論 文

Dynamic Viscoelasticity of Disperse Systems
Containing Ba-Ferrite Magnetic Particles

M. KUDO, Y. TSUNEOKA, K. IWAKURA, and T. MASUKO

*Faculty of Engineering, Yamagata University,
Jonan-4, Yonezawa, Yamagata, 992, Japan*

Dynamic viscoelasticities of disperse systems composed of hexagonally shaped Ba-Ferrite fine particles and a poly(vinyl chloride)copolymer solution have been investigated in terms of the pigment volume fraction, ϕ_{PL} . In the frequency dependency of the dynamic characteristics, a second plateau was observed both in G' and G'' spectra, the value of which increased with increasing ϕ_{PL} . The absolute values of the complex shearing stress corresponding to the magnitudes of the respective plateaus showed linear relationships with the yield stresses and the floc volume fractions, ϕ_F , obtained from the steady flow measurements. These relationships suggest that the yield stress is closely related to the second plateau result due to their flocculated structure. The network structures three-dimensionally linked among flocculated particles grow in the suspension and the network density increases with increasing ϕ_F . The relaxation spectra obtained by the zero-th approximation indicates that a relaxation mechanism with long relaxation time exists in this system.

Key Words: Ba-Ferrite fine particles/Dynamic viscoelasticity/Second plateau/Yield stress/Flocculated structure

バリウムフェライト磁性粒子分散系の動的粘弾性

工藤 益男*・恒岡 善英*・岩倉 賢次*・増子 徹*

(原稿受理:1995年9月18日)

1. 緒 言

顔料粒子を含む分散系は、著しい非線形粘弾性挙動を示し、その流動特性は非常に複雑である。これは、系内において分散粒子が形成する二次粒子凝集構造とその生成・破壊過程が深く関与しているためと考えられる¹⁾。二次粒子凝集構造は、分散粒子間にファンデルワールス力などの引力や、静電的あるいは立体幾何学的な反発力などが作用するため形成され、さらに一次粒子表面の性質や溶媒和層が影響する例²⁾も報告されている。したがって、それぞれの分散系において分散粒子間相互作用の支配要因は異なり、粒子凝集構造については様々なモデルが提案されている^{3)~5)}。

我々は、高性能塗布型磁気記録媒体に使用される六角板状のバ

リウムフェライト微粒子(以下 Ba フェライト粒子とよぶ)を含む磁性塗料について、定常流挙動の実験的解析を行い、塗料中における粒子凝集構造の検討を行った⁶⁾。Ba フェライト磁性塗料の流動曲線は擬塑性流動を示し、その形状はフロックモデルを想定した Kuin⁷⁾の式と良く一致することから、この式を適用して流動曲線の成分分解を行い、レオロジーパラメーターを得た。そして、これらのパラメーターと粒子板状比の間に相関があることが確認された。しかし、塗料中での粒子凝集構造を理解するためにはさらに詳しい検討が必要である。

Ba フェライト磁性塗料については、織井ら⁸⁾がシリコーンオイルを分散媒とした系において、その動的粘弾性挙動から磁性粒子が三次元網目構造を形成することを推定している。しかしながら、磁気記録媒体を製造する際の有用な知見を得るためには、実際の磁気記録媒体の塗料組成に基づき、高分子バインダーが存在する有機溶媒系での検討が必要不可欠であろう。また、Kwon

*山形大学工学部物質工学科 〒992 米沢市城南 4-3-16

Table I Characterization of Ba-Ferrite fine particles used.

Sample	Diameter	Thickness	Aspect ratio	SSA	Coercive force	Saturation Magnetization	Density
	(μm)	(μm)		(m^2/g)	(Oe)	(emu/g)	(g/cm^3)
a	0.07	0.025	2.8	22.9	830	57.9	5.27
b	0.05	0.016	3.1	31.6	589	57.3	5.27

Table II Formulation of Ba-Ferrite paints with various pigment volume fraction.

