布も求めた。

結果および考察

分散粒子写真の比較

分散相の重比を連続相のそれと等しくした理由は重力および遠心力の影響を除き沈降を防止するためである。また、分散相の量を少なくした (2.0% v/v) 理由は分散粒子相互間の衝突を少なくするためである。このような考慮のもとに直接写真法と間接写真法で同時に撮影した。Fig. 3 はこのようにして得られた写真である。2 枚の写真を比較してみると、分散している粒子の形状 (球状)、大きさ、個数および分散状態ともほとんど類似してい

3) 直径 17 mm, 長さ 30 mm.

4) エポキシ樹脂性.

5) 無水亜硫酸ナトリウム 90 g, 炭酸ナトリウム・1 水塩 52.5 g, ハイドロキノ 8 g, 息化カリウム 5 g, メトール 2 g, 温湯を加えて 500 ml にする.

Fig. 3. Dispersed Droplets of Microscopic Photography

Fig. 4. Particle Size Distribution (330 rpm)

Fig. 5. Mean Length Diameter v.s. Agitation Time (330 rpm)

Fig. 6. Standard Deviation v.s. Agitation Time (330 rpm)

た。写真の鮮明さにおいても直接法の方に少し粒径の輪かくが黒ずんでみえる欠点はあるが、粒径測定には十分な鮮明さで撮れた。

粒径分布の比較

Fig. 4 はこの実験開始後 6 min から 60 min までの粒径分布の比較である。各時間共類似した分布形を示した。Fig. 5 は平均粒径の 6 min から 60 min までの経時変化の比較で、両者の変化傾向はほとんど一致し両対数グラフ上で直線的に減少している。Fig. 6 は粒径の標準偏差値を用いて両方の液滴径のばらつきの度合を比較したもので、この値もほぼ一致した。

したがって、Fig. 3, 4, 5 および 6 から分散状態は直接写真法と間接写真法との間で一致し、測定結果に差はないと結論づけられるようである。

直接写真法の利点について

実験操作上の利点として、1) 実験者が少数ですむ事、2) 顕微鏡を液中に固定するため常に一定の場所を通過する粒子が撮影できる事、3) モータードライブカメラの使用により撮影が迅速にでき、一定時間内に直接写真法で撮影できる粒子個数が間接写真法の 5 倍から 10 倍多い事などがあげられる。

また分散粒子が槽内で攪拌されている状態で直接撮影できる事は動的な条件下での分散状態の直接測定を可能にした。そして間接法では起りやすかった試料の採取前後における粒子の破壊や合一を未然に防げるようになった。

今回は連続相と分散相の比重を同じにしたため、重力の作用による分散粒子の浮遊や沈降を防ぐ事ができ、直接法と間接法との間に測定値の差がなかった。しかし、1) 連続相—分散相の比重差が大きい時、2) 連続相と分散相の界面張力の値が接近している時、3) 分散粒子のブラウン運動が無視できないほど小さくなった時など、粒子同志の合一が起りやすい条件の場合、従来の間接写真法では正確な値を求める事が困難であるが、直接写真法を用いればいずれも割合容易に測定できるであろう。

なお今後の問題として、顕微鏡倍率の向上、高速回転下での撮影などが残されている。