吸着水にもとづく粉体付着力の発生機構

—— 液橋の厚みについて ——

Adhesive Mechanism due to Water Vapor Adsorption
on Powder Particles

—— The Thickness of Liquid Bridge ——

山口 敏 秀* 富 田 正 憲*
Toshihide yamaguchi Masanori Tomita
近 沢 正 敏* 金 沢 孝 文*
Masatoshi Chikazawa Takafumi Kanazawa

1. 緒 言

粉体物性のひとつである付着力は種々の方法によって測定される。しかし飽和蒸気圧以下での付着力の測定結果を相対圧と結びつけ詳細に検討している例は比較的小ない。著者ら¹⁾は既報にて、試料としてガラスビーズ、粒状尿素、ハロゲン化アルカリを用い、電気天秤により一接点当りの付着力を求め、吸着等温線との比較から、付着力の発生機構について論じた。さらに、液橋による付着力が生じ始める点における水膜の厚み—その液橋の厚み—を知ることは、固体表面に吸着した水膜にもとづく各種の界面現象および粉体物性変化の各機構を考える上でも大きな意味を持つ、と思われる。そこで本報では、加熱して繊維状に引伸した Pyrex ガラスの毛細管および棒の各粉碎試料に対して水蒸気、メタノールの各吸着を行ない、その結果から液橋水膜の厚みを概算した。また平均半径 20 Å の細孔を有する Vycor 多孔質ガラスへの窒素、水蒸気、メタノールの各吸着を行ない、それから得られた細孔分布曲線の比較から、Kelvin 式に対して若干の考察を加え、水膜の厚さについてさらに検討を加えた。

2. 実 験

2.1 試料

試料として岩城硝子 K K 製 Pyrex ガラス管、ガラス棒、ガラス板、および Corning 社製多孔質ガラス (Vycor #7930) を用いた。これらの組成を Table 1 に示す。

Table 1 Chemical composition of samples

component	Pyrex glass (%)	Vycor glass(#7930) (%)
SiO ₂	80.9	96.0
B ₂ O ₃	12.7	3.0
Al ₂ O ₃	2.3	0.4
ZrO ₂		
Na ₂ O	4.0	
K ₂ O	Trace	Trace

付着力測定用の試料球は、Pyrex ガラス管を加熱し繊維状に引伸し、さらに先端を熔融して球状にした。粒径が 1.2~3.7 mm のものを各種用意した。これらの球状試料の洗浄は、次の順で行なった。(1)特級ベンゼン中に侵す。(2)ドライヤーで加熱後、酸素バーナーでフレーミング。また試料板の洗浄は次の順で行なった。(1)特級ベンゼン中に侵す。(2)ドライヤーで加熱後、蒸留水で洗浄する。ここで水による接触角がゼロになることを確認した。

吸着実験用試料は、Pyrex ガラス管とガラス棒を加熱して繊維状に引伸し、メノウボールミルで約20分間粉碎して得た。粒径範囲は 74~381 μm の間にそろえた。これを特級ベンゼン中に放置後、吸引ろ過した。さらに 10⁻⁴mmHg 下で減圧脱気したのち、シリカゲルデシケター中に保存した。Vycor 多孔質ガラス試料は、蒸留水中に保存しておいたものをメノウボールミルで粉碎して調製した。粒径範囲は 4~6 mm、窒素吸着より求めた表面積は約 200 m²/gr であった。洗浄の目的で30%過酸化水素中において 100°C・4hr 加熱した上、実験に供した。

2.2 測定事項

昭和54年3月8日受理
*東京都立大学工学部工業化学教室 (〒158 東京都世田谷区深沢 2-1-1) TEL03-717-0111

2.2.1 付着力

球状試料と板状試料の間に働く一接点当りの付着力を電気天秤（島津製作所RM500型）を用いて測定した¹⁾。なお静電気による付着力を除くため水蒸気を一度送りこんでから排気した。

2.2.2 吸着量

上述の試料について水蒸気、メチルアルコールの各吸着量を測定した。Pyrex 試料に対しては、水銀カットオフを用いた容量法で、また多孔質ガラス試料に対しては、電気天秤を用いた重量法で、おのおの行なった。表面積の測定は吸着質として窒素を用い、その分子断面積を $16.2\text{\AA}^2$ として算出した。

