

粒子の表面物性と粒子間付着力

藤 正督・高橋 実

名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター
〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘10-6-19

Surface Properties of Particle and Adhesion Force between Particles

Masayoshi FUJI and Minoru TAKAHASHI

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology
Asahigaoka 10-6-19, Tajimi 507-0071 Japan

Powders are frequently used in material processing such as fabrication of ceramics. For the control of dispersibility and cohesion, it is indispensable to understand the adhesion force between particles. The adhesion force is influenced by the environmental factors to which the powder is exposed and the properties of the particles. In handling powder, the surface changes caused by humidity are especially important. In this paper, the influence of humidity and the physico-chemical properties of particle surfaces on the adhesion between particles were reviewed.

1. はじめに

粉体に関わる工業プロセスはセラミックスなどの固体材料製造において欠くことができない。この場合、作製された材料の良し悪しは粉体の分散、凝集状態に強く依存する。例えば、不均一分散状態や凝集塊が有る状態でセラミックを作製すると、密度不均一や欠陥を生じてしまう。この場合、本来期待されるような強度や性能に達しない。一方、製剤などにおける造粒操作のように粉体の凝集性を積極的に用いることもある。これら分散性、凝集性など粉体特有の性質の源は粒子間の付着力にある。それゆえ粉体の関与する各種プロセスにおいて、付着力がうまく利用される場合も、トラブルの原因となる場合も、付着力のコントロールは重大な関心事の一つである。

付着力は通常Van der Waals 力、静電引力、液架橋力、固体架橋力等の要因で生じる力の総和とみなされる。理論的解析も実験的検証もすすみ、理想的な系においては分子レベルからマクロのレベルまで体系づけられつつある¹⁾。しかしながら、身近で起こる各種粉体の付着性を比較検討してみると、それが著しく大きい場合、あるいは逆に小さい場合が良く観察される。このような違いは何によって引き起こされるのだろうか？もちろん付着力の発生要因の差、すなわち前述したVan der Waals 力、静電引力、液架橋力等の違いにより付着力の大きさは当然異なるであろう。その他に付着力を左右する各種の重

要な要因が挙げられる。たとえば粉体が置かれている環境や状態の差異、すなわち温度、湿度、あるいは粉体の充填率の違いがある。また、粉体粒子自身の特性、たとえば粒子の大きさや、その形状、表面の物理的・化学的特性等に、付着力の大小は強く影響される。実際に粉体を取り扱う場合において我々が観察する付着力は、これら種々の要因が複合された結果であるため複雑な挙動を示すのである。

本報では環境の要因影響として、湿度をとりあげることとする。これは日本のような高湿度な国において特に重要と思われるからである。また、粉体粒子自身の特性としては粒子表面の物理的・化学的特性について述べる。また両者が互いに密接な関係に有ることについても言及する。

2. 幾何学的構造と物理吸着水を考慮した粒子表面

粒子径が数十 μm 以下になると、粉体の動力学は重力支配から付着力支配に変わる。したがって、表面状態が粉体の種々の現象に大きく影響をするようになる。表面状態は表面化学的な変化に加え幾何学的構造因子も重要である。また多くの場合、粉体が大気中で取り扱われることを考えると、物理吸着水の影響も、粒子間付着力を左右する重要な要因である。そこでここでは、粒子間付着力に影響するであろう粉体の表面幾何学的構造と物理吸着水についてシリカを例として整理することにする。

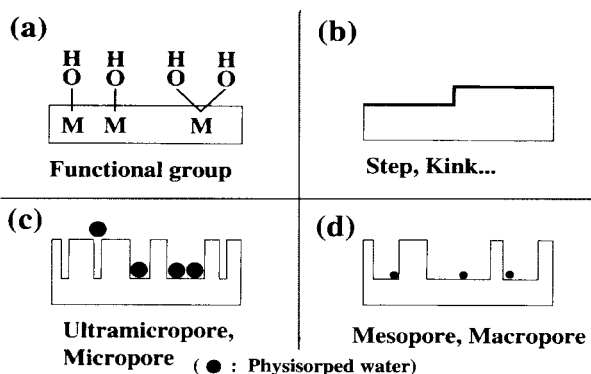


Fig. 1. Conceptual classification of surface structure. (a) smooth surface on molecular level, (b) surface with roughness on molecular level, (c) surface with micropore. (d) surface with mesopore.

付着力支配（表面支配）であるサブミクロン以下の粒子を取り扱う場合、粒子間付着力に影響するであろう表面幾何学構造は、粒子の大きさから判断して、ナノスケールの構造を考えればよいであろう。なぜならば、これより大きな表面幾何学構造は、マクロポア（50nm以上）も含めて概ね粒子形状の範疇と考えられる。そして、このスケールの表面幾何学構造は電子顕微鏡で十分観察でき、粒子形状と粒子間付着力の問題として取り扱えるからである。この考えに基づき、かつ吸着分子と粒子の相対的な大きさから、表面幾何学的構造は概ねFig. 1に示す4つに分類できる。第一はFig. 1(a)の原子レベルで平滑な表面構造、第二は(b)の原子レベルのラフネスを持つ表面構造、第三の(c)はマイクロポアを有する表面構造、第四の構造(d)はメソポアを有する表面構造である。これらの表面構造の分類にしたがい、各表面構造と物理吸着水の状態について次に述べる。

