磁性粉の混練，分散状態に及ぼす表面処理の影響[†]

坂 本 和 徳* 村 松 小 百 合* 寺 下 敬 次 郎**

Influence of Surface Treatment on the State of Kneading and Dispersion of Magnetic Powder

by

Kazunori SAKAMOTO*, Sayuri MURAMATSU* and Keijiro TERASHITA**

Magnetic paint was produced by using magnetic powder subjected to inorganic or organic surface treatments, in order to make clear the influence of surface treatment exerted on the state of kneading and dispersion. The change of surface characteristic of magnetic powder was estimated from the heat of wetting for organic solvents and the amount of binder absorption. Also, the influences of the degree of surface treatment, water ratio of magnetic powder and the solubility parameter of organic solvent were studied.

The state of kneading and dispersion of magnetic powder was evaluated by measuring the mixing torque, glossiness and magnetic recording properties of coated videotape.

From the results, the effect of surface treatment for obtaining the well-dispersed state of magnetic powder was clarified.

Key words : Surface treatment, Kneading, Magnetic powder, Dispersion

1 緒 言

情報化社会の発達とともに、磁気記録媒体の高画質化、高密度記録化は年々飛躍的に向上している。特に1976年家庭用VTRが登場して以来、磁気記録媒体の主力商品である酸化鉄ビデオテープは、VTRの高性能化に呼応するように次々と新商品が開発されてきた。すなわち初期のレギュラーテープに始まり、長時間録画化に対応したSHGテープ、ハイファイ化に対応したSXGプロテープ、S-VHS化に対応したS-VHSテープという具合に、その高画質化はまさに留まるところを知らぬと言っても過言ではない。

高画質化には磁性粉を微粒子化するとともに、それらを高分子バインダー溶液中に単一粒子に高分散させることが重要である。特に磁性粉が微粒子になればなるほどその分散は困難となり、塗料化技術には高度なものが要求される。我々はこれまで分散の前処理として混練を行いそれによって磁性粉が高分散されること¹⁾、また混練状態と分散状態が相関づけられること²⁾、あるいは磁性粉、カーボン、アルミナ等の混合粉体の流動性が磁性塗料の分散性に大きく影響すること等を明らかにした³⁾。

本研究は微粒子の磁性粉の高分散に対し、これまでの混練という工法的な塗料化技術の検討を踏まえ、磁性粉の表面処理という材料特性面からのアプローチを

試みた。無機粉体の表面処理についてはこれまでさまざまな手法が提案され、表面処理後の粉体の表面状態の変化についても数多くの報告がなされている。しかしそれを粉体の分散性と関連づけて検討した研究は少ない。特に磁性塗料のように非水溶媒で、なおかつ高分子バインダー、アルミナ、カーボン等数多くの材料を含み、比較的固形率の高い非常に複雑な系における研究はほとんど見られない。

そこで本研究では表面処理が磁性粉の混練や分散状態に及ぼす影響について明らかにするために、無機あるいは有機表面処理を施した磁性粉を用いて磁性塗料を試作した。磁性粉の有機溶剤に対する浸漬熱や樹脂吸着量から表面処理による磁性粉表面の変化を評価し、表面処理後、磁性粉の水分率、溶剤の溶解性パラメーター等の材料因子の影響について検討した。また磁性粉混練時のかく拌トルク、磁性塗膜の光沢度、さらにはビデオテープとした場合の電磁変換特性から磁性粉の混練、分散状態を評価した。そして磁性粉を高分散するための表面処理の効果について明らかにしたので報告する。

2 実験方法

Table Iに実験に使用した磁性粉の代表的な特性を示した。使用した磁性粉はコバルト被着γ酸化鉄である。Table Iに示すように磁性粉Aを標準とし、こ

† 原稿受理 平成2年9月5日 Received Sep. 5, 1990

* 松下電器産業(株) 門真市大字門真, Matsushita Electric Industrial Co. Ltd., Kadoma, Oaza, Kadoma

** 正会員 大阪府立大学工学部 堺市百舌鳥梅町, Faculty of Engineering, University of Osaka Prefecture, Mozu-ume-machi, Sakai

Table I. Characteristic of magnetic powder.