ϕ_{PL} (vol%)	1.66	2.46	3.23	4.72	6.12	7.46	8.73	9.94
Solid Content (wt%)	18.2	21.7	24.8	30.4	35.1	39.1	42.6	45.6
Ba-Ferrite (g)	5	7.5	10	15	20	25	30	35
Toluene (g)	0.5	0.75	1	1.5	2	2.5	3	3.5
Lecithin (g)	0.1	0.15	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
Binder (g)				5				
Mix Solvent (g)				45				

ら⁹⁾はBaフェライト磁性塗料の流動光学特性およびレオロジー特性から磁場中における粒子配向状態の評価を試みているが、それらと分散粒子による凝集構造との関連性は明らかにされていない。

本報では、高分子バインダー溶液中にBaフェライト粒子を分散させた磁性塗料について、静的および動的粘弾性測定を行い、磁性粒子が形成する二次粒子凝集構造と粒子体積分率との関係の把握を試みた。

2. 実 験

2・1 試 料

本報では、粒子径および比表面積が異なる2種類のBaフェライト粒子((株)東芝製, 化学構造式: $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$)を用いた。その諸特性をTable Iに示す。また、バインダーとして極性基含有塩化ビニル系コポリマー(日本ゼオン(株)製, MR-110, $\bar{M}_w=3.4 \times 10^4$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1.7$, $\rho=1.22\text{g}/\text{cm}^3$)を用いた。分散剤はレシチン(関東化学(株)製, $\rho=1.02\text{g}/\text{cm}^3$)を磁性粒子に対して2wt%として用いた。溶剤は、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、トルエンを重量比で1/1/1として調整した混合溶剤($\rho=0.865\text{g}/\text{cm}^3$)を用いた。

2・2 塗料作製

塗料は前報⁶⁾と同様、以下の方法で作製した。ステンレスビーカーに、所定量の磁性粒子と鋼球(直径3.0mm)約1600個、分散溶剤として所定量のレシチンを溶解したトルエン溶液を入れ、ペイントシェイカー(Red Devil Model No.5400)で1時間磁性粒子の湿潤化を行った。次に、混合溶剤に溶解して作製した濃度12wt%バインダー溶液を加えて4時間分散させた。その後所定量の溶剤を加えて希釈し、0.5時間追加分散を行った。作製した塗料は、インジェクターを用いてガラスフィルター(GB-100R)と脱脂綿で濾過し、これを以下のレオロジー測定用試料とした。

なお、本実験で作製した磁性塗料の組成をTable IIに示す。ここで、塗料中に含まれる磁性粒子の体積分率(ϕ_{PL})を、塗料総体

積に占める磁性粒子体積の分率と定義し、それぞれの体積は塗料構成成分の添加重量と密度値から算出した。

2・3 回転粘度計による定常流特性測定

粘度測定には、東京計器(株)製コーン・プレート型回転粘度計(EHD型, コーン角1.57deg: コーン半径24mm)を用いた。測定温度は $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ とした。測定法の詳細については前報⁶⁾に記載した。

2・4 定常流動解析

前報⁶⁾と同様、以下のKuin式⁷⁾を用いて解析を行った。

$$\sigma = \sigma_y + \eta_N \dot{\gamma} + \sigma_F [1 - \exp(-t_s \dot{\gamma})] \quad (1)$$

ここで、 $\dot{\gamma}$ はせん断速度、 σ はせん断応力、 σ_y は降伏値、 η_N はニュートン型粘性、 σ_F はフロックの粘弾性変形の応力係数、 t_s はフロックの粘弾性変形の緩和時間を示す。

2・5 塗料の動的粘弾性測定

動的粘弾性測定には、ソリキッドメーターMR-300((株)レオロジ製: コーン角4.977deg: コーン半径8.99mm)を使用した。測定温度は $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ とした。なお、ひずみ依存性の測定は、角速度を0.126, 0.188, 0.314, 0.628, 6.28, 31.4(rad/sec)として、ひずみを0.207~60.8%(0.01~3.03deg)に変化させた場合の貯蔵弾性率 G' および損失弾性率 G'' を測定した。また、角速度依存性の測定は、ひずみを10%(0.5deg)とし、角速度を0.0126~51.3rad/secに変化させ、 G' および G'' を測定した。

3. 結果および考察

3・1 静的粘弾性測定

Baフェライト粒子(b)の ϕ_{PL} を変化させた時の磁性塗料の流動曲線をFig. 1に示す。塗料流動曲線は、降伏値 σ_y を持つ凝塑性流動を示し、 ϕ_{PL} の増加と共にその非ニュートン流動性は一層顕著になる傾向が認められる。図中の各プロットは実測値、実線は式(1)による理論曲線を表す。粒子(a)を含む磁性塗料の流動曲線についても、実測値と式(1)は良い一致を示した。したがって、この測定範囲において式(1)は、Baフェライト粒子を含む磁性塗

Table III Rheological properties of Ba-Ferrite paints.