2.1 原子レベルで平滑な粒子表面

この表面構造は理想的な無孔性粒子の場合である。このレベルは表面化学種に関係し、表面・界面化学的にみた粒子間付着力の基本要素となる。

シリカの場合、このレベルの最小単位としては、表面水酸基が重要である。表面水酸基は化学的存在状態や化学的構造からFig. 2に示すような、freeタイプとH-bondタイプあるいはiso.タイプ、gem.タイプ、tri.タイプに分類される。ただしtri.タイプは、その構造の不安定さから、特殊な条件が整わない限り存在し得ない²⁾。したがって、一般に、表面水酸基のタイプはiso.タイプおよびgem.タイプの存在のみを意識すればよい。これらは次に示す原子レベルのラフネスを持つ表面構造と深く関係している。

2.2 原子レベルのラフネスを持つ粒子表面

前述したように、ステップ、キックなど原子レベルでの表面ラフネスは表面水酸基の種類と深く関係している。Fig. 3にこれらの関係を示唆するモデル図を示す³⁾。Fig. 3(a)は β -クリストバライトの(111)面に生成した

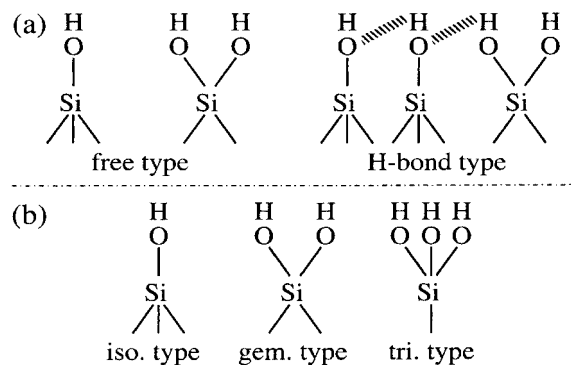


Fig. 2. Classification of surface silanol (a) according to chemical state, (b) according to chemical structure.

表面水酸基のモデル図である。この場合、結晶構造から考えて、freeタイプでかつiso.タイプの表面水酸基しか生成し得ない。Fig. 3(b)は同じく β -クリストバライトの(100)面に生成した表面水酸基のモデルで、freeタイプでかつgem.タイプの表面水酸基のみが生成可能である。このように平滑面においてはH-bondタイプ表面水酸基は存在しない。 β -クリストバライト構造において、H-bondタイプ表面水酸基は(111)面と(100)面間のエッジ部などに存在しうる。すなわち、原子レベルでのラフネスや構造欠陥が存在しなければ、H-bondタイプ表面水酸基は存在しないといえる。アモルファスシリカの正確な表面構造を記述することは大変難しい。しかしながら、概ねFig. 3(a) ~ (c)の構造が部分的に入り組んでいると理解できる。

実際問題、完全平滑の粉体表面は有り得ない。つまり、Fig. 1(a)は(b)の特別な場合と考えられる。したがって、以降は両ケースを平滑表面あるいは無孔性粒子として取り扱う。

ここで示した表面水酸基は物理吸着水の吸着サイトとなる。大気雰囲気での取り扱いでは多くの場合、物理吸着水が存在し、その存在量は湿度に依存し変化している。Fig. 4に比較的平滑な表面を持つといわれている気相合成シリカの水蒸気吸着等温線を示す^{4),5)}。図中の数字は表面水酸基量を減少させる為に導入したトリメチルシリル基(TMS基)の表面密度である。改質基密度 0.7nm^{-2} の試料は水にぬれる親水性試料である。一方、改質基密度 0.8nm^{-2} の試料はちょうど疎水性と変化し、水には分散せず水面に浮遊する試料である。未改質試料及び両改質試料いずれも初期吸着性の悪いIUPAC分類のII型を示す等温線を示している。両改質試料に対する水蒸気吸着量は、未改質試料の場合と比較して低相対圧域ではやや低下している。一方、高相対圧域では両改質試料への水蒸気吸着量は大きく低下し、未改質試料の吸着量と大きな差を生じている。改質基密度 0.7nm^{-2} の改質試料の場合、この領域においては吸着量は未改質試料に比べ減少するが、相対圧1に近づくと未改質試料みられるように吸着量の増加が認められる。しかしながら、改質基密度 0.8nm^{-2} の試料に対する吸着量は、相対圧1においても理論的に算出される水の単分子吸着量 $0.35\text{mlSTP}/\text{m}^2$ の

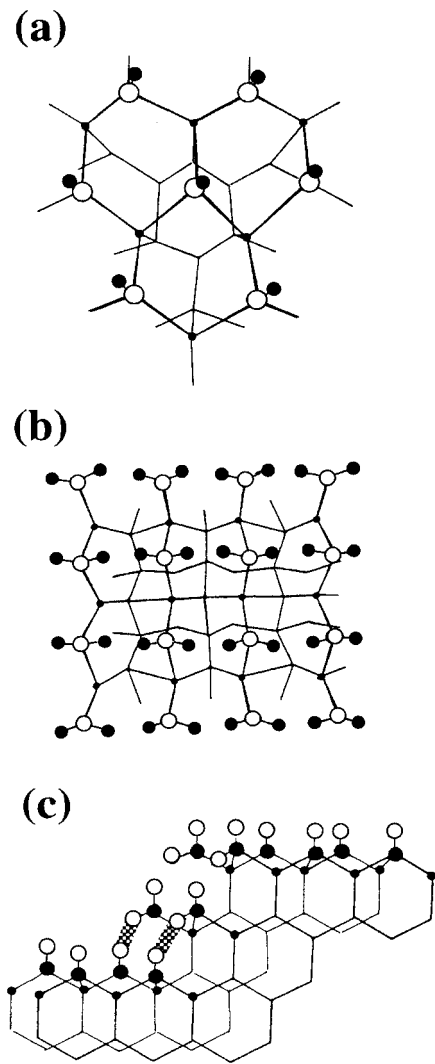


Fig 3. Surface structure of β -cristobalite (a) iso. type silanol on (111) face, (b) gem. type silanol on (100) face, (c) mixed-surface of (a) and (b). \bullet : hydroxyl group, \circ : silicon atom. Hydrogen bond is shown by shaded bar. Oxygen atoms in lattice are not shown.

