

磁性塗料における磁性粉の分散性とバインダー樹脂の吸着特性

Dispensibility of Magnetic Powders and Adsorption Property of Binder Resins in Magnetic Paints

松田 敦子*
Matsuda, Atsuko

見宝 勉*
Kenpo, Tsutomu

We measured the quantity of the acidic and basic sites on the surface of magnetic powders by the adsorption method of stearic acid(SA), stearylamine(SM) and sodium alkyl sulfonate(SAS). By using FT-IR, it was found that SA and SM were adsorbed chemically on the surface of the magnetic powders.

From measurements it was noted that there was a relationship between SA adsorption and VCI and PU adsorption, but by the above method it was impossible to clarify the relationship between the polar sites of magnetic powders and the performances of magnetic tapes.

Further we measured the surface free energies of binder resins from Zisman plots and that of magnetic powders by the method of penetration from the viewpoint of adhesion theory.

As a result, we found that the difference between their surface free energies and SA adsorption affected particularly the electrical and magnetic properties of magnetic tapes.

1 まえがき

近年磁気記録媒体においては、高密度記録化にともなう電気的な諸特性を満足させるため、磁性粉が微粒子化される傾向にある。微粒子化が進めば磁性粉の均一分散性が一段と困難になり、目的とする電気特性は得られなくなる。磁性塗料中での磁性粉の分散安定性を向上させるには、高分子吸着層による立体安定化が重要である。一般に磁性塗料中での粒子間相互作用が、主として高分子バインダー吸着層による立体障害斥力、電気二重層による斥力、van der Waals引力、磁氣的相互作用による引力の総和¹⁾である。このため磁性粉表面に厚いバインダー吸着層を設けることは、立体障害斥力を大きくする効果を生む。また磁性粉は塗膜全体に対し、その80%近くの割合を占めるため、塗膜の摩耗、疲労特性という観点からも、磁性粉と高分子バインダーの吸着性、ぬれ性および接着性の検討はきわめて重要である。

実際の塗料化過程においては混練、分散、希釈等、磁性粉-高分子バインダー間に高せん断の加わる工程を経ているため、両者の強固な吸着が必要となる。そこで極性点で化学吸着させる方法を検討し、まず磁性粉の表面極性点を酸・塩基吸着法により定量化した。そしてその知見に基づいて高分子バインダーのモデル吸着実験の結果を考察した。さらに磁性粉および高分子バインダーの臨界面張力 γ_c を測定することにより接着性を検討し、実際の磁気テープの諸特性と比較、検討した。

2 実験

* 技術研究所

Table 1 Characteristics of magnetic powders

Sample	Si (%)	Co (%)	Moisture(%)	Surface treatment
(1)	0.41	6.1	0.54	SiO ₂
(2)	0.54	6.1	0.61	SiO ₂
(3)	0.63	6.1	0.45	SiO ₂
(4)	0.83	4.8	0.59	SiO ₂ , Al ₂ O ₃
(A)	0.32	5.3	1.01	なし
(B)	0.71	5.3	0.95	SiO ₂
(C)	0.68	5.9	1.04	SiO ₂ , Co(OH) ₂
(D)	0.67	5.9	1.00	Co(OH) ₂ , SiO ₂

2.1 磁性粉の特性

Table1に示すとおり表面処理剤および処理量の異なる比表面積約50m²/gのコバルト被着 γ -Fe₂O₃を用いた。

2.2 磁性粉表面の固体酸・塩基量

磁性粉に対し、ステアリン酸(SA)、ステアリルアミン(SM)、アルキルスルホン酸ナトリウム(SAS)の溶液をそれぞれ加え、超音波照射したのち振とうした。定量にはそれぞれ島津製作所製ガスクロマトグラフィーGC-7A型等の、分析装置を用いた。

2.3 バインダー吸着量

塩化ビニル系バインダーとして日本ゼオン製MR110を、ポリウレタン(PU)系バインダーとしては、武田薬品製(平均分子量1.5万、スルホン酸基0.5wt%含有)を用いた。2.2と同様の操作ののち、定量にはそれぞれ三菱化成製塩素・硫黄分析装置、微量全窒素分析装置を用いた。

2.4 磁性粉とバインダーの臨界面張力(γ_c)

磁性粉においてはペネトアナライザー²⁾を用い、表面張力の異なる溶剤を浸透させ、得られた接触角をZismanplot

3³⁴⁾にとり、 $\cos\theta=1$ のときの表面張力を臨界面張力(γ_c)とした。バインダーは単膜上に溶剤を滴下し、接触角計ERMA製G-1で接触角を測定し、同様に γ_c を求めた。この γ_c をもって表面自由エネルギーとした。

2. 5 吸着状態の解析

吸着後の上澄みを取り除いたのち、磁性粉残査を常温で一昼夜乾燥させた。これをFT-IR Nicolet製60SXを用い、PAS装置はEG&G製MODEL6005を用いて測定した。

2. 6 塗料の光沢度、磁気特性および電気特性

村上色彩技術研究所製グロスメーターGM-26Dで光沢度、東栄工業社製の振動試料型磁束計で磁気特性を測定し、JVC製ビデオデッキHR-S7000においてビデオ出力およびSN比を基準テープに対する値(dB)で求めた。

3 結果および考察

3. 1 磁性粉表面の極性点とバインダー吸着

磁性粉表面の極性点を酸・塩基吸着法より求めた。

その結果と磁性粉の組成のうち、表面处理に用いたSiO₂の割合とSA吸着量との間にFig.1に示す相関がみられた。

次にSAの吸着状態を知るためFT-IR/PASの測定を行った。

Fig.2にその結果を示す。(b)は飽和吸着量以下の吸着状態だが、カルボニル基はCOO⁻の状態で化学吸着していることが、1400~1600cm⁻¹の2本の吸収より明らかである。また(c)のように過剰のSAを吸着させると、飽和化学吸着量を超えたところで、1700cm⁻¹付近にC=Oの吸収がみえはじめる。この吸収は(a)で示すSA標準にみられるC=Oの吸収と一致する。以上よりSAは磁性粉に対し優先的に化学吸着していることがわかる。

同様にSMの吸着状態をFT-IRで解析したところ、Fig.3に示す結果が得られた。未吸着のSMのスペクトルと比較すると吸着したSMのスペクトルでは3200cm⁻¹付近の-NH₂の吸収が吸着後の磁性粉から消失しており、1600cm⁻¹付近の-NHの吸収も非常に弱くなっている。また新たに1450cm⁻¹にやや幅広の吸収が認められた。これは吸着により-NHