

氏 名	中 鉢 良 治
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和52年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第5条第1項
研究科，専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 資源工学専攻
学 位 論 文 題 目	水ベース磁性流体の作成ならびにその特性に関する 研究
指 導 教 官	東北大学教授 下飯坂潤三
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 下飯坂潤三 東北大学教授 臼井進之助 東北大学教授 金子 秀夫 東北大学教授 梅屋 薫 東北大学教授 津屋 昇

論 文 内 容 要 旨

第1章 緒 論

磁性流体とは、液相中にコロイドサイズの強磁性微粉末を安定に分散させた懸濁液で、通常の遠心力や磁場を作用させても沈降、凝集などの固液分離が起こらず、見かけ上液体自身が磁性を有するごとくの性質をもつものである。磁性流体は新しい材料として、シーリング材、重液選別、磁気記録材、油処理など種々の興味ある応用が考えられている。

このような応用例にあって、たとえば重液選別の凝重液として用いる場合には、溶媒の価格面や取り扱いの容易さなどから、水を分散媒とした磁性流体が使用されれば工業上きわめて利点が多いと考えられる。しかし、磁性流体の作成法についての報告はケロシンなど無極性溶媒を分散媒としたものについてのみであり、水を分散媒としたものに関する報告はほとんど行われていな

い。

かかる見地から、本論文は、粒径 100 \AA 程度の湿式マグネタイトを分散質とした水ベース磁性流体の作成法を検討すると同時に、その応用に際して重要と考えられる基礎的な諸特性を明らかにすることを目的とし、界面化学および材料科学的立場から検討を行ったものである。

第2章 無機分散剤を用いた磁性粉末の水相分散

一般にマグネタイトのような酸化物では H^+ , OH^- が電位決定イオンと考えられているから、その等電点 (pzc) は分散現象を考える上で重要である。粒径 100 \AA 程度のマグネタイト粒子を湿式法にて作成し、その pzc を測定すると約 6.4 と求められるので、懸濁液の pH をこれより酸性あるいはアルカリ性に調整することにより分散状態が得られると期待される。実際、マグネタイト懸濁液は支持電解質濃度 10^{-2} N のもとの、pH 4 以下あるいは 8.5 以上で見かけ上分散となり沈降界面を生じないことが認められた。さらに分散安定性を調べるために pH 10.0 において懸濁液上部における分散質濃度の時間変化を調べた結果、濃厚な懸濁液ほどその減少が著しく、安定な分散を保ち得る濃度限界は 0.1 ~ 0.2 wt % と推定された。また、種々のリン酸塩を添加した際の分散も、pH 変化によるそれとほぼ同様の傾向を示した。

磁性を有する 2 粒子間の相互作用に対して磁氣的吸引エネルギーを加味して DLVO 理論を適用すると、粒径 100 \AA 程度のマグネタイト粒子では全ポテンシャルエネルギーの極大値 (V_{max}) は、安定分散のために必要といわれている 15 kT とほぼ同程度であることが示される。したがって、本実験における濃厚分散系では粒子衝突の確率が高いために、 V_{max} を越えて形成される二次粒子が無視し得ず、希薄分散系においてはじめて見かけ上安定な分散液が得られたものと推察される。このような分散液は、いわゆる緩慢凝集系に相当するとみなされる。

実際に、上述の分散液を磁場中で静置すると次第に濃度偏析を生じ、無機分散剤の添加のみでは磁性流体としての性質を賦与し得ないことが実験的に示された。

第3章 界面活性剤を用いた磁性粉末の水相分散

—— 水ベース磁性流体の作成について ——

本章では粒子表面に親水性の界面活性剤吸着層を形成せしめて分散液を得る方法について検討した。この場合、吸着層相互に働く立体障害効果、粒子間の磁氣的吸引エネルギーおよびファンデルワールスエネルギーを考慮して、粒子間の全ポテンシャルエネルギーの極大値 (V_{max}) を計算すると、粒径 100 \AA のマグネタイト粒子に対しては吸着層の厚さが 20 \AA 程度であれば $V_{\text{max}} \gg 15 \text{ kT}$ となり、第2章の分散法によるよりも優位性があると考えられる。