65%程度にとどまっている。等温線が β 型であること、低相対圧域での吸着量の減少、および高相対圧域での吸着特性の差異は以下のように解釈できる。

低相対圧域の水蒸気吸着では、水分子と親和性の高い表面水酸基上へまず局在化吸着し、次にこれを中心として共同吸着が起こり、吸着層は島状に成長する。この場合、改質試料の水蒸気吸着量は、改質反応により減少する表面水酸基量及び改質基の立体障害により遮蔽される表面水酸基量分だけ、減少することが予想される。このことは、Fig. 4(a)の吸着量を残存水酸基に対する吸着水分子の数に変換したFig. 4(b)から確認できる。親水性改質試料の場合、水酸基一個当たりの水蒸気吸着量は未改質試料のものと一致することから、改質反応による表面水酸基の減少量分だけ水蒸気吸着量が減量していることがわかる。疎水性改質試料の場合、未改質試料の吸着量を下回る。このことから、改質基が残存する表面水酸基を遮蔽し、改質反応で減少した水酸基量から予測される多くの吸着サイトが減少したと解釈できる。

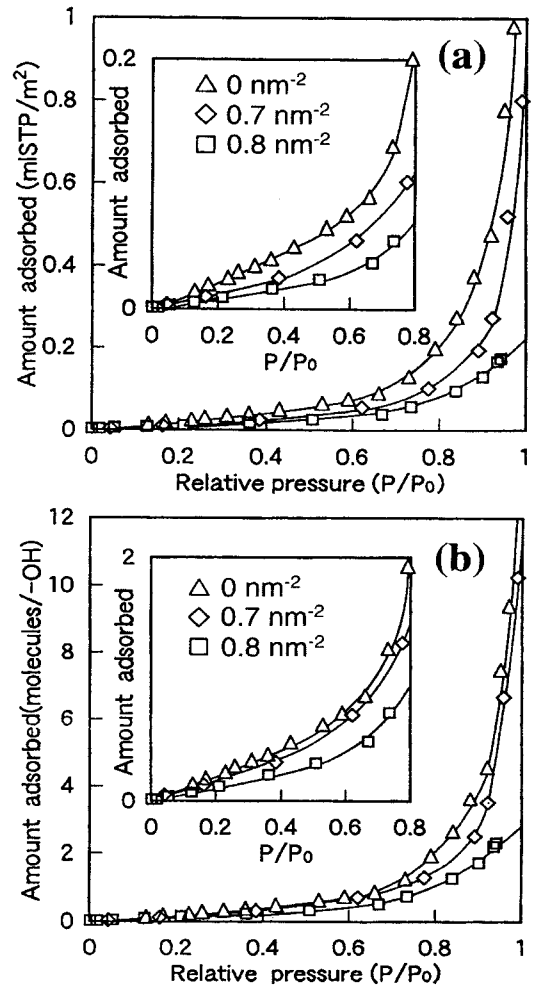


Fig 4. Adsorption isotherms of water molecule on non-porous silica particle.

一方、未改質試料の高相対圧域では、低相対圧域で形成された表面水酸基への局在化吸着を中心に共同吸着した島状の吸着層が互いに接した2次元水膜を形成し、その上へ多層吸着が起こるために吸着量の増加がみられたものと推定される。またこのような2次元水膜の連続的の形成がぬれ性に密接に関係し、かつ相対圧約0.7以降で起こる粒子間への水蒸気毛管凝縮現象による急激な吸着量増大の有無を決定している。親水性改質試料の場合、改質により島状吸着層の間隔が広がり、かつ改質基が存在するために2次元水膜の形成時期が未改質試料に比較して高相対圧で起こる。従って、多分子層吸着および毛管凝縮による水蒸気吸着量の増加時期も遅れるものと解釈できる。一方、疎水性を示す改質試料の場合、吸着量は相対圧1においても理論的単分子吸着量の65%（約0.22mISTP/m²）程度にとどまる。したがって、水蒸気吸着は改質基の被覆部分以外のみ起こっており、また多分子層が形成されないと判断できる。これは改質基の高の影響により2次元方向への水膜の形成が抑制され連続的2次元水膜が形成できなかったものと低相対圧部の吸着過程の結果から推測される。したがって、高い水蒸気圧下においても粒子間への毛管凝縮が起こらず、吸着量は未改質試料および親水性改質試料の場合のような急激

な増加を示さないものと理解できる。

結局, Fig. 5 に示すように, 湿度が高くなるにつれ, 無孔性シリカ上の物理吸着水の状態は, 局在化吸着, 共同吸着による島状吸着層の形成, 島状吸着層の接触による二次元連続水膜の形成, 粒子間への毛管凝縮相と変わる。

2.3 マイクロポアを有する粒子表面

第三の表面幾何学構造はマイクロポアが存在する場合である (Fig. 1(c))。水分子がマイクロポアフィリングを起こすウルトラマイクロポア領域の表面構造の測定は, ヘリウム吸着による報告例⁶⁾はあるが, 一般的には水蒸気吸着実験以外では測定が困難である。以下, 水蒸気吸着実験を用いたマイクロポアの解析とマイクロポアを持つ液相合成シリカの物理吸着水の状態について示す。

Fig. 6 は液相合成により作製された未改質シリカ粉体, トリメチルシリル基密度 1.2nm^{-2} の改質試料及びトリメチルシリル基密度 1.4nm^{-2} の改質試料の水蒸気吸着等温線である⁷⁾⁸⁾。改質基密度 1.2nm^{-2} の試料は水に分散可能な親水性試料である。一方, 改質基密度 1.4nm^{-2} の試料は水に分散せず水面に浮遊する疎水性試料である。また,

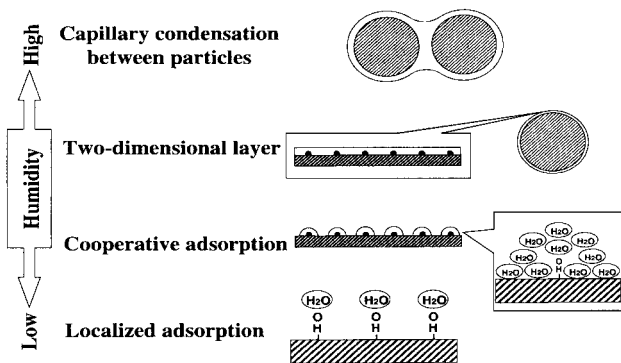


Fig 5. Adsorption mechanisms of water on non-porous silica particle.

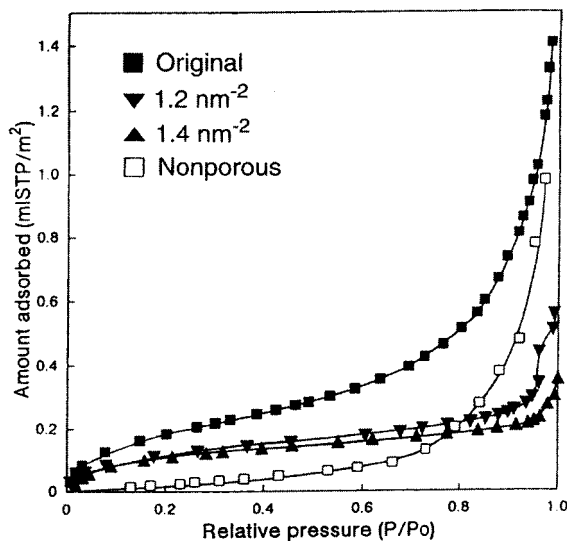


Fig 6. Adsorption isotherms of water on microporous silica particle.

Fig. 6 には前述した無孔性シリカである気相合成シリカの未改質試料の水蒸気吸着等温線も同時に示されている。未改質試料及び改質試料はいずれも初期吸着性の良いIUPAC分類の Ⅱ型を示す等温線である。未改質試料の水蒸気吸着量が改質試料と比較して著しく大きくなっている。一方, 改質試料は親水性と疎水性の差があるにも関わらず低相対圧域での吸着量はほぼ同量である。そして, 高相対圧域で親水性を示す改質基密度 1.2nm^{-2} 試料の吸着量が増加している。このような差異のあらわれた吸着機構の検討は, 無孔性シリカの水蒸気吸着等温線を標準等温線として各試料の水蒸気吸着等温線をV-tプロットに変換することで解析可能である。無孔性シリカへの水蒸気吸着等温線はIUPAC分類の Ⅱ型等温線で, その吸着機構は低相対圧域において水分子と親和性の高い表面水酸基上へまず局在化吸着し, 次にこれを中心として共同吸着が起こり, 吸着層は島状に成長する⁴⁾⁵⁾。したがって, V-tプロットが直線を示す部分は無孔性シリカへの水蒸気吸着機構と同じ機構であり, またプロットの屈曲は吸着機構の変化であると判断できる。ただしこの場合, 吸着層の成長は島状であるのでV-tプロット横軸の厚みは島状吸着層の幾何平均厚さ(マイクロポア半径)となり, 実際の吸着層の厚み(マイクロポア半径)よりも過小評価されることに注意が必要である。V-tプロットをFig. 7 に示す。未改質試料の場合, 低膜厚域ではV-tプロットの傾きが大きくなっている。これは, マイクロポアへ水分子がフィリングしたためであると考えられる。しかし, 膜厚約 0.08nm を越えるとほぼ無孔性シリカと同じ傾きを持つ直線と一致している。ここで, 無孔性シリカの水蒸気吸着等温線では膜厚 0.08nm は相対圧約 0.7 における吸着層の厚みである。また, この相対圧での無孔性シリカの水蒸気吸着量は, 理論的単分子吸着量の約30%である。したがって, 水蒸気の吸着は島状吸着の形成段階にあるといえる⁴⁾⁵⁾。つまり, プロットが同じ傾き

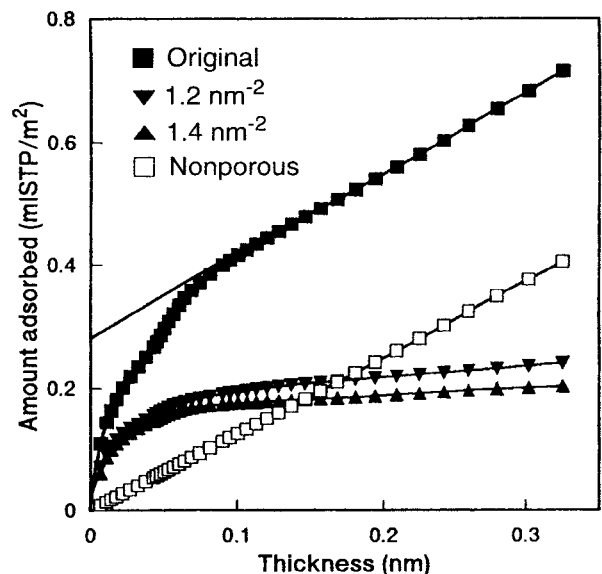


Fig 7. V-t plots of water adsorption on microporous silica and non-porous silica as standard.