ϕ_{PL} (vol.%)	σ_y (Pa)		η_N (Pa · s)		ϕ_F (vol.%)		C_{FP}	
	a	b	a	b	a	b	a	b
1.66	0.00	0.00	0.026	0.028	18.0	19.9	10.8	12.0
2.46	0.03	0.00	0.026	0.028	18.0	19.8	7.32	8.05
3.23	0.21	0.50	0.033	0.046	24.2	31.1	7.49	9.63
4.72	2.51	3.01	0.044	0.067	30.3	37.4	6.42	7.92
6.12	5.63	8.53	0.068	0.117	37.6	44.2	6.14	7.22
7.46	12.1	14.0	0.106	0.136	43.1	45.7	5.78	6.13
8.73	19.8	18.2	0.139	0.157	45.9	47.0	5.26	5.38
9.94	27.3	29.2	0.165	0.191	47.4	48.7	4.77	4.90

Fig. 1 Flow curves of Ba-Ferrite paints with various pigment volume fractions.

□: $\phi_{PL}=1.66$ (vol.%) ; △: 3.23; ▽: 4.72;
○: 6.12; ■: 7.46; ▲: 8.73; ▼: 9.94

料の流動解析に適用可能と判断した。

それぞれの塗料流動曲線に対し、式(1)を適用して求めた降伏値 σ_y 、ニュートン型粘性 η_N を Table III に示す。降伏値 σ_y は、流動を開始するのに要する応力に相当し、その値は ϕ_{PL} と共に増加する。これは、フロック間の接触面積が ϕ_{PL} と共に増加するためと考察される。また、粒子径の小さい粒子(b)を含む磁性塗料では粒子(a)の場合と比較して、一定の ϕ_{PL} における σ_y は大きくなる傾向が見られた。

一方、流動中のフロック間相互作用の大きさを示す η_N は、 ϕ_{PL} の増加に伴い増加し、粒子径の小さい(b)粒子を含む塗料で高い値を示した。この η_N から、次のようにして塗料中のフロック体積分率(ϕ_F)を求めることができる。Thomas⁽¹⁰⁾ は非磁性粒子分散系の塑性粘度(η_{PL})が一定と見なせる比較的高いせん断速度領域において、 η_{PL} と ϕ_F の間に式(2)の関係があることを示した。

$$\eta_{PL}/\eta_0 = 1 + 2.5\phi_F + 10.05\phi_F^2 + 0.00273\exp(16.6\phi_F) \quad (2)$$

ここで、 η_0 は分散媒の粘度を示す。本研究の場合、分散媒としてバインダー溶液を使用し、これに分散剤としてレシチン及びトルエンを添加しているが、これらがバインダー溶液の粘度に及ぼす影響は小さく、 $\eta_0=14.2(\text{mPa} \cdot \text{s})$ とほぼ一定の値を示した。ま

た、ここで問題とするせん断速度領域では $\eta_{PL}=\eta_N$ と考えて差し支えないことから、式(2)に代入のうえ数値計算して ϕ_F を求めた。

得られた ϕ_F と前述の ϕ_{PL} との関係を表 Table III に示す。 ϕ_{PL} の変化は数%の範囲であるのに対し、 ϕ_F の変化は数十%の範囲にも及ぶ。これは、フロック中に不動化されたバインダー-高分子溶液を含むためであろう。粒子径の小さい粒子(b)の場合、その ϕ_F 値は同一の ϕ_{PL} において粒子(a)の場合よりも大きな値を示す。これは、粒子径の小さい粒子ほど表面エネルギーが高く凝集力が強いいため、フロック中により多くのバインダー-高分子溶液を取り込むためと考えられる。また、 σ_y および η_N において、粒子(b)の方が大きな値を示す理由は、粒子(b)の ϕ_F 値が大きいことによると思われる。