Magnetic powder	Amount of C ₁₈ absorption (mg/m ²)	Water ratio (wt %)	PH	Note
A	1.38	0.76	8.06	Standard
B	1.08	0.74	8.10	Inorganic surface treatment of A
C	0.83	0.58	8.20	Do. High degree
D	0.39	0.46	8.10	Organic surface treatment of A
E	0.33	1.42	8.10	High water ratio of A
F	1.23	0.38	8.20	Low water ratio of A

れに無機的な表面処理（ケイ酸アルミニウム処理）を行うことで磁性粉 B, C を, 有機的な表面処理（アミン系シランカップリング処理）を行うことで磁性粉 D を得た. また水分率を変化させることで E, F を得た.

表面処理度は磁性粉に対するステアリン酸（以下 C₁₈ と略す）吸着量で評価した. 磁性粉 1 g を 10% の C₁₈ メチルエチルケトン溶液 20 g 中に添加かく拌した後, 遠心分離を行い上澄み溶液を蒸発乾固させ, 磁性粉に吸着せずに残った C₁₈ の量を測定し, これから逆算して求めた.

溶剤に対する浸漬熱は磁性粉をガラス性のアンプル管中に封入し, これを種々の組成の有機溶剤中で粉砕

し発生する熱量を双子型微小熱測定装置を用いて測定し求めた. また磁性粉の水分率はカールフィッシャー水分測定装置を用い, 100°C に加熱したときの蒸発水分量より求めた.

磁性粉の混練は前報と同一の混練装置（セルフクリーニング式連続混練機）, および混練条件で行った. 混練プロセスのフローシートを Fig. 1 に示す. この連続混練機はその混練軸に刷り付け式のストレンゲージが設置してあり, 混練中のかく拌トルクが自動計測できるようにになっている. 混練実験はバドルを一定回転速度に保ち, 結合剤樹脂を含む液状成分を一定流量で混練槽内に連続供給し, 次の磁性粉を含む混合粉体をスクリーフィーダーにより槽内に定量供給することで行った.

得られた混練物を希釈用有機溶剤とともにポリ容器にいれ, 一定組成に調整した後 Red-DeVill ミルで 3600 秒間希釈分散して磁性塗料とした. それをポリエチレンテレフタレート (PET) のベースフィルム上に塗布してビデオテープを試作した. この磁性塗膜について塗膜光沢度, および電磁変換特性を測定することにより磁性粉の分散性を評価した.

磁性塗料中の磁性粉への樹脂吸着量は, C₁₈ 吸着量の測定の場合と同様に, 磁性塗料を遠心分離しその上澄み溶液中の残留分を蒸発乾固して求め, これから逆算して求めた.

3 実験結果および考察

3.1 磁性粉表面の性状

Fig. 1. Flow chart of continuous kneading process.

Fig. 2. Relationship between heat of wetting Q and weight of C_{18} absorption W_a .

Fig. 2 に C_{18} 吸着量と有機溶剤に対する浸漬熱 Q の関係を示す。 C_{18} 吸着量が少ないほど溶剤に対する浸漬熱は小さくなる。Table I に表面処理を行えば磁性粉への C_{18} 吸着量が少なくなることが示されており、表面処理によって浸漬熱が小さくなるのがわかる。これは表面処理によって、磁性粉表面の吸着座席が少なくなったためと考えられる。なおここで測定に用いた有機溶剤はメチルエチルケトン (MEK)/トルエン (TOL)/シクロヘキサノン (CYC)=3/2/1 (重量比) の混合溶剤である。Fig. 3 に混合溶剤の溶解性パラメーター (以下 S_p 値と略す) と浸漬熱 Q の関係を示した。 S_p 値は MEK, TOL, CYC の各溶剤の混合比率を変えることで種々変化させた。測定を行った磁性粉は未処理の磁性 A と無機表面処理をした C である。磁性粉表面の水分子は後述するように浸漬熱に対し大きく影響するため、磁性粉は 100°C で 1 時間真空乾燥させ、表面の水分子を除去してから測定を行った。