3. 結果および考察

3.1 付着力

3.1.1 水蒸気吸着にもとづく付着力

吸着水にもとづく粒子-平板間付着力と水蒸気圧との関係を Fig. 1 に示す。相対圧の低い部分では、付着力は検出されず、相対圧 (P/P_0) 0.4 にて初めて認められるようになった。その後水蒸気圧が増加しても大きな付着力の変化はなく、 $P/P_0 \approx 0.65$ において再び付着力は急増した。そして、 P/P_0 が 0.8~0.9 で極大値をもち飽和蒸気圧に近づくにつれ減少した。このような付着力の変化傾向は、粒径を違えた時や、ガラスビーズ、ハロゲン化アルカリ、尿素を試料とした前報¹⁾でも認められ、定性的比較の意味では再現性が良いといえる。液体架橋による付着力は、液体の体積が増加するに従って減少すると

Fig. 1 Change in adhesive force of Pyrex glass particle-plate at a contact point with water vapor pressure
—○— : adsorption, —△— : desorption

いわれる²⁾。したがって高圧部における付着力の減少は、付着力が液橋にもとづくために起こったもの、と考えられる。

また同図に、脱着による付着力変化を示す。 $P/P_0 \approx 0.6$ 以上では吸着時と脱着時における付着力はほぼ一致しており、それ以下の水蒸気圧ではヒステリシスが生じた。また脱着平衡致達時間は、高圧側で短時間であるのに対し、低圧側では長時間必要とした。もしも吸着水が液体的性質を具備しているならば、脱着平衡に達する時間は短くなり、ヒステリシスは生じないと思われる。ガラス表面への水蒸気吸着において、吸着・脱着等温線はかなり低圧でもヒステリシスを生じ一致しない、との報告もある³⁾。これらのことから考えると、低圧における吸着水分子は、相互に、また吸着剤表面と強固に水素結合的に結合している可能性がある。吸着・脱着にもとづく付着力測定において、粒子径をもっと大きくすると (8mm)、付着力の認められるようになる圧、増加しはじめる圧、ヒステリシスの生じる圧のおおのが、いずれもわずかに変動はするものの、変化傾向はほぼ一致している⁴⁾。付着力の発生機構は、粒径の値といったような粒子の幾何学的形状よりも、表面吸着水分子の集合系としての存在状態と、その水分子の持つ物理化学的特性、に負うところが大きいといえよう。

3.1.2 メタノール吸着にもとづく付着力

メタノール吸着にもとづく付着力と蒸気圧との関係を Fig. 2 に示す。付着力は、 $P/P_0 \approx 0.6$ という高圧になって初めて検出される。各種の無孔性試料に対するメタノ

Fig. 2 Change in adhesive force of Pyrex glass particle-plate at a contact point with methyl alcohol vapor pressure
—○— : adsorption, —△— : desorption

ール吸着の結果から、臨界相対湿度に近い高圧部を除き全圧領域において吸着層はほぼ単分子層である、と判断される⁹⁾。メタノールが極性基を表面にむけて吸着したとすると、粒子・平板におのおの単分子吸着したメタノール同士の水素結合は、 CH_3 基によって妨害されるであろう。一方、高圧域における細孔への凝縮は当然起こりうる。したがって、メタノールによる付着力が低圧域で検出されなかったのは、吸着膜がまだ液体的性質を持っておらず、かつ先に述べた理由で吸着分子相互の水素結合ができないため、と判断できる。そして高圧域になって初めて液橋の形成が可能になり(3.2.1)、付着力も観察されるようになった、と解釈される。以上のことは、前報で提出した付着力の発生機構をうらづけるものである。

3.1.3 粒径と表面の粗度が付着力に及ぼす影響

粒径の違いにもとづく付着力の変化をFig. 3に示す。一般に付着力は粒径の増加とともに増大するとされている。Fig. 3を見ると、全体的にはそのような傾向がある。

