

氏 名	瀬 戸 順 悦
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和51年5月12日
学位授与の根拠法規	学位規則第5条第2項
最 終 学 歴	昭和41年3月 東北大学大学院工学研究科応用化学専攻修士課程修了
学 位 論 文 題 目	磁性塗料及び塗膜のレオロジー的挙動に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 梅屋 薫 東北大学教授 油井 敬夫 東北大学教授 下飯坂潤三 東北大学教授 玉井 康勝

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 序 論

本論文は情報産業の有力な担い手として発展してきている磁気テープに関して、その高性能化に対処するために材料科学的立場から基本的な問題について研究を行ったものである。

すなわち、磁気テープにおいては、磁性粉の分散性を向上させ、かつ耐摩耗性のある塗膜を形成することが必要とされている。そこで、この課題に寄与することを目的として磁性塗料及び塗膜のレオロジー的挙動について研究したものである。

この種の複合材料における粘度及び弾性率は、粒子表面と分散媒との相互作用の影響が大きい。ため、分散粒子の体積効果を表わす次式の理論式と必ずしも一致しない。

$$M = M_0 (1 + 2.5 \varphi + 14.1 \varphi^2)$$

$M$ ,  $M_0$ ; それぞれ分散系及び分散媒の粘度又は弾性率,

；分散粒子の体積分率

従って、レオロジー的挙動とこれらの相互作用との関連性を明確にすることが重要になってくる。

本論文では、磁性塗料及び塗膜に関して粒子表面における相互作用の機構並びに相互作用層（吸着層）の性質を明らかにし、さらにこの層のレオロジー的挙動に対する影響を解明することによって所期の目的に対処することが出来たものである。

実験試料としては、酸化鉄系強磁性粉 ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) 及びこれと形状、大きさの等しい非磁性粉 ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )、並びにこれらの結合剤として塩ビ-酢ビ共重合体及びポリウレタン樹脂を用いた。溶媒としてはシクロヘキサノンあるいはメチルエチルケトンを用いた。

なお、分散粒子による塗膜の補強機構を明らかにすることは基礎的に重要であったので、このためにはあえて上記の粉体試料に限定せず、その他の種々の粉体試料も用いた。これらの中でシリカ微粒子をポリウレタン樹脂に充填した系は磁気テープに応用された。

## 第2章 磁性塗料の流動挙動

塩ビ-酢ビ共重合体のシクロヘキサノン溶液中に強磁性酸化鉄が分散している磁性塗料の流動挙動について、非磁性酸化鉄系塗料のそれと対比して検討し、磁性粒子の特徴的な凝集性を明らかにした。

すなわち、図1の磁性塗料の流動曲線が降伏値を有する擬塑性流動であるのに対して、図2に示す非磁性塗料のそれがニュートン流動を呈し、又界面活性剤 *Lecithin* の添加の影響も異っていることが分る。この他に、磁界印加の影響、みかけの粘度の温度依存性等について検討した結果、磁性粒子はその磁気力により鎖状に結合した構造及びそれが閉鎖した環状構造をとっていることが示唆された。これらの構造形成は電子顕微鏡による観察によっても裏付けられた。

又、界面活性剤を用いた一連の実験から、磁性塗料においても非磁性塗料の場合と同様に、分散性向上のためには界面化学的検討が有効であることが示された。

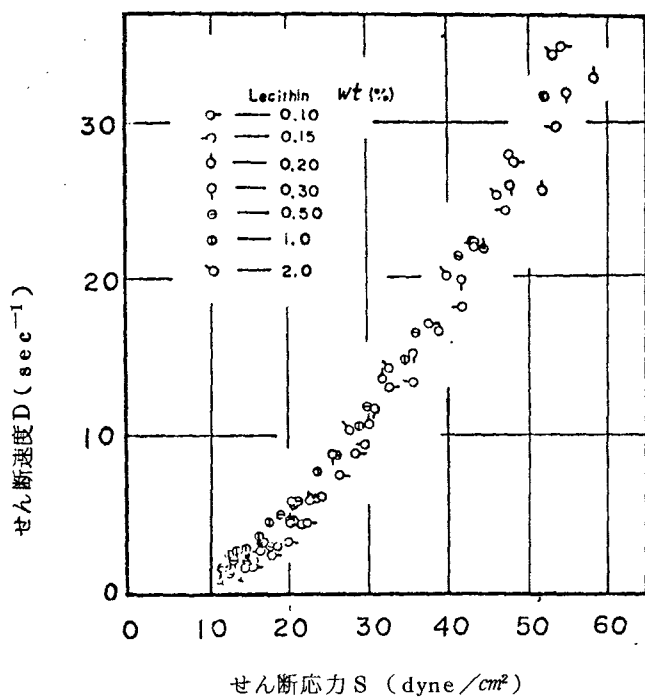


図1 酸化鉄系磁性塗料の流動曲線 (30°C)