次に、塗料中におけるフロックの大きさについて考察する。ここでは、フロックの相対的サイズ⁽¹¹⁾として次式により C_{FP} を求め、その ϕ_{PL} 依存性を Table III に示す。

$$C_{FP} = \phi_F / \phi_{PL} \quad (3)$$

C_{FP} の値が1である場合、磁性粒子が一次粒子化していることを意味し、分散性が良好であることを表す。得られた C_{FP} はいずれの塗料においても ϕ_{PL} の増加に伴い減少するが、 $C_{FP}=1$ にはならないことから、塗料中では凝集粒子によりフロックが形成され、これが流動単位となっていると予想される。

また、同じ ϕ_{PL} で(a)および(b)粒子を比較すると C_{FP} の値は粒子径の小さい粒子(b)が大きい傾向を示し、相対的に分散性が悪いことを表している。

3・2 動的粘弾性挙動

3・2・1 ひずみ依存性

粒子(b)を含む磁性塗料($\phi_{PL}=6.12\text{vol.}\%$)の貯蔵弾性率(G')、損失弾性率(G'')に対するひずみの影響を調べた結果を Fig. 2 および Fig. 3 に示す。 G' はひずみ 1~10%の範囲ではひずみに影響されない線形挙動を示すが、ひずみ 10%以上では低下する。これに対し、 G'' はひずみ 5%以上で一定値となりひずみに依存しない。粒子(a)を用いた磁性塗料においても同様なひずみ依存性が見られたことから、以下の実験ではひずみを 10% (0.5deg) と一定にした。

3・2・2 塗液内粒子体積分率(ϕ_{PL})依存性

粒子(b)を使用し、 ϕ_{PL} を変化させて作製した磁性塗料について、 G' 、 G'' の周波数依存性を測定した結果を Fig. 4, 5 に示す。い

Fig. 2 Changes in storage modulus as a function of strain amplitude.

○: $\omega = 0.126$ (rad/sec) ; $\triangle$: 0.188; $\square$: 0.314;
●: 0.628; $\blacktriangle$: 6.28; $\blacksquare$: 31.4

Fig. 3 Changes in loss modulus as a function of strain amplitude.

○: $\omega = 0.126$ (rad/sec) ; $\triangle$: 0.188; $\square$: 0.314;
●: 0.628; $\blacktriangle$: 6.28; $\blacksquare$: 31.4

ずれの周波数においても、 ϕ_{PL} の増加に伴い磁性塗料の G' 、 G'' の値は高くなる傾向を示した。 ϕ_{PL} の値が小さい場合、一般の低濃度高分子溶液に見られるように角速度の減少と共にほぼ直線的に減少するが、 ϕ_{PL} の増加に従って分散系の特徴である第二平坦部が徐々に明確になり、またその値は増加する様子が観察される。このことから、塗料中において三次元的に広がった磁性粒子網目構造が存在することが予測される。

3・2・3 G' と G'' の第二平坦部と降伏値

G' 、 G'' の周波数依存性において観察される第二平坦部は、塗料中で分散粒子が形成する二次凝集構造に起因する¹²⁾と考えられている。そこで、第二平坦部の値を定常流測定から求めた ϕ_F に対してプロットし、その結果をFig. 6に示す。 G' 、 G'' とも ϕ_F の増加と共にほぼ直線的に増加する傾向を示した。このことから本実験の系においても、第二平坦部は粒子凝集構造と密接な関係があ

Fig. 4 Changes in storage modulus as a function of mechanical frequency.

$\square$: $\phi_{PL} = 1.66$ (vol.%) ; $\diamond$: 2.46; $\triangle$: 3.23; ∇ : 4.72;
○: 6.12; $\blacksquare$: 7.46; $\blacktriangle$: 8.73; $\blacktriangledown$: 9.94

Fig. 5 Changes in loss modulus as a function of mechanical frequency.