Fig. 3 に示されるように未処理の磁性粉 A は S_p 値が高い溶剤組成、すなわち極性が強い溶剤組成ほど浸漬熱 Q が大きくよく濡れることがわかる。一方表面処理を行った磁性粉 C は、浸漬熱は小さくなりしかも S_p 値が変わっても浸漬熱にあまり差がない。シリカ、チタニアといった磁性粉と同様の無機粉体を表面処理した場合に、水のように極性の強い溶剤に対する浸漬熱は減少するが、極性の弱いアルカン系の溶剤に対する浸漬熱はあまり変化しないことが報告されている^{4),5)}。本実験もこの場合と同様に特に極性の強い溶剤 (MEK, CYC) に対する浸漬熱が小さくなったために、表面処理を行った磁性粉 C は S_p 値の影響もなく浸漬熱が小さくなったと考えられる。これは表面処理

Fig. 3. Relationship between heat of wetting Q and solubility parameter S_p .

によって磁性粉表面が疎水化されていることを示している。

3・2 磁性粉表面の水分子の影響

Fig. 4 に磁性粉の水分率 W_r と、浸漬熱 Q の関係を示した。水分率 W_r が多くなると浸漬熱 Q は直線的に減少している。これは磁性粉表面が水分子によって被覆され、溶剤の濡れを妨げているためと思われる。

無機粉体に対する溶剤の濡れを議論する場合に、表面に存在する水分子の影響は大きく、これまでも数多くの研究結果が報告されてきた。無機粉体が親水性を示すのは、粉体表面に水分子が水素結合によって強く結合しているからであり、水分子の吸着は時には表面から数分子層にまで達している場合もある。Fig. 4 より水分子が溶剤に対する濡れに直線的に影響してい

Fig. 4. Relationship between heat of wetting Q and water ratio of magnetic powder W_r .

Fig. 5. Influence of surface treatment for water ratio of magnetic powder.

ることから、本研究の場合磁性粉表面に存在している水分子は数分子層以下の量で吸着結合していると考えられる。

Fig. 5 は C_{18} 吸着量 W_a と磁性粉水分率 W_r の関係を示す。表面処理度が高くなる (C_{18} 吸着量が少なくなる) につれ、磁性粉水分率 W_r は少なくなっている。表面処理によって表面が疎水化され、極性の強い水分子の吸着が妨げられているためと考えられる。磁性粉は常温常湿環境下で保管していると一般に Fig. 5 に示すように、0.7~0.8% の水分が吸着しているが、表面処理を行うことでそれを 0.4% 程度まで抑制できることがわかる。水分は後述するように、磁性粉への樹脂の吸着を阻害し、分散を低下させる原因となるため、表面処理によって水分子の吸着を防ぐことは、磁性粉の高分散に非常に有効であると考えられる。

3.3 磁性粉の混練状態

Fig. 6 は表面処理磁性粉と結合剤樹脂を用いて混練を行った場合の定常かく拌トルク T_s と表面処理度の関係を示す。また定常かく拌トルク T_s を示した状態で、混練物をサンプリングし樹脂吸着量 W_b を求め、それも合わせて示した。なおここで用いた結合剤樹脂は塩化ビニル-ポリウレタン 2 成分系樹脂である。表面処理度が高くなり C_{18} 吸着量 W_a が少なくなるにつれて定常かく拌トルク T_s は高くなり、樹脂吸着量 W_b は多くなることがわかる。これから本研究の磁性粉に用いた表面処理は、ステアリン酸等のカルボン酸の吸着は妨げ、結合剤樹脂の吸着を促進する表面処理であり、磁性粉の分散には影響のない理想的な表面処理であるといえる。

先述したように磁性粉表面には通常の場合、0.7% 程度の水分子が吸着しているが、これにより表面には極性の強い -OH 基が多量に存在している。ステアリン酸のような高級脂肪酸は、そのカルボキシル基 (-COOH 基) が水素結合を起こし吸着することが知

Fig. 6. Influence of surface treatment for state of kneading.

