粒子間相互作用力の直接測定*

荒川 正文** 安田 真一***

The Measurement of Interaction Force on Microparticles

by

Masafumi ARAKAWA and Shinichi YASUDA

(Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji)

The interaction force between microparticles was measured with an electrobalance directly in various atmospheric conditions, particularly in the humidity controlled air, nitrogen and vacuum. The interaction force of glass microspheres in a dried atmosphere changed inversely as the square of the distance between two particles. It was considered that the attractive force was resulted from the Coulomb force between the particles. However, it was difficult to establish the relation between the attractive force and the particle size, because the attractive force was influenced strongly by the experimental condition.

The interaction force between the hydrophilic particles in humid air was so little as to be neglected when the particles were brought close together. But the cohesive force of the particles needed to separate them each other was larger than the Coulomb force and it varied with humidity of air. The cohesive force did not change at the lower humidity range, but increased rapidly at the humidity of 60% or above. These results suggest that in a humid atmosphere the interaction force between the particles results from the capillary condensation of water vapor associated with the contact of two particles.

(Received Feb. 10, 1977)

1 緒 言

固体粒子間に作用する力は粉体の基礎的な性質に関連して重要であるが、その作用機構はもちろん、測定法も必ずしも確立されていない。粒子間作用力の原因としては London-van der Waals 力、静電気力、粒子表面に存在する水分などの液膜による凝集力などが考えられている。固体物質間の van der Waals 力は巨視的な試料については幾つかの測定例が報告されており、また粒子間げきの水膜による凝集力は Rumpf, Gillespie⁸⁾ その他によってかなり詳細に検討されている。しかし、粒子間の作用力として実測された例はあまりないようである。

また、粉体の個々の粒子間の付着・凝集力の測定方法⁹⁾¹⁰⁾としては、粒子集合体の特性、すなわち安息角、せん断応力、流動化限界力などを粒子の集合状態や平均粒子径などを仮定して解析し平均的な力として求める間接法と、遠心力、振動などにより粒子-平板間の付着力を測定する方法、また、振子やバネ秤などを用い

て直接測定する方法などが試みられている。最後の直接法は比較的大きい粒子に適用され、微粒子について実験した例は見あたらないようである。

著者らは高感度の電気てんびんを用いて 100~1 000 μm の粒子間作用力を粒子間距離の関数として測定し、二、三の興味ある結果が得られたので報告する。

2 実 験

2・1 装置

測定装置は Fig. 1 のように、粒子間力を検出するてんびん部と粒子間距離を変える試料微動機構および記録計で構成される。検出部は感度 0.2 μg の Cahn 2000RG 形電気てんびん A で、荷重によるてんびんさおの傾きを光電管で検出し、コイル B に電流を通して傾きをゼロに戻すと同時に荷重量に比例するその電流値を記録計に記録する。このてんびんの吊糸に、細いガラス繊維に接着した試料粒子 P を吊し、その下に同じくガラス繊維に付けた他の粒子を置く。立体顕微鏡 C で観察しながら、下方の粒子を取付けた試料台 D を微動装置 E により水平面内で移動させ上下粒子を正しく対向させる。試料台 D はベローズ F に固定しており、同期モータ M により一定速度で作動するマイクロシリ

* 原稿受理 昭和52年2月10日

** 正 会 員 京都大学化学研究所 宇治市五ヶ庄

*** 京都大学化学研究所 宇治市五ヶ庄

Fig. 1. Schematic diagram of apparatus.

ンジGから毛細管を通して内部に満たしたエチレングリコール液量を増減させて上昇または下降する。その速度はモータの減速歯車の交換によって調整するが、主として $0.4 \mu\text{m}/\text{sec}$ とした。また、別に試料台Dに圧電素子を取付け、印加電圧を一定速度で変換することにより一層微小な粒子間距離の変化も得ることができる。

これらの上下微動機構によって粒子間距離が接近し粒子間力が作用しはじめるるとてんびんにかかる荷重が変化し、粒子間距離の関数として記録計上に記録される。装置は除震台上に置き外部の振動を防いだ。

てんびん部、試料微動機構とも排気系によって 10^{-4} torr まで排気でき、系内のふん囲気を窒素その他の気体や種々の湿度の空気などに保つことができる。装置

Fig. 2. Photograph of apparatus.