$\square$: $\phi_{PL} = 1.66$ (vol.%) ; $\diamond$: 2.46; $\triangle$: 3.23; ∇ : 4.72;
○: 6.12; $\blacksquare$: 7.46; $\blacktriangle$: 8.73; $\blacktriangledown$: 9.94

ることが確認された。

また、 G' および G'' の直線の傾きは粒子径が異なる場合もそれぞれほぼ等しくなるが、同じ ϕ_F で比較すると、粒子径の大きい(a)粒子を含む塗料の方が第二平坦部の値は大きくなった。これは、粒子径の小さい粒子(b)の場合フロック内にバインダー-高分子溶液を取り込みやすく、同一 ϕ_F においては、粒子(a)の場合よりも塗料中に含まれる一次粒子体積分率、すなわち ϕ_{PL} 値が小さくなることに起因すると考えられる。

小野木ら¹³⁾は、ポリスチレン粒子をフタル酸ジエチル溶液に分散させた系において、粒子含有率を変化させたときの G' 、 G'' の第二平坦部に着目し、平坦部の高さに相当する複素応力の絶対値 $|\sigma^*| [= (G'^2 + G''^2)^{1/2}]$ と粒子含有率、ならびに定常流測定によって得られた降伏値 σ_y の間に強い相関関係があることを指摘した。そこで同様なプロットを行い、その結果をFig. 7に示す。ただし、ここでは粒子含有率としてフロック体積分率 ϕ_F を用い

Fig. 6 The values of the second plateaus plotted against ϕ_F .
 ○: The plateaus in G' (Ba-Ferrite (a))
 ●: The plateaus in G' (Ba-Ferrite (b))
 △: The plateaus in G'' (Ba-Ferrite (a))
 ▲: The plateaus in G'' (Ba-Ferrite (b))

Fig. 7 The values of the second plateaus of $|\sigma^*|$ and σ_y plotted against ϕ_F .
 ○: The second plateaus of $|\sigma^*|$ (Ba-Ferrite (a))
 ●: Yield stress (Ba-Ferrite (a))
 △: The second plateaus of $|\sigma^*|$ (Ba-Ferrite (b))
 ▲: Yield stress (Ba-Ferrite (b))

た。Fig. 7より、この場合も ϕ_F と $|\sigma^*|$, σ_y の間にはほぼ直線関係が得られることから、第二平坦部のみならず降伏値も ϕ_F に大きく依存することがわかる。

さらに、 $|\sigma^*|$ を σ_y に対してプロットした結果をFig. 8に示す。この図より $|\sigma^*|$ と σ_y の間にも直線関係が得られることから、降伏値と平坦部強度は相互に密接に関係していることがわかる。

3・2・4 緩和スペクトル

塗料中における磁性粒子凝集構造についてさらに詳しく検討するために、緩和スペクトルに注目した。第0次の近似式¹⁴⁾として、式(4)を用いて緩和スペクトル $H(\tau)$ を求めた。

$$H(\tau) = (2/\pi)G''(\omega)|_{\tau=1/\omega} \quad (4)$$

ここで、 τ は緩和時間を示す。得られた緩和スペクトルをFig. 9に示す。 ϕ_{PL} の増加に伴い、緩和スペクトルの値は大きくなり、また長時間領域へ広がってゆく様子が観察される。これは、 ϕ_{PL} の

Fig. 8 Correlation between $\log |\sigma^*|$ and $\log \sigma_y$.
 ○: The second plateaus of $|\sigma^*|$ (Ba-Ferrite (a))
 △: The second plateaus of $|\sigma^*|$ (Ba-Ferrite (b))

Fig. 9 Relaxation spectra for the Ba-ferrite suspensions with various ϕ_{PL} .
 □: $\phi_{PL}=1.66$ (vol.%) ; ◇: 2.46; △: 3.23; ▽: 4.72;
 ○: 6.12; ■: 7.46; ▲: 8.73; ▼: 9.94