粗面化した平板試料と滑らかな試料粒との間の付着力は、 $P/P_0=0.7$ 付近まで測定したところ、電気天秤では検出されなかった。粗面に対する付着力は、滑面に対する付着力の大体 $1/10$ 程度あるいはそれ以下、とされている⁹⁾。本実験における付着力は大きくとも 0.1 dyn のオーダーであり、粗面化によって 0.01 dyn 以下のオーダーになったとすると、電気天秤の測定限界を越えるため、検出されなかったものであろう。粗面に対する付着力は、有効接触面積が滑面に対しての場合に比べて減少するため、架橋力を形成する表面張力や毛管引力の働く

Fig. 3 Relationship between adhesive force and particle size under various water vapor pressures
—○— : $P/P_0=0.8$, —△— : $P/P_0=0.74$

方向、大きさが分散されていると推定される。したがって架橋にゆがみが生じて不安定になり、より小さい力で分離が可能になったもの、と解釈できる。

3.2 毛管凝縮の有無および液橋の厚みについての検討

吸着水分子相互間の水素結合に起因する付着力から液体架橋による付着力へ変化する圧領域は、 P/P_0 が $0.6 \sim 0.65$ の間と予想される。その圧における吸着層の厚みについて検討を加えた。

3.2.1 Pyrex ガラス粉碎試料への水蒸気、メタノールの各吸着

ガラス管およびガラス棒より作製した試料の水蒸気吸着等温線をFig. 4に示す。 P/P_0 が 0.6 以下では、両者はほぼ同一の吸着等温線を示した。しかし毛細管粉碎試料では $P/P_0 \approx 0.6$ において著しく立ちあがり、吸着量の急激な増加がみられた。この現象は毛細管内に水蒸気が凝縮したため起こったものと推定される。ここで円筒形粒子の毛管径を算出してみた。ガラスビーズ粉碎試料など数種の無孔性試料への水蒸気吸着等温線より求めたおおよその多分子吸着層の厚み t と、Kelvin 半径 r_K とから次式によって細孔半径 r_p を求めた。

$$r_p = r_K + t \quad \dots\dots (1)$$

今の場合毛管は両端の開いた cylinder 型と考えられるため Kelvin 式は(2)式を用いた。

$$r_K = \gamma V \cos \theta / RT \ln P/P_0 \quad \dots\dots (2)$$

γ : 表面張力, V : モル分子容, θ : 接触角

ここで γ はバルクな水の値を、 θ はゼロとして計算した。水蒸気圧 $P/P_0=0.6$ で毛管凝縮が起こったと仮定すと

Fig. 4 Adsorption isotherms of water vapor on Pyrex glass particles at 20°C

—△— : prepared by grinding hollow Pyrex capillary
—○— : prepared by grinding slender Pyrex rod

Fig. 5 V - t plots for methyl alcohol vapor adsorption on Pyrex glasses at 20°C
 —△—: prepared by grinding hollow Pyrex capillary
 —○—: prepared by grinding slender Pyrex rod

$r_K = 10.9\text{Å}$, $t = 7.5\text{Å}$ であるから r_p は 18.4Å となる。

水蒸気吸着を行なったものと同一の試料に対してメタノールの吸着を試みた。ガラス棒粉碎試料を基準とした V - t プロットを **Fig. 5** に示す。毛細管粉碎試料では折点がみられ、この点すなわち $P/P_0 \div 0.65$ で毛管凝縮が起こったもの、と判断される。

以上をまとめると次のようになる。①管径約 37Å の両端の開いた cylinder 型の細孔には水蒸気圧 $P/P_0 \div 0.6$, メタノール蒸気圧 $P/P_0 \div 0.65$ で凝縮が起こる。②おのおのの蒸気圧は、液体架橋によると思われる付着力が生じはじめるそれより、やや小さい値である。これらより、水蒸気にもとづく付着力において、 P/P_0 が 0.6 以上では液橋の形成が可能であると判断される。また、液橋は厚みのうすい円板状とみなせるので、Kelvin 式として cylinder 型細孔の場合と同様(2)式を用いることができる。そこで粒子-平板接点に生じる液橋の厚みとして約 37Å という値が概算される。これは粒子、平板のおおのに吸着した水分子層の厚みとしては約 19Å であり、吸着分子層数では $5 \sim 6$ 分子層である。