の外観を Fig. 2 に示しておく。

系内の湿度は濃硫酸および種々の塩類の飽和水溶液を通して平衡になった空気を循環させて調節し、装置内に毛髪湿度計を置いて測定した。

2・2 試料

試料は等方性で表面の性質などもわかっているガラス球粒子で直径 $100 \sim 1000 \mu\text{m}$ のものを用いた。また、表面の付着水分の影響を知るために、これらをメチルクロロシランで処理し表面を疎水化したものも作成した。これらの粒子は立体顕微鏡の下で $10 \sim 20 \mu\text{m}$ のガラス繊維の先端に接着剤で接着し、てんびんの吊糸または下側の試料台に取付けるが、接着剤が存在することの影響を検するためにガラス繊維の一端を熔融して球状としたものも一部使用した。その一例を Fig. 3 に示す。すべての実験は上下粒子ともほぼ等しい径のものを対向させて行った。

Fig. 3. Glass microspheres.

3 結 果

比較的乾燥した空気中（湿度30～40%）の粒子、または通常の大気中でもシリコン処理を行った粒子についてよく得られる典型的な記録例を Fig. 4 (a), (b) に示す。X軸は粒子間距離、Y軸は粒子間力（てんびんにかかる荷重として）である。上下の粒子は最初 $50 \sim 100 \mu\text{m}$ の距離で相対しているが、粒子間距離が小さくなるにつれて引力が作用しはじめる（A点）。距離の減少とともに引力は急に増加し（B点）、上下の粒子が接触すると（C点）てんびんにかかる荷重がゼロになる。つぎに、下の粒子を下げ、粒子が離れると荷重は接触時の値となり（D点）、粒子間距離の増加につれてほぼ対称的に引力が減少する。これらのポテンシャル曲線 ABC, DE は力が距離の2乗に反比例していることを示している。この操作を繰返して何度も

Fig. 4. The typical potential curves.

粒子の接触, 分離を行うと粒子間力が増加するが数回では飽和に達する. その例を Fig. 5 に示しておく. 図において F_m は接触時の粒子間力を示す.

このように同じ試料について同じときに繰返し測定を行うとある傾向をもつ現象を示し, 再現性もあるが, 同じ粒子径の試料でも測定日時が変わると粒子間力は大きく変り, たとえば $100 \mu\text{m}$ の粒子で 6, 7, $40 \mu\text{g}$, $250 \mu\text{m}$ の粒子で 2, 6, 9, 100, $200 \mu\text{g}$ というような値をとった. また, 粒子間力と粒子径の間には相関性は全く認められなかった.

表面を処理していない粒子を比較的高湿度のふん囲気 (65~85%) 中で測定すると全く異った結果になる. その測定例を Fig. 6 に示すが, 力の変動が大きくて記録計のレンジを数回切替えねばならないために

Fig. 5. Variation of the interaction force with the number of contact. (RH: Relative Humidity)

Fig. 6. Typical chart of interaction force in the humid air.

見にくいので, 傾向をモデル的に Fig. 6 (b) に掲げておく. すなわち, 下側の粒子を近づけていくとかなり接近 ($10 \sim 15 \mu\text{m}$) してから弱い引力が作用し (A点), ついで急に強い力が働いて上下粒子が接触する (B点). 粒子間距離を離していくとてんびんにかかる荷重は距離とともに直線的に増加し (C点), 顕微鏡で観察しているところの過程では上下粒子は接触したままである. 接触時 (B点) の力の 1000 倍以上に達して (D点) 上下粒子が急に離れ, てんびんの荷重は測定開始時の値に戻る. 数種の試料について測定した接近時と分離時の力を Table I に示した. この場合は粒子間力と粒子径の間に相関性があるようにみえる.

Table I.