を持つ直線となっているのはマイクロポア内への水のフィリングが終了し、外表面の水酸基および水分子のフィリングしたマイクロポアを活性点として無孔性シリカと同様の島状吸着が始まったためだと考えられる。そして、その後は島状吸着が互いに接し2次元的に連続した水膜を形成した後に多分子層吸着に発達する。したがって、Fig. 6の高相対圧域での吸着量が著しく増加したものといえる。

一方、改質試料のV-tプロットも低膜厚域では傾きが大きくなり、吸着初期においては未改質試料の傾きとほぼ同じである。これは、改質によるマイクロポアの閉塞がトリメチルシリル基の生成しうるマイクロポアまでにしか起こらないことを示している。つまり、それ以下の直径のマイクロポアは閉塞されず、未閉塞のポアに水分子がフィリング可能なのである。トリメチルシリル基の大きさから考えると、この閉塞されたマイクロポアの細孔径は直径0.8nm前後であると考えられる。また、水分子フィリング後のV-tプロットの傾きは未改質試料と比較して小さい。これらのことから、改質試料の外表面では未改質試料と同じ機構で島状吸着が形成されるが、その量が改質量の増加とともに減少したことがわかる。さらに、改質基密度 1.2nm^{-2} と 1.4nm^{-2} の試料では、その改質量にあまり大きな違いがない。したがって形成される島状吸着の量もほぼ等しいと考えられる。その為、Fig. 6の中相対圧域までは改質基密度 1.2nm^{-2} 、 1.4nm^{-2} の試料ともに吸着量に大きな差は見られない。しかし、高相対圧域に入ると疎水性を示す改質基密度 1.4nm^{-2} の試料は島状吸着が改質基の遮蔽障害を乗り越えて成長することができないが、親水性を示す改質基密度 1.2nm^{-2} の試料は島状吸着が改質基の間隙に成長して2次元的に連続した水膜を形成し、その後、多分子層へと発達すると考えられる。その為、高い相対圧域での吸着量が親水性である改質基密度 1.2nm^{-2} の試料の方が大きくなっていると理解できる。

結局、マイクロポアを有するシリカの水蒸気吸着機構は、ポアへのフィリングさえ完了してしまえば、ポア外表面のみを考えればよく、その吸着機構は無孔性シリカすなわち平滑表面をもつシリカの場合とほぼ同じとみなせる。また、マイクロポアフィリングは極めて低い湿度で起こる。したがって、粉体が低い湿度で取り扱われる場合、水分子のマイクロポアフィリングはすでに完了した状態にあると考えられる。よって、大気中での粒子間付着力を考える場合は、マイクロポアを持つ表面も先に示した無孔性シリカすなわち平滑表面と同等の取り扱いができる。

2.4 メソポアを有する粒子表面

第四の表面幾何学構造はメソポアが存在する場合である。この領域は窒素吸着実験で測定可能である。また、特定の条件がととのえば、透過型電子顕微鏡で観察可能である。メソポアの粒子間付着力への影響を考える場合

には、メソポア内への吸着物質の毛管凝縮が起こるかが重要な問題である。また、マイクロポアの場合とは異なり、吸着物質の毛管凝縮が起こりうる圧力範囲が広い為、粉体を取り扱う湿度で付着力が大きく異なる。したがって、水蒸気存在下で粉体を取り扱う場合には表面幾何学構造の中で最も重要なファクターとなる。このことに関しては、後の「3.3 多孔性シリカの粒子間付着力」に記すことにする。

通常の水蒸気存在下で親水性粉体を取り扱う場合、Fig. 1に示した(a),(b),(c)の表面構造は水蒸気の吸着の為にほぼ同じ状態であると理解できる。したがって、粒子間付着力への表面構造の影響を考える場合、(a)の平滑表面と(d)のメソポア構造を考慮すれば良い。そこで、次節は湿度下での両表面構造と付着力の関係について述べることにする。

3. 水蒸気存在下における粒子間付着力発生メカニズム

3.1 無孔性シリカ粒子間の付着力(高湿度下)

種々の湿度で測定された約 $3\mu\text{m}$ の無孔性球形シリカ粒子間の付着力をFig. 8に示す⁹⁾。これらはカンチレバーおよびシリコンウエハーに固定された粒子間の付着力をAFMにより測定した結果である。親水性試料として表面水酸基密度 4.6nm^{-2} 、 3.6nm^{-2} の未改質シリカとトリメチルシリル基表面密度 0.42nm^{-2} の改質シリカが用いられている。また、疎水性試料としてトリメチルシリル基表面密度 1.01nm^{-2} 、 1.16nm^{-2} のシリカが用いられている。Fig. 8から親水性試料は湿度約70%まで200N/m前後のほぼ一定した値を取り、70%以降急激に増加している。ま