3.2.2 Vycor 多孔質ガラス粉碎試料への窒素、水蒸気、メタノールの各吸着

(a) 脱気条件の設定 加熱脱気温度に対する表面積、重量の各変化を **Fig. 6** に示す。表面積は加熱温度上昇とともに増大し、 180°C で約 10% 増となった。一方重量はこの温度までに 2% 減少した。しかしそれ以上の温度で、両者はほぼ一定であった。また加熱脱気時間に対する表面積、重量の各変化を **Fig. 7** に示す。表面積は約 12hr 脱気で最大になるとみなせる。しかしその変動は 2% 程度であり、脱気時間の影響は少ないと判断できる。また重量は、加熱脱気初期では急激に減少し、その後は

Fig. 6 Changes in surface area and weight of Vycor porous glass(#7930) with heating temperature.
 —○—: surface area, —△—: weight

Fig. 7 Changes in surface area and weight of Vycor porous glass(#7930) with heating time
 —○—: surface area, —△—: weight

ほとんど変化しない。以上のことより、脱気条件として 180°C , 12hr と定めた。

(b) 吸着等温線および細孔分布曲線 多孔体に対する吸着質の吸着現象を、細孔表面への多分子層吸着と、その吸着層の厚さだけ細くなった細孔中への毛管凝縮と考え、細孔分布を求めた。Vycor 多孔質ガラスは半径 100Å の等球が充てんした構造であるとされている⁷⁾ けれども、計算の都合上円筒型モデルを用いた。よって Kelvin 式は次のものを用いる。

$$r_K = -2\gamma V \cos \theta / RT \ln P/P_0 \quad \dots\dots (3)$$

但し γ はバルクな水の値を、 θ はゼロとした。また細孔分布の計算は、Dillimore-Heal¹⁰⁾ により提出されたものを利用した。**Fig. 8** に窒素吸着等温線とその脱着等温線から求めた細孔分布を示す。細孔半径 20Å に分布のピークをもつ単分散型の多孔体であることがわかる。**Fig. 9**, **10** に、水蒸気とメタノールの各吸着等温線、およびそれらから計算した各細孔分布曲線を、それぞれ示す。平均細孔半径は **Fig. 9** からは 30Å , **Fig. 10** からは 23Å とそれぞれ得られた。

3.2.3 液橋の厚みについての検討

Fig. 8 Pore size distribution calculated from desorption isotherm of nitrogen on Vycor porous glass at -196°C
(a) adsorption isotherm, —○—: adsorption, —●—: desorption, (b) pore size distribution

高圧における付着力発生の要因と思われる液橋の厚みについては、3.2.1 で概算した。しかし、もし Kelvin 式にバルクな水の γ , $\theta = 0$ を用いることができないとすると、液橋の本当の厚みは概算値と異なってくることが予想される。また Pyrex 毛细管試料は Pyrex ガラス管を任意に引伸したものであり、孔径に関してもあいまいである。そこで孔径のわかっている Vycor 多孔質ガラスへの窒素、水蒸気、メタノール各吸着の結果を比較して、Kelvin 式に代入する γ , θ について検討し、液橋の厚みについて考察する。

前述のように、Vycor 多孔質ガラスの平均細孔半径は、窒素、水蒸気、メタノールの脱着等温線から計算す

Fig. 9 Pore size distribution calculated from desorption isotherm of water vapor on Vycor glass at 10°C
(a) adsorption isotherm, —○—: adsorption, —●—: desorption, (b) pore size distribution

ると、それぞれ 20Å , 30Å , 23Å である。一般にいわれているように窒素の脱着等温線から求めた平均細孔半径が正しいとすると、水、メタノールの脱着等温線から求めたそれらはいずれも、実際より大きな値である。まず、水蒸気吸着の場合を考える。平均細孔半径は、(1), (3)式によって脱着等温線上で吸着量が急激に変化する圧と関連づけられる。水の場合は $P/P_0 = 0.6$ である。前述のようにこの点における t は 7.5Å —約 2 分子層—である。これは $P/P_0 = 0.6$ における吸着層の厚みとしては妥当な値と思われる。したがって主として r_K の方が実際とは異なるものと推定される。その原因として、 γ にバルクな水の値を、 θ にゼロを仮定して計算したことをあげることができる。今仮りに接触角を 30° とすると、 $\cos 0^\circ / \cos 30^\circ = 1.15$ 程度で、 r_K は約 15% 増の値となりその