本研究では、オレイン酸イオンがマグネタイト粒子に強い吸着性を示すことに着目し、オレイ

ン酸イオンの単分子層吸着を行わせた湿式マグネタイト粒子に別種の界面活性剤を作用させ、親水基を水相側に向けた第2層目の界面活性剤吸着層を作ることにより安定な分散液を得る方法について検討した。その結果、第2層目の界面活性剤として、陰イオン性のオレイン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、および非イオン性のポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（ただしHLBが12以上）を用いた場合に安定な分散液が得られた。この場合、表面第1層目はほぼ完全に単分子層被覆されていることが必要であった。

こうして得られた安定分散液では、重力場あるいは磁場勾配 800 Oe/cm の磁場中においても全く濃度偏析を示さない。したがって本法の分散液は、磁性流体使用に際する通常の条件を勘案すると、水ベース磁性流体として十分な性質を有するものであることがわかる。なお、このような分散液は、重力加速度の約20倍の遠心力場、あるいは磁場勾配 10000 Oe/cm 程度の磁場中でも安定に分散を維持し得ることが、液中におけるコロイドの分布平衡より考察された。

第4章 水ベース磁性流体の磁気的およびレオロジー的性質

本章では第3章の方法により得られた水ベース磁性流体の諸特性について検討した。

磁性流体の磁化曲線は、マグネタイト粒子表面に若干の非磁性層があることにより、Langevinの常磁性理論を用いて合理的に説明される。磁性流体の磁化は分散質であるマグネタイト粒子の磁化の総和で示され、分散質の磁化とその濃度により一義的に求められる。

また、磁性流体の粘度の濃度依存性より分散質粒子の水力学的体積を求め、この値と分散質粒子の粒径から見かけの吸着層の厚さを見積もったところ、二重被覆に用いた2つの界面活性剤のイオン長の和とほぼ一致することが示された。分散質濃度を吸着層の厚さを含めた体積分率で示すと、第2層目の界面活性剤が異なっても水ベース磁性流体の粘度の濃度依存性は、粒子表面の液の流れの他に粒子相互の衝突をも考慮したVandの式で整理できることが示された。磁性流体の粘度の温度依存性は測定温度範囲内でいわゆるAndradeの式にしたがっており、流動に関する見かけの活性化エネルギーが算出された。また磁性流体の流動特性は、分散質濃度の増加にともないニュートン流動から擬塑性流動となることが認められた。しかし、ニュートン流動を示すものでも、ずり面に対して法線方向に不均一磁場を印加すると見かけ上擬塑性流動を示し、これらについては粘弾性体としての取り扱いを行って検討を加えた。

第5章 水ベース磁性流体の安定性に対するpH、温度の影響

水ベース磁性流体は、第2層目に用いた界面活性剤の種類によってそれぞれ安定な分散を示すpH領域が存在する。第2層目に陰イオン性界面活性剤を用いた場合は、酸性側ではその解離状態の影響を受け遊離酸の生成するpHで凝集する。アルカリ側にもpH10付近に分散限界が存在

し、これはOH⁻イオンによる表面第1層目のオレイン酸イオンの離脱が関与しているものと推察された。また、第2層目を非イオン性界面活性剤で被覆したものでは、曇点以上の温度で急激な粘度の上昇が認められるが、陰イオン性のものであるとこのような現象は認められない。水ベース磁性流体の凝固点はいずれも0°C付近で、他の溶媒をベースとした磁性流体に比して使用温度範囲が狭くなるが、これにエチレングリコールを添加すると磁性流体の凝固点は低下し、同時に溶媒の蒸発も抑制されることを認め、添加量と分散性との関係を明らかにした。