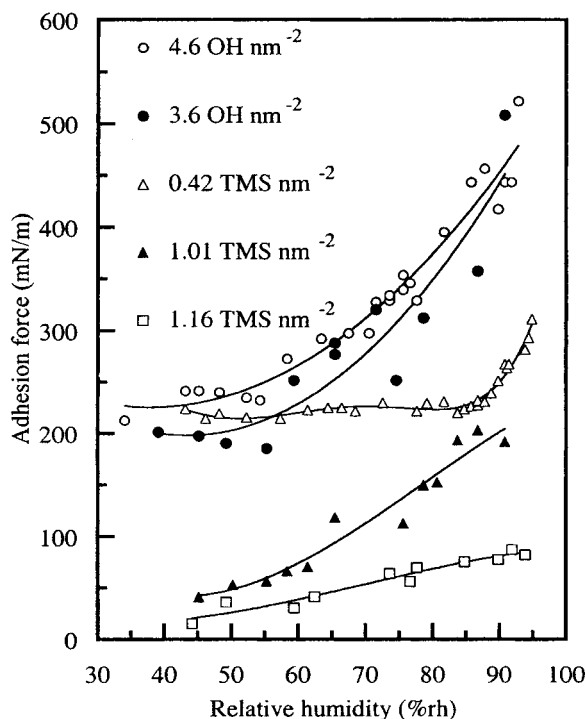


Fig. 8. Adhesion force between non-porous silica particles against humidity.

た、立ち上がりが生じる湿度は親水性の減少に伴い高湿度側にシフトしている。一方、疎水性試料は湿度90%においても単調な増加を示しており、急激な増加は見られない。このような付着力の増加挙動は水蒸気吸着等温線の変化と良い対応をしめしており、粒子間への毛管凝縮の形成の有無と付着力に相関関係がある。つまり、親水性試料においては粒子間に毛管凝縮が生じることにより、液架橋力が加わり急激な上昇が現れたのに対し、疎水性試料においてはトリメチルシリル基の立体障害により粒子間の毛管凝縮が阻害され、単調増加にとどまったものと考えられる。同様に、親水性試料において親水性の減少により付着力の増大時期に遅れが生じたのも、トリメチルシリル基の存在により粒子間への毛管凝縮開始が遅延したためと理解できる。

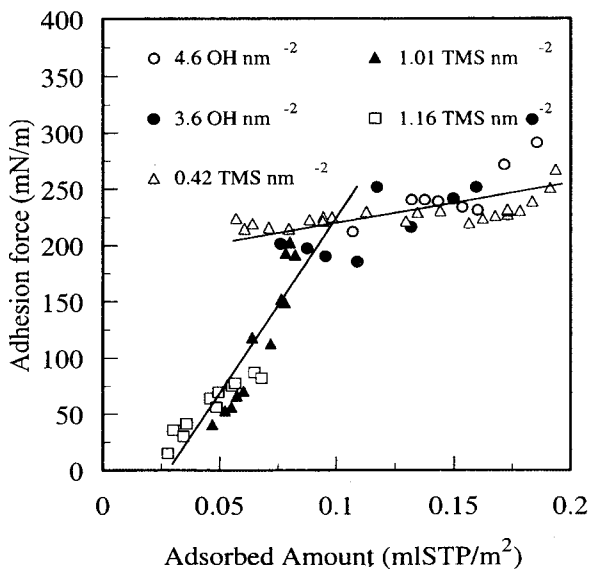


Fig 9. Relationship between adsorption amount of water on non-porous silica particles and adhesion force.

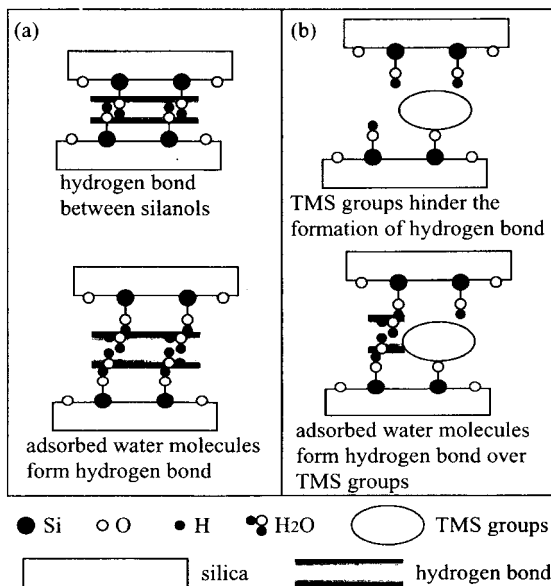


Fig10. Formation of hydrogen bond between non-porous silica particles.

以上のように、高湿度における付着力変化は粒子間への毛管凝縮（液架橋）形成に依存し、先に述べたぬれ特性変化の機構とも良い対応を示す。粒子表面上の物理吸着水の存在状態が粒子間付着力へ大きくしていることがわかる。

3.2 無孔性シリカ粒子間の付着力（低湿度）

ここで言う低湿度とは、物理吸着水の存在状態を基準として、粒子間毛管凝縮が起こる以前の湿度とする。水蒸気の吸着量に対する付着力の変化をFig. 9 に示す⁹⁾。

Fig. 9 から全領域において水蒸気の吸着に伴い付着力が上昇していることが分かる。この傾向は、空気中から水中へと雰囲気の変化することで値が減少するファンデルワールス力とは反対の結果となっている。したがってファンデルワールス力の寄与が小さいことを示している。また、プロットは親水性試料に帰属される緩やかな直線と疎水性試料に帰属される傾きの大きな直線に分類される。これは、疎水性試料では水蒸気の吸着に伴い付着力が比例的に増加するのに対し、親水性試料では水蒸気の吸着前から強い付着力が存在し、水蒸気吸着の影響をあまり受けないことが示唆される。このことは、付着力が水素結合に起因すると考えると合理的に説明できる。つまり、Fig.10に示すように、疎水性試料においてはトリメチルシリル基の立体障害により表面水酸基間では水素結合を形成するとはできないが、吸着水分子を媒介することで粒子表面間に水素結合が形成し得る。これに対して、親水性表面では、はじめからシラノール基間の結合が可能のため、水蒸気の吸着が生じてても付着に寄与する水素結合の総数には大きな変化は無く、値も大きく変化しないと考えられる。これらのことから、低湿度における付着力発生は表面間の水素結合が支配的であるといえる。