Fig. 10 Pore size distribution calculated from desorption isotherm of methyl alcohol vapor on Vycor porous glass at 10°C
(a) adsorption isotherm, —○—: adsorption, —●—: desorption, (b) pore size distribution

影響は小さいといえる。それゆえ γ 値がバルクな水の値からずれていることの方が、大きく作用しているのであろう。ここで $\gamma \cdot \cos \theta$ がどのような値になったら、(1)、(3)式によって実際の平均細孔半径を求めることができるのか、を試算する。 $r_p = 20 \text{ \AA}$ の場合 $r_K = 12.5 \text{ \AA}$, $r_p = 30 \text{ \AA}$ の場合 $r_K = 22.5 \text{ \AA}$ であるから $\gamma \cdot \cos \theta$ を $12.5/22.5 = 0.56$ 倍した値を用いればよいことになる。メタノールの場合にも同様に仮の補正係数 0.84 が得られる。窒素によって求められた細孔半径と、その他の吸着質によって求められたそれとが異なった場合、その原因が何か、また吸着質、吸着剤の極性などによって関係づけられるのかなどの詳細は、目下検討中である。しかし

ながら Vycor 多孔質ガラスにおける実験結果を単純に毛細管試料の結果にあてはめて、液橋の厚みについて考えてみたい。概算値は $r_p = 20 \text{ \AA}$ であったから、その時の r_K のかわりに Vycor の場より得られた仮りの補正係数をかけた $0.56 \cdot r_K$ を用いると $r_p = 14.5 \text{ \AA}$ となる。付着力測定は吸着過程におけるものであるから θ は大きいはずである。したがって r_K はさらに小さくなる可能性もある。これらのことから液橋の厚みは $28 \sim 37 \text{ \AA}$ の範囲にあると推測できる。

4. 総括

Pyrex ガラス製の球形、板状両試料間で生じた吸着水にもとづく一接点当りの付着力を電気天秤にて測定した。また Pyrex ガラス粉碎試料への水蒸気、メタノールの各吸着、Vycor 多孔質ガラス粉碎試料への窒素、水蒸気、メタノールの各吸着を行ない、高圧水蒸気下における付着力の主要因とみなされる生成液橋、の厚みについて、考察した。さらにガラス粒径、表面の粗度が付着力に及ぼす影響を検討した。

1) 吸着水にもとづく付着力は相対圧 (P/P_0) 約 0.4 で初めて検出され、0.65~0.75 の間で著しく増大した。このことと、Pyrex ガラス毛細管試料への水蒸気、メタノールの各吸着性との対応から $P/P_0 = 0.6$ では、粒子-平板接点間に明らかに水蒸気の凝縮が起こっている、と判断される。

2) $P/P_0 = 0.6$ における液橋の厚みは、表面張力にバルクな水の値を、接触角にゼロを仮定した Kelvin 式を用いて約 $37 \text{ \AA}$ と計算された。しかし一方、平均細孔半径 $20 \text{ \AA}$ の Vycor ガラスに対しての水蒸気脱着等温線から、その平均細孔半径を計算すると $30 \text{ \AA}$ となった。この原因は、表面張力、接触角に対して行なった仮定にあると思われる。このことを考慮したうえで $P/P_0 = 0.6$ における液橋の厚みを計算すると $28 \text{ \AA}$ となる。以上から $P/P_0 = 0.6$ における液橋の厚みは、 $28 \sim 37 \text{ \AA}$ であると推定される。