また、水ベース磁性流体のpHによる凝集一分散の可逆性を利用して、分散粒子の凝集、再分散の方法を検討した。酸添加された磁性流体中の凝集体はきわめて微細で、これを沈降や濾過により捕獲するには長時間を要し非能率的である。この操作を迅速に行うためには高い磁場勾配のもとで磁氣的に捕獲する方法が有効であり、実際に試作した装置により分散粒子の回収が改善されることを明らかにした。こうして回収した凝集体に第2層目の界面活性剤が十分な解離を示すまでアルカリを添加すれば、再び高い分散性を有する水ベース磁性流体が得られ、効果的な回収再利用が可能となる。

第6章 結 論

以上、本研究では水ベース磁性流体を取り上げ、作成法ならびにその特性について検討した。その結果、適当な界面活性剤の二重被覆を行うことにより水ベース磁性流体が得られることがわかった。そして、これら磁性流体の磁氣的およびレオロジー的性質や、分散安定性におよぼすpH、温度の影響などについて明らかにするとともに、特性の改善についても検討した。さらに、その性質の1つを利用して磁性流体中の分散粒子の凝集、再分散を制御し、磁性流体の効果的回収法を提案した。

審 査 結 果 の 要 旨

磁性流体は液体中にコロイドサイズの強磁性粉末を安定に分散させた懸濁液であり、新しい材料として種々の応用が期待されている。しかしその作成法や磁氣的性質など諸特性については未知の点が多く、特に分散媒として水を用いる水ベース磁性流体に関する研究はほとんど行われていない。本論文は湿式法により得られた粒径 100 \AA 程度のマグネタイトを分散質とする水ベース磁性流体の作成法とその特性を検討した結果をまとめたもので全編6章よりなる。

第1章は緒論であり、本研究の目的とその内容を概説している。

第2章では、pH変化あるいはリン酸塩などの添加によりマグネタイト粒子の水相分散を実験的に検討すると共に、表面電荷にもとづく粒子間反発力、粒子間のファンデルワールス引力および磁気吸引力などに関する理論的考察を加え、無機分散剤のみによる磁性流体の作成は、粒子間反発力が不十分のため事実上困難であることを明らかにしている。

第3章は、界面活性剤の吸着を利用する分散法を検討したもので、まずマグネタイト表面に化学吸着性を示すオレイン酸イオンの最密単分子吸着層を形成せしめ、ついで第2層目に陰イオン性あるいは非イオン性界面活性剤を吸着させる方法によって安定なマグネタイト分散液の得られることを見出している。この分散液は磁場中においても凝集を起こさず、水ベース磁性流体としての十分な機能を有することを示すと共に、分散安定性に対する吸着層の寄与について考察を加えている。

第4章では、前章で得られた磁性流体を試料とし、実用上重要となる磁氣的ならびにレオロジー的性質を検討し、磁性流体の磁化は分散質の磁化と分散質濃度とによって決められること、マグネタイト粒子は超常磁性を示すことなどを明らかにすると共に、磁性流体の流動特性は濃度によりニュートン流動、擬塑性流動のいずれかになるが、これにせん断面に対し法線方向の磁場を印加すると見かけ上いずれも擬塑性流動となるなど新しい知見を加えている。

第5章では、水ベース磁性流体の安定性におよぼすpHおよび温度の影響を調べ、安定化機構と界面活性剤の吸着ならびに溶存状態との関係を明らかにしている。またこの性質を利用し、磁性流体からマグネタイト粒子を分離回収する方法ならびに装置を考案し、磁性流体を比重選別用媒体として循環使用する際の問題解決に貴重な知見を提供している。

第6章は結論である。

以上要するに本論文は、従来ほとんど研究されていない水ベース磁性流体の作成法とそのコロイド化学的ならびに磁氣的性質を明らかにしたもので、鉱物処理工学ならびに磁性材料工学上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。