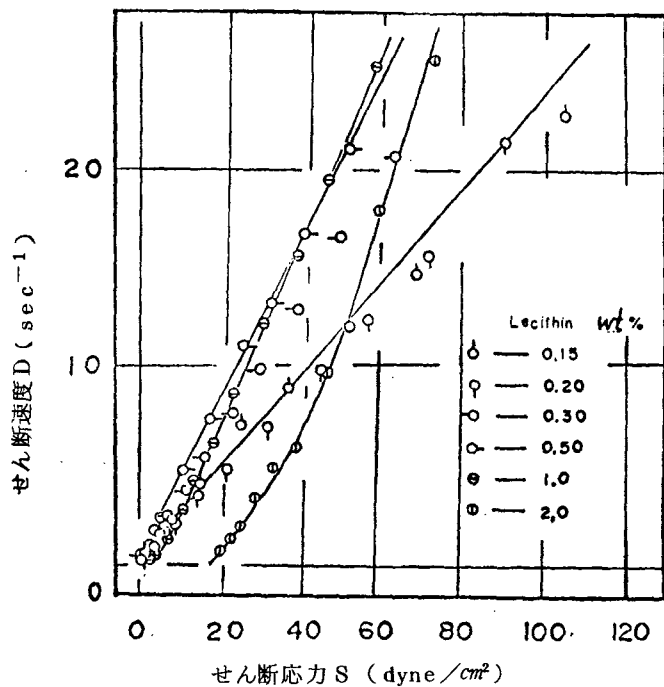


図2 酸化鉄系非磁性塗料の流動曲線 (30°C)

### 第 3 章 分散機構に与える界面活性剤の影響

酸化鉄粒子の界面活性剤による分散機構について、界面化学的な検討を行った。

界面活性剤として Lecithin 及びタロ・ジアミン・ジオレート (TDO) を添加した系について、酸化鉄表面への吸着挙動、電気二重層電位並びに沈降挙動を検討した。これらの結果、Lecithin 系ではアルキル鎖の立体障害が分散機構であり、TDO 系では電気二重層の反撓力がその機構であることが明らかにされた。又、さらにこれらの分散機構と流動挙動との関連性について考察を加えた。

### 第 4 章 塗膜の力学的性質に与える界面活性剤の影響

酸化鉄系塗料中の粒子の分散に対して界面活性剤は有効であることが分ったが、得られる塗膜の力学的性質は、界面活性剤による粒子表面の性質の変化によって影響されるものと考えられる。この点を明らかにすることは塗膜の強化のために重要であるため、酸化鉄-塩ビ系及びウレタン系の塗膜について、高分子の吸着挙動、粘弾性的並びにゴム弾性的挙動を検討し、界面活性剤の影響を明らかにした。

すなわち、Lecithin 及びオレイン酸ソーダで被覆処理された酸化鉄粒子では、高分子の吸着は行われず、従って又吸着層が演ずる弾性率の補強効果は現われなかった。これに対して未処理系では吸着層が形成され、又補強効果も大きいということが明らかにされた。

### 第 5 章 各種粉体-ポリウレタン系塗膜の補強機構

酸化鉄系塗膜について、その力学的性質に対する粒子表面状態の影響の大きいことが分ったが、この様な塗膜の粒子による補強の問題は磁気テープ塗膜に限らず、基本的な問題である。そこで本章では、その他の種々の粉体をポリウレタン樹脂に分散した塗膜について、ゴム弾性理論を適用して弾性率の補強機構を検討した。

図 3 は、各種の粉体へのポリウレタンの吸着量と、粒子表面と高分子鎖間に形成された架橋網目鎖濃度  $n$  との関係をプロットしたものであるが、両者はほぼ比例関係にある。さらに粉体の比表面積を考慮してこの関係を定量化した結果、ポリウレタン分子は粒子表面にコイル状態で一様に吸着し、この一分子の吸着が十点の架橋数に相当して弾性率の補強に寄与することが明らかにされた。