Particle size (μm)	Attractive force (Load, μg)	
	Approach	Detach
200	30	110
300	0	435
750	250	4 300
1 200	1 800	8 350

(Relative humidity 48%)

4 考 察

乾燥したふん囲気中や、シリコン処理した粒子について得られた Fig.4 のような結果は、静電気が粒子間力として働いているものと考えられる。粒子表面に一樣に反対荷電を帯電している2個の粒子間の静電気力 F_E は粒子表面間距離 a が粒子直径 D_P より十分に小さい場合(1)式で与えられる。

$$F_E = -Q_1 \cdot Q_2 \left(1 - \frac{2a}{D_P}\right) \frac{1}{D_P^2} \quad (1)$$

ここで Q_1 , Q_2 はそれぞれの粒子の正負の電荷である。

得られたポテンシャル曲線について F_E と粒子表面間距離の関係を見ると(2)式が得られた。

$$F_E = K \frac{-Q_1 Q_2}{(a + 4a)^2} \quad (2)$$

$4a$ は試料によって $8 \sim 40 \mu\text{m}$ 程度の値をとる定数である。

粒子間力 F_E が粒子表面間距離 a と $4a$ の和の関数であることは、この作用力が粒子表面に帯電した静電気力だけによるものならば、それは一樣に分布しているのではなく部分的に局在していることを示している。しかし、吊糸の影響などを考えると断定はできない。

また、同じ粒子でも日時を変えると粒子間力がかなり変化し再現性に乏しいこと、同じときの測定でも粒子の接触、分離を繰返すと Fig.5 のように引力が変化することなどを考えると、このような粒子の荷電は測定準備中の取扱いや外部ふん囲気の影響が大きい偶発的な要素を多分に含んでいるようである。たとえば Fig.4 のデータによってクーロン法則により粒子の表面電荷を計算すると約 $2.5 \times 10^{-12} \text{coul.}$ であった。

一方、Fig.6 に示したような変化はガラス繊維の末端を熔融させた系について比較的高湿度(60~80%)ふん囲気中で測定したときによく認められる。この程度の湿度中では親水性のガラス粒子表面はふん囲気中の水分が吸着・凝縮して薄い水膜を形成している¹¹⁾。最初の粒子接近過程で乾燥系のときのように粒子間引力が作用しないのは水膜のために表面電荷が消失するためであろう。粒子が極めて接近すると(A点)急に大

きな引力が働き(B点)すぐにてんびんの荷重がゼロになるのは、最初水膜表面が接触して表面張力により上下の粒子が引きよせられるが、水膜厚さが薄いからすぐに両粒子が接触し上部の粒子の重さが下の粒子で支えられることによると思われる。この状態では粒子接触部のせまい間げきに周囲の水分が凝縮して水環を形成するであろう。したがって、つぎに粒子を分離させる過程では強い水膜付着力によって上の粒子は下の粒子に付着したまま一緒に下降していく。このことは顕微鏡で観察しているとよくわかる。上の粒子がかなりの距離を下降できるのは吊糸のガラス繊維(長さ約25 cm)が完全に直線ではなく多少わん曲しているの、その弾性変形によるものである。したがってこの過程Cの部分では記録紙上の見掛けの粒子間距離に対して力は直線的に変化する。その弾性変形応力が粒子間付着力より大きくなると粒子は分離し(D点)、てんびんの荷重はもとの値、吊糸と粒子だけの位置E点に戻る。したがってD点の値は2個の粒子の水膜による付着力を示している。

ガラス繊維の末端を熔融してつくった直径 $140 \mu\text{m}$, $450 \mu\text{m}$, $600 \mu\text{m}$ の3種のガラス球についてふん囲気の湿度と粒子間付着力の関係をみると Fig.7 のようになる。ガラス粒子の粒子間水膜による付着力は湿度70%付近で急に大きくなり、80%前後で最大となってそれ以上の湿度では減少することが報告されているが、この結果も測定数が少ないが類似の傾向を示しているようにみえる。

Rumpf らによれば粒子間の液膜による付着力 F_H は粒子間げき液膜の毛管負圧と表面張力の和として(3)式で与えられる。

Fig. 7. The relation between relative humidity and attractive force of various glass beads.

$$F_H = \gamma \pi D_P \sin \beta \left\{ \sin(\beta + \delta) + \frac{D_P}{4} \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) \sin \beta \right\} \quad (3)$$

ここで γ は液の表面張力, β は Fig. 9 に示したような液膜を見込む中心角の $1/2$, δ は粒子表面への液の接触角で R_1, R_2 はそれぞれ(4)式で与えられる.

$$R_1 = \frac{\left\{ D_P (1 - \cos \beta) + \frac{a}{2} \right\}}{2 \cos(\beta + \delta)} \quad (4)$$

$$R_2 = \frac{D_P}{2} \sin \beta + R_1 \{ \sin(\beta + \delta) - 1 \} \quad (4')$$

a は粒子表面間距離である.