3.3 多孔性シリカの粒子間付着力

細孔径の異なる4種の多孔性球形シリカ粒子間の付着

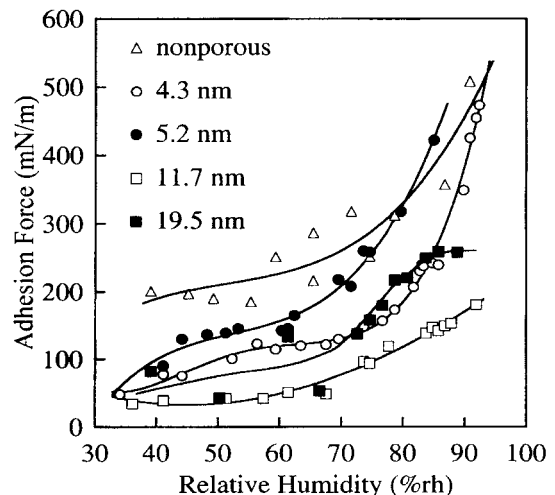


Fig11. Adhesion force between mesoporous silica particles against humidity.

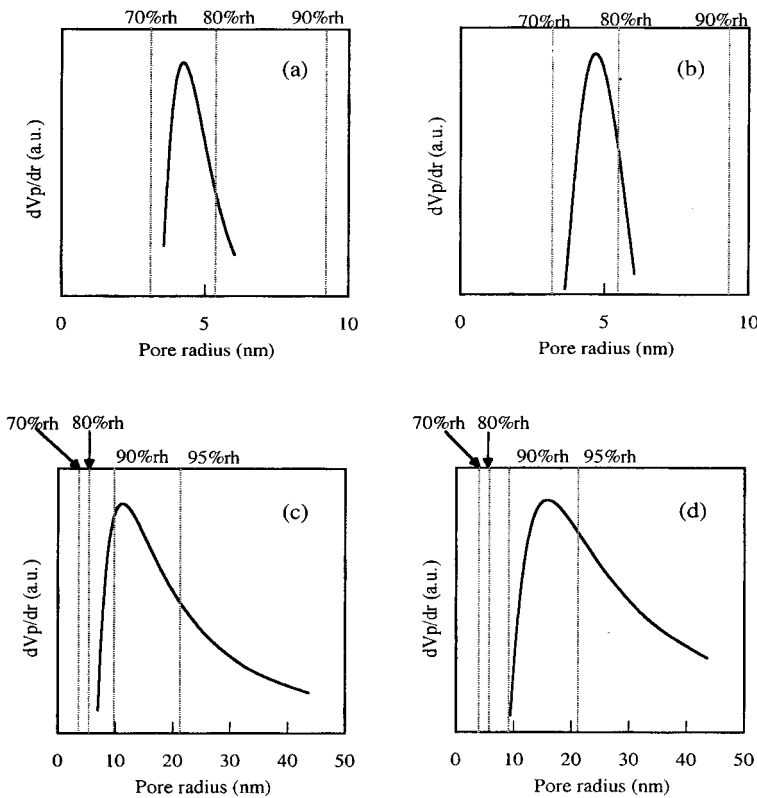


Fig12. The critical humidity where capillary condensation occurs into mesopore.

力と湿度の関係をFig.11に示す¹⁰⁾。前述した無孔性粒子同様、付着力はAFMにより測定されている。細孔径の小さい細孔半径4.3nmおよび細孔半径5.2nmの試料では、高相対圧に近づくにつれて鋭い立ち上がりが見られる。一方、細孔半径11.7nmおよび細孔半径19.5nmの細孔径の大きい試料に対する付着力は、湿度が高くなるにつれ単調な増加を示している。これらの差異は細孔内への水の毛管凝縮と粒子間への毛管凝縮と深い関係がある。Fig.12はKelvin式と水蒸気吸着等温線から各湿度において水がどの程度細孔に毛管凝縮するかを算出し、細孔径分布と重ね合わせて比較した結果である¹⁰⁾。小さい細孔半径4.3nmおよび細孔半径5.2nmの試料では湿度80%RHで充填が完了するのに対して、細孔半径11.7nmおよび細孔半径19.5nmの細孔径の大きい試料では90%RHに至っても毛管凝縮が完了していないことがわかる。これは、付着力測定において小さい細孔半径4.3nmおよび細孔半径5.2nmの試料では70から80%RHで付着力が増加した結果と対応している。一方、細孔径の大きい細孔半径11.7nmおよび細孔半径19.5nmの試料においては90%RHにおいても細孔への水の毛管凝縮が続くため、付着力が増加していないと考えられる。つまりFig.13に示すように、細孔径の小さな試料では、低い湿度において毛管凝縮が完了し粒子外表面に連続水膜が形成し、つづいて起こる粒子間毛管凝縮に伴い液架橋が形成され、付着量は増大する。一方、細孔径が大きい場合、細孔内への吸着及び毛管凝縮の完了はかなり高湿度であり、ほとんどの温度下で粒子外表面には細孔構造で寸断された不連続水膜しか形成されない。このため、部分的な液架橋形成は可能であるが、