られている。表面処理の目的は磁性粉表面を疎水化することであるが、それは磁性粉表面に存在している -OH 基を除くことである。表面処理の手法、特に無機的な表面処理か、有機的な表面処理かによってその内容は異なってくる。本研究に用いた無機的な表面処理は、磁性粉表面にケイ酸アルミニウムを被覆したものであり、これは一般に表面の -OH 基のような極性基を取り除き、無機物の表面を疎水化する働きがあることが、チタニアのケイ酸アルミニウム処理に関する研究報告からも示されている^{6),7)}。一方有機的な表面処理、特に本研究のようにシランカップリング剤を用いた場合、その加水分解基 (Cl, OR, OCOR など) が磁性粉表面の -OH 基と脱水反応をおこし、シロキサン結合を形成し磁性粉表面に強固に結合する。その結果、磁性粉表面の -OH 基を除去し、有機官能基を磁性粉表面に付与することによって疎水化する。以上のように本研究で用いた表面処理は、磁性粉表面の -OH 基を取り除き疎水化する働きがあり、その結果ステアリン酸の吸着を防ぎ、結合剤樹脂の吸着を促進すると考えられる。

表面処理によって磁性粉が疎水化され、樹脂吸着量が多くなれば磁性粉表面の樹脂被覆度が高くなり、磁性粉と樹脂の結着力が強くなるため混練物は硬くなる。その結果混練中の定常かく拌トルクは高く、せん断力が十分にかかる良好な混練状態になり、磁性粉の分散も向上する。Fig. 7 は磁性粉水分率 W_r と定常かく拌トルク T_s 、および樹脂吸着量 W_b の関係を示している。磁性粉表面に存在している水分子は、磁性粉を親水性とし疎水性である樹脂の吸着を阻害するため、水分率が多くなると樹脂吸着量 W_b は少なくなる。その結果磁性粉と樹脂の結着力は、表面処理を行った場合

Fig. 7. Influence of water ratio of magnetic powder for state of kneading.

とは逆に弱くなり混練物は軟らかくなる。そのため定常かく拌トルク T_s は低くなり、混練物にかかるせん断力は弱く混練状態は悪くなり、磁性粉の分散も悪化する。図より磁性粉の水分率が0.8%を越えると、樹脂吸着量が急激に減少し、混練時のかく拌トルクも低くなることから、磁性粉の水分率は0.8%以下に保って保管しなくてはならない。

表面処理、あるいは水分子の吸着によって浸漬熱は小さくなることが示されたが、磁性粉表面の状態は前者は疎水性、後者は親水性と両者は全く異なっている。これが樹脂の吸着に大きく影響を及ぼし、その結果混練状態の違いとなって表れたと考えられる。

3・4 磁性粉の分散状態の評価

Fig. 8に表面処理度の異なる磁性粉を混練、分散して得た磁性塗料を用いて作成した、磁性塗膜の光沢度

Fig. 8. Relationship between glossiness and dispersion time.

Fig. 9. Relationship between glossiness and dispersion time.

G の経時変化を示した。磁性塗膜は混練物を Red-Devill ミルを用いて一定時間希釈分散してえられた磁性塗料を、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に均一な膜厚になるように塗布し、その後室温で乾燥させて作成した。また磁性塗膜の光沢度は、市販の光沢度計を用い 45° クロスの値を測定した示した。なおこの時の塗布膜厚は $4.0 \pm 0.5 \mu\text{m}$ であった。これより表面処理度が高くなれば、磁性塗膜の光沢度が高い値を示し磁性粉の分散が良いことがわかる¹⁾。これは表面処理によって樹脂吸着量が増え、せん断力のかかる良好な混練状態となり、磁性粉表面の樹脂による被覆度が高くなったためと思われる。Fig. 9に水分率の異なる磁性粉を用いて混練、分散を行い得られた磁性塗料を塗布した磁性塗膜の光沢度 G の経時変化を示した。磁性粉表面の水分子は結合剤樹脂の吸着を阻害することから、混練時のかく拌トルクが低く混練状態が悪く、その結果磁性粉の分散が悪くなり、塗膜の光沢度は低くなる。ただし Fig. 7で水分率が0.8%程度までは樹脂吸着量、およびかく拌トルクにあまり変化はみられず混練状態に差がないことが示されているが、それを反映して水分率が0.76%の磁性粉Aは、水分率が0.38%の磁性粉Fと光沢度はほぼ等しく、分散状態にも差がないことがわかる。