本実験において粒子接触部に存在する水分量はわからないが, 先に報告した同種のガラスビーズに対する水蒸気の吸着等温線から湿度60%程度以下では水は粒子表面に強く吸着されていると考えられるので, それ以上の吸着量が急増する分だけが粒子接触点に水膜架橋を形成すると仮定する. Rumpf の理論と比較するために接触点に存在する水の体積と粒子体積の比 ψ と, 粒子間の無次元付着力 $F = F_H / 2\pi\gamma D_P$ の関係を求めると Fig. 8 の破線のようになった. Fig. 8 の細線は(3)式による計算値で, 粒子表面間距離 a と D_P の比をパラメータとしている. この結果から本実験に用いた試料では a/D_P は大体 10^{-2} 程度であることがわかる. さらに接触角 $\delta = 0^\circ$ として β を計算し, F_H との関係の求めると Fig. 9 のようになり β は $2 \sim 5^\circ$ となった. この場合も実験結果は $450 \mu\text{m}$ の粒子を除いて定性的な傾向は一致している.

最初に述べたように, 粒子間作用力として London-van der Waals 力も考えねばならない. Hamaker 式によって計算すると, たとえば $1000 \mu\text{m}$ の球形粒子が $200 \text{ \AA}$ まで接近するとこの実験に使用したてんびんの感度で検出可能なはずである. しかし, この程度の微小距離を論議するためにはてんびんの傾きの検出精度が悪く, また粒子間距離の測定方法にも問題があるので現在の装置では測定が困難である.

Fig. 8. The relation between ψ and F_H .

Fig. 9. The relation between β and F_H .

5 結 語

固体の粒子間に作用する力を測定するために, 高感度の電気てんびんを用いた装置を試作した. 種々のガラス球粒子を試料としてふん囲気その他の条件を変えて粒子間作用力を測定した結果, 比較的乾燥した条件や表面を疎水化した粒子では静電気力によると思われる引力が距離の2乗に反比例して作用していることを示すポテンシャル曲線が得られた. また, 通常の大気, および高湿度ふん囲気中では水膜による付着力が支配的で, 静電気力はほとんど認められなかった. さらに水膜付着力による測定結果に対して Rumpf の理論による解析を試みた. なお, London-van der Waals 力による粒子間作用力はこの装置の精度では測定困難である.

(昭和51年11月28日 第14回粉体に関する討論会にて講演)

参 考 文 献

- 1) Abrikossova, I. I., and B. V. Deryaguin, Proc. Intern. Congress Surface Activity, 2nd. London, **3**, 398 (1957).
- 2) Kitchner, J. A., and A. P. Prosser, Proc. Roy. Soc., **A242**, 403 (1957).
- 3) Black, W., G. V. de Jongh, G. Th. G. Overbeek, and M. G. Sparnay, Trans. Faraday Soc., **56**, 1597 (1960).
- 4) Tabor, D., and R. H. S. Winterton, Proc. Roy. Soc., **A312**, 435 (1969).
- 5) Israelachvili, J. N., and D. Tabor, Proc. Roy. Soc., **A331**, 19 (1972).
- 6) Hunklinger, S., H. Geisselmann, and W. Arnold, Rev. Sci. Instr., **43**, 584 (1972).
- 7) Pietsch, W., and H. Rumpf, Z. Techn. Chem., **15**, 885 (1967).
- 8) Gillespie, T., and W. J. Settineri, J. Colloid & Interface Sci., **24**, 199 (1967).
- 9) Zimon, A. D., "Adhesion of Dust and Powder" (1969) Plenum Press
- 10) 荒川正文, 色材, **48**, 165 (1976).
- 11) 西野 操, 荒川正文, 材料, **22**, 663 (1973).