なお、各種粉体中、最も補強効果の大きい粉体はシリカ微粒子で  $n = 1.29 \text{ mol/cm}^3$  であった。

そこで次章では、シリカ-ポリウレタン系について、この表面効果の粘弾性的挙動に与える影響を検討した。

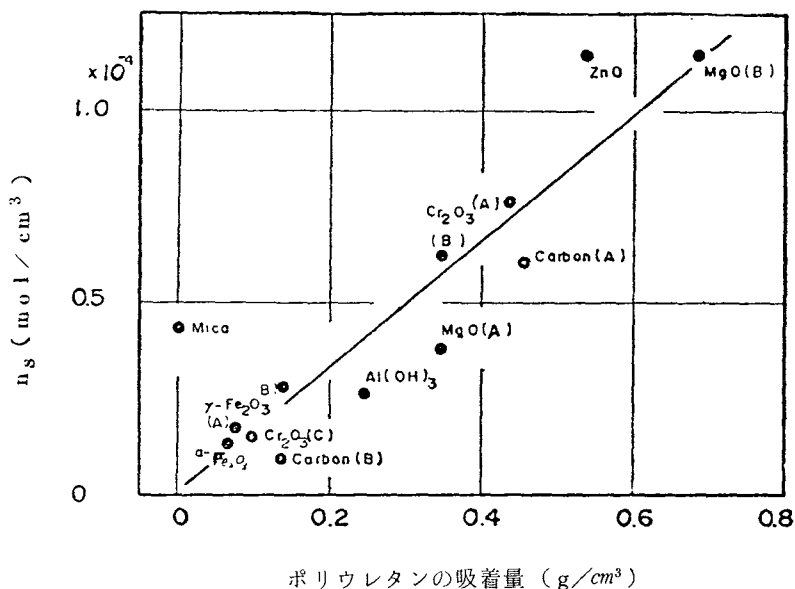


図3 各種粉体へのポリウレタンの吸着量と粒子表面に形成された架橋網目鎖濃度  $n_s$  との関係

## 第6章 シリカーポリウレタン系塗膜の粘弾性的並びに誘電的挙動

ポリウレタン樹脂に対するシリカ微粒子充填の影響を、高分子材料の重要な特性の一つであるガラス転移温度  $T$  に着目して、粘弾性的並びに誘電的に検討して、明らかにした。

粘弾性測定においては、粉体濃度とともに動的弾性率が著しく増大し、又  $T_g$  は高温側に移動した。一方、粘度法等によって、シリカ粒子表面に厚さ 30 Å のポリウレタンの吸着層が形成されることを、明らかにした。ここで、この粒子充填高分子の構造がより明瞭になったので、これに対して簡単な力学等価モデルを立てて、 $T_g$  の上昇する機構を解明した。

又、誘電測定によって、さらに高濃度にシリカが充填されている系の  $T$  の挙動を検討した結果、この吸着層中には  $T_g$  の異なる二つの吸着層の存在することが示唆された。

## 第7章 シリカ充填ポリウレタン樹脂の磁気テープへの応用

前章において基礎的検討が行われたシリカーポリウレタン系の高分子材料を磁気テープに応用し、分散性で、かつ耐摩耗性のある磁気テープを開発することが出来た。

## 第 8 章 結 言

磁気テープに要求される磁性粉の分散と塗膜の耐摩耗化に関連して、材料設計上の基本的問題をレオロジー的に検討した。これによって、磁気テープの組成及び製造プロセス上で有効な、磁性粒子の特徴的凝集性と、その分散性に与える界面活性剤の効果、並びに塗膜の力学的性質に与える粒子-高分子鎖間の相互作用の効果を解明することが出来た。

## 審査結果の要旨

磁気テープは近年目覚ましい発展を遂げた化学製品のの一つであるが、しかし今日においてもなお、(1)磁性塗料の分散性、(2)磁性塗膜の耐摩耗性の面での一層の高度化が求められている。これらの要求に即応するには塗料側では流動性、塗膜側では弾性の改善に焦点を当てた解析すなわちレオロジー的な解明が必要とされるが、本論文はこの面での問題を取扱って独創的な解決法を得ているものであり、8章よりなっている。

第1章は序論であり、第2章は磁性塗料の流動挙動を取扱い、原料粉体である酸化鉄粉が磁性を有している時には降伏値を持った擬塑性流となるのに反し、これより磁性を消去すると降伏値のない単なる擬塑性流になることを見出している。第3章では磁性酸化鉄粒子の界面活性剤による分散機構について界面化学的な検証を行い、従来この方面で汎用されていたレシチン (Lecitin) ならびにタロ・ジアミン・ジオレート (TDO) の分散機構を明らかにすることに成功し、前者ではアルキル鎖の立体障害が、また後者では電気二重層の反撓力が、その分散機構の主体であることを究明している。これに関連して第4章では構成される塗膜側の力学的性質ならびにそれに影響を与える分散剤効果につき検討し、その結果として従来汎用されている上記二種類の分散剤によった場合は、吸着層の演ずる弾性率への補強効果がかえって減殺されるものであるという、従来からの予想を全く否定するような結果を導出している。すなわち従来のように分散剤によったのでは塗料と塗膜の性能向上は両立しないという結論を導出している。これに対し著者は塗料・塗膜の両性能向上に資し得る系として新たにポリウレタン系の塗料を開発し第5章ではその解析法として、粒子表面と高分子鎖間に形成される架橋網目鎖濃度  $n_s$  の値を導入し、 $n_s$  と吸着量との関係を究明した結果、 $n_s$  を上げることが、吸着量を増しそれが塗料では分散性の向上に資し、同時に塗膜においては補強効果に資し得るものであることを実証している。著者はさらに、第3成分添加の効果を究明し、最終的にシリカ微粉体を混入する時は、両効果の改善に一層資し得るものであることを見出し、第6章においてその定量的な検討を行っている。第7章では最終的に得られた最適シリカ量 (17.9Vol%) を用いポリウレタン・シリカ・磁性粉体系の塗料を作成し、これで塗膜を形成した後、各種材料試験を行い塗膜として走行性、耐摩耗性に優れたものであることを証明している。

以上要するに本論文は、磁性塗料の流動性と磁性塗膜の被覆性とを関連づけて解析できる新規のレオロジー的測定法を開発することにより、磁性塗料の分散性と構成被膜の耐摩耗性という従来両立しなかった性能の向上に寄与できる新種の塗料の開発に成功を収めている点、塗料工業ならびに応用化学に資するところ大である。

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。