Fig. 10は表面処理磁性粉を用いて試作したビデオテープの電磁変換特性 (C/N) を示す。ここで C/N はビデオ信号を入力し再生した場合の、周波数7 MHzの出力信号 (Carrier) と周波数6 MHzのノイズ信号 (Noise) の比率を表したもので、この値が高ければ高いほど電磁変換特性に優れたビデオテープである。この図においては一般に市販されているビデオテープ (Panasonic ; S-VHS テープ) の C/N を

Fig. 10. Influence of surface treatment on magnetic recording properties.

0 dB (デシベル) とし、その値に対する差で表した。表面処理度が高くなり C_{18} 吸着量 W_a が少なくなるにつれて C/N は高く電磁変換特性に優れたビデオテープとなり、磁性粉の混練および分散状態が向上したことを示している。今回用いた磁性粉は A を標準磁性粉としてその表面処理度や水分率を変化させて得られたものであるから、磁性粉自身の有する磁気的な特性は B から F まですべて A と等しい。つまり磁性粉に適切な表面処理を行うことで、磁性粉の分散性が向上しその結果 Fig. 10 に示すように、 C/N で最大で 1 dB 以上の差がある。この C/N の差は 1 グレード上位のビデオテープとの C/N の差に匹敵する。

4 結 言

磁性粉の表面処理および水分率が、磁性粉の混練や分散状態、さらにはビデオテープの電磁変換特性に及ぼす影響について検討した結果、以下の内容が明らかとなった。

(1) 表面処理によって磁性粉表面は疎水化され、樹

脂の吸着を促進する。その結果混練物は硬くなりせん断力の十分かかる良好な混練状態になる。そして磁性粉の分散も向上し、電磁変換特性 (C/N) を示すビデオテープが得られた。

(2) 水分は磁性粉への樹脂の吸着を阻害し、混練や分散状態を劣化させる。磁性粉の分散は水分率が低ければ低いほど良好であるが、通常は水分率を低く保管することは非常に困難である。磁性粉への水分子の吸着を防ぐことができることから、表面処理は磁性粉の分散に有効である。

(3) 表面処理の目的は磁性粉表面に存在している極性基 (主に OH 基) を除き、疎水化することである。その目的を満たすよう表面処理の種類、処理量等の条件を設定しなくてはならない。本研究に用いた表面処理は、磁性粉の分散を向上させ優れた特性を有するビデオテープを得るためには、理想的な表面処理である。

(昭和63年10月29日 第26回粉体に関する討論会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 坂本和徳, 堀越常信, 寺下敬次郎, 宮南 啓, 化学工学協会第19回秋季大会要旨, L314 (1985).
- 2) 寺下敬次郎, 宮南 啓, 坂本和徳, 堀越常信, 化学工学論文集, 15, 747 (1989).
- 3) 寺下敬次郎, 宮南 啓, 坂本和徳, 堀越常信, 粉体工学会誌, 25, 10 (1988).
- 4) 堤 和男, セラミックデータブック, 304 (1980).
- 5) S. Kondo, H. Fujiwara, E. Okazaki and T. Ichii, Colloid Interface Sci., 75, 328 (1980).
- 6) A. C. Zetlemoyer, R. D. Iyengar and P. Scheidi, J. Colloid Interface, 22, 172 (1966).
- 7) K. D. Herrington and Y. K. Lui, J. Colloid Interface, 34, 474 (1970).