3) 付着力は粒径を大きくすると増大する傾向があった。また粗面に対する付着力は高圧水蒸気下においても検出されず、かなり小さいことが確認された。

本研究を行なうにあたり Vycor 多孔質ガラス試料を提供してくださいました石原薬品株式会社 岩田重雄博士に感謝いたします。

引用文献

1) 近沢正敏, 中島渉, 金沢孝文: 粉体工学研究会誌, **14**, 18 (1977)

2) W. Pietsch, H. Rumpf: *Chem. Ing. Tech.*, **39**, 885 (1967)

3) 高分子学会高分子と吸湿委員会編: “材料と水分ハンドブック” 共立出版 (1968) p.767

4) 金沢孝文, 近沢正敏: 化学工学協会東海支部第37回研究談話会講演予稿集 (1977) p.21

5) 浦野紘平, 水沢博士, 清浦雷作: 日化, 1970, 19

6) 青木隆一: 化学工学協会東海支部第37回研究談話会講演予稿集 (1977) p.3

7) 牧島亮男, 境野照雄: 材料科学, 11, 325 (1974)

8) D. Dillimore, G. R. Heal: *J. Appl. Chem.*, 14, 109 (1964)

Authors' Abstract

Adhesive Mechanism due to Water Vapor Adsorption on Powder Particles

—The Thickness of Liquid Bridge—

by

Toshihide YAMAGUCHI, Masanori TOMITA, Masatoshi CHIKAZAWA and Takafumi KANAZAWA
(Department of Industrial Chemistry, Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University)

The thickness of a liquid bridge which induces an adhesive force between powder particles under high water vapor pressures was studied. For this purpose, adhesive force generated at contact points between spherical and plate specimens of Pylex glass was measured by using an electrobalance, then a pore size distribution calculated from an isotherm of water vapor desorption on Vycor glass at 10°C was compared with that obtained from the nitrogen desorption isotherm at -196°C.

An adhesive force appeared at relative water vapor pressures (P/P_0) above 0.4, and it increased considerably in the P/P_0 range 0.65~0.75. Moreover, a capillary condensation occurred in a hollow Pylex capillary at P/P_0 above 0.6. From the above results, a liquid bridge at contact points between particles is considered to be formed above P/P_0 0.6. The thickness of the liquid bridge at P/P_0 0.6 is calculated to be 37Å by adding “multilayer thickness” to the “Kelvin radius”. The average radius of the Vycor glass, calculated from a nitrogen desorption isotherm, was 20Å, whereas the average radius calculated from the water vapor desorption isotherm was 30Å. Such difference between the pore radii will be attributed to assumptions that the surface tension for the adsorbed water layer is equal to that for a bulk water and that the angle of contact is zero. Considering these facts, it is estimated that the thickness of the liquid bridge at P/P_0 0.6 is within the range of 28~37Å.

「第16回粉体に関する討論会」印象記

粉体に関する討論会は今回で第16回である。大阪科学技術センターにて昭和53年11月7日~9日まで以下の4主題 (1)粉体の生成・合成 (2)粉体の物性・力学・反応性 (3)固液系 (4)粉体プロセスのもとに開催された。

会場は交通至便の地であり、参加者にとって好都合であった。私自身この会への参加は初めてであったが、全国から100名を越す参加者数に驚嘆した。討論会自体は特別講演・招待講演のない大会であったせいがあるいは一会場というせい、とにかく息つく間のない充実した討論の連続となった。日頃考えている事や研究成果に関して突っ込んだ討議が行なわれたことは増々、会の雰囲気を感じ上げると同時に粉体に関しての隆盛を感じさせる強く思われた。このように粉体の非常に多種多様な分

野に渡って活気ある討論が続いたことは一つの驚異であり、初学者にとっては非常に啓発的でさえあったと思われる。討論時間も1人10分間とっており長くもなくかと言って短かくもなく、むしろ理想的な時間配分であった。なかには熱心な討論が続き座長が苦慮される場面が何度かあったが、これも御座なりでない熱意が感じられるものであった。

懇親会では一転して和やかな雰囲気の中に、御国自慢の歌も飛び出し、和気あいあいのうちに大阪の夜を過ごした。これもひとえに大会としての運営のスムーズさに支援されたものであり府立大グループの皆様の御苦勞に感謝したい。

(遠藤 敦)