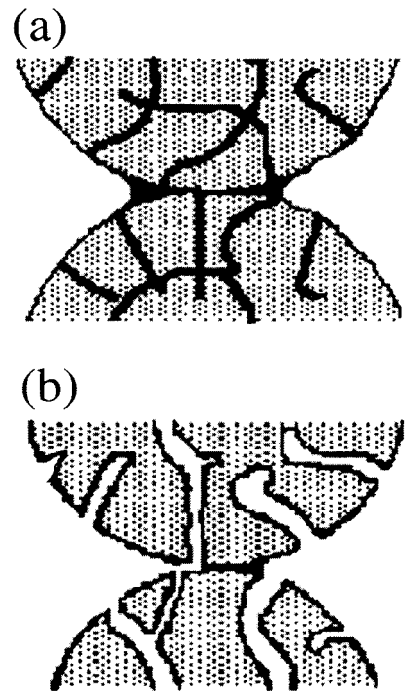


Fig13. Illustration of adhesion model between mesoporous particles. (a) small pore radius, (b) large pore radius.

無孔性や細孔径の小さな試料のように粒子間に完全な液架橋が生成しえない。したがって、かなりの高湿度に至っても付着力の増加が認められないものと考えられる。

4. おわりに

水蒸気存在下での粒子間付着力は、粒子表面での水吸着層の状態と粒子表面の幾何学的構造に影響される。粒子間毛管凝縮が起こる前の低湿度における付着力の主要因は、水の介在による粒子表面間の水素結合である。粒子間毛管凝縮が起こった後の高湿度下での付着力の主要素は液架橋力である。細孔を有する粒子の場合も基本的な付着発生メカニズムは同じである。粒子間毛管凝縮が起こる前の低湿度では、水の介在による粒子間水素結合が付着力の主要因である。ただし、メソポアの存在による接触面積の低下分だけ無孔性粒子に比較して付着力は低下する。粒子間毛管凝縮が起こった後の湿度でかつ細孔への毛管凝縮が完了する湿度以降においては、無孔性粒子の場合とほぼ同等の液架橋力が働く。一方、細孔への毛管凝縮が完了する以前の湿度においては、部分的な接触部における液架橋力のみが可能で、細孔内への毛管凝縮完了後に比較して大きな付着力は発生しえない。

以上のことから、粉体を取り扱う湿度に置いて、その粉体の持つ細孔径が毛管凝縮半径以上である場合、付着力は部分的液架橋力もしくは水の介在による水素結合のみであり、強い凝集構造を形成しにくいことが予想される。たとえば、セラミックススラリーやサスペンションの均質化がこの条件では可能であろう。一方、造粒の

ために凝集を積極的に起こすためには、逆の条件を設定すればよい。今後、材料プロセスの目的、条件に応じて粉体表面をコントロールすることができるように成れば、机上で設計された材料を効率良く再現し作製することが可能となるであろう。

最後に著者の興味から内容的に偏った面も多分にあると思われる。付着に関しては各種の総説¹¹⁻¹⁷⁾も多いのでそれらを参考にして補っていただければ幸いである。

参考文献

- 1) J. N. Israelachvili, "Intermolecular and Surface Forces" p.312, Academic Press (1992).
- 2) 日本化学会, "コロイド化学 基礎および分散・吸着" p.87, 東京化学同人 (1995).
- 3) D. W. Sindorf, G. E. Maciel, J. Am. Chem. Soc., 105, 1487 (1983)
- 4) M. Fuji, H. Iwata, T. Takei, T. Watanabe and M. Chikazawa, Adv. Powder Technol., 10, 187 (1999)
- 5) 藤 正督, 岩田宏敬, 武井 孝, 渡辺 徹, 近沢正敏, 粉体工学会誌, 32, 649 (1995)
- 6) N. Setoyama, M. Ruike, T. Kasu, T. Suzuki and K. Kaneko, Langmuir, 9, 2612 (1993).
- 7) M. Fuji, H. Iwata, T. Takei, T. Watanabe and M. Chikazawa, Adv. Powder Technol., 8, 325 (1997)
- 8) 藤 正督, 岩田宏敬, 武井 孝, 渡辺 徹, 近沢正敏, 粉体工学会誌, 33, 740 (1996)
- 9) M. Fuji, K. Machida, T. Takei, T. Watanabe and M. Chikazawa, Langmuir, 15, 4584 (1999)
- 10) M. Fuji, K. Machida, T. Takei, T. Watanabe and M. Chikazawa, J. Phys. Chem., 102, 8782 (1998)
- 11) 金沢孝文, 近沢正敏, 粉体と工業, 4, 62 (1986)
- 12) 近沢正敏, 武井 孝, 日本海水学会誌, 41, 168 (1987)
- 13) 金沢孝文, 近沢正敏, 次田 章, 石膏と石灰, 171, 79 (1981)
- 14) 金沢孝文, 近沢正敏, 次田 章, 石膏と石灰, 172, 114 (1981)
- 15) 金沢孝文, 近沢正敏, 次田 章, 石膏と石灰, 173, 165 (1981)
- 16) W. B. Pietsch, Trans. ASME, B91, 435 (1969)
- 17) H. Rumpf, Chem. Ing. Tech., 30, 144 (1958)