増加に伴って長時間緩和を持つ構造が形成されることを示唆する。すなわち、ブロック間の結合による網状構造は長時間緩和を持つ構造であると考えられる。

3・2・5 フロック凝集モデル

以上の結果から、Ba フェライト微粒子磁性塗料におけるフロック凝集構造モデルを考え、Fig. 10 に示す。 $\phi_{PL}=1.66$ vol. % ($\phi_F=19.9$ vol. %) 未満のときはフロック間距離が大きくなるために降伏値や第二平坦部は観察されず、ニュートニアン挙動を示す。これに対し、 $\phi_{PL}=2.46$ vol. % ($\phi_F=19.8$ vol. %) ではフロック間距離が接近し、フロックとフロックは接触する可能性が生じる。このため、降伏値 $\sigma_y=0$ であるが、 G' の周波数依存性に変曲点が見られる。 $\phi_{PL}=3.23 \sim 4.72$ vol. % ($\phi_F=31.1 \sim 37.4$ vol. %) では、近接したフロックが連結してフロック凝集構造が形成されるため、定常流測定においては、流動を開始するのに要する応力(降伏値)が必要になり、動的粘弾性測定においては第二平坦部が見られるのであろう。 $\phi_{PL}=6.12$ vol. % ($\phi_F=44.2$ vol. %) 以上ではフロック

ϕ_{PL} (vol%)	1.66	2.46	3.23~4.72	6.12~9.94	
ϕ_F (vol%)	19.9	19.8	31.1~37.4	44.2~48.7	
C _{FP}	12.0	8.05	9.63~7.92	7.22~4.90	
σ_y (Pa)	0	0	0.50~3.01	8.53~29.2	
Floc structure	Isolated	Contact	Chain	Network	High density Network

G',G''(Pa)	Inflection point		Plateaus	Plateaus	Plateaus
$ \sigma^* $ (Pa)	0.113	0.464	0.937~3.95	16.1	76.4

Fig.10 Schematic representations for the floc network structure model.

凝集構造が系全体で連結され、さらに密な網状構造を形成するために、定常流測定の際に降伏値が急激に増大し、動的粘弾性測定においては明確な第二平坦部として現われると推定した。

4. 結 論

Ba フェライト粒子含有磁性塗料において ϕ_{PL} が静的および動的粘弾性特性に与える影響について検討し、次のことが明らかになった。

- 1) G' および G'' の角速度依存性において、 ϕ_{PL} の増加に伴い分散系特有の第二平坦部が発現することが明確に認められた。
- 2) この第二平坦部強度と定常流測定から得られる降伏値 σ_y およびフロック体積分率 ϕ_F との間においてそれぞれ直線関係が見られたことから、この系ではフロック凝集構造が形成されたと推定した。
- 3) 上記第二平坦部は、 ϕ_{PL} の増加に伴いフロック距離が減少

し、その結果生ずるフロック間結合を基盤として形成される網状構造に起因すると推測した。この形成された網状構造は、緩和スペクトルから $\tau=100\text{sec}$ のオーダーを有する長時間緩和に対応した構造であることが確認された。

文 献

- 1) 甘利武司, 日本レオロジー学会誌, **14**, 167(1986).
- 2) Amari T, Watanabe K, *Polym Eng Rev*, **3**, 277(1983).
- 3) Otsubo Y, Watanabe K, *J Colloid Interface Sci*, **122**, 346(1988).
- 4) Matsumoto T, *J Rheol*, **33**, 371(1989).
- 5) 金井宏行, 甘利武司, 日本レオロジー学会誌, **19**, 21(1991).
- 6) 工藤益男, 岩倉賢次, 増子 徹, 日本レオロジー学会誌, **22**, 32(1994).
- 7) Kuin PN, *IEEE Trans Magn*, **MAC-23**, 97(1987).
- 8) 織井 巖, 甘利武司, 渡辺鋼市郎, 色材協会誌, **64**, 437(1991).
- 9) Kwon TM, Choi HJ, Jhon MS, *J Magn Soc Jpn*, **18**, 253(1994).
- 10) Thomas DG, *J Colloid Sci*, **20**, 267(1965).
- 11) 宗兼史典, 仙名 保, 久野 洋, 日本レオロジー学会誌, **11**, 132(1983).
- 12) 松本孝芳, 人見千代次, 小野木重治, 日本レオロジー学会誌, **2**, 12(1974).
- 13) Onogi S, Matsumoto T, Warashina Y, *Trans Soc Rheol*, **17**, 175(1973).
- 14) 尾崎邦宏, “講座・レオロジー”, 日本レオロジー学会編(1992), 高分子刊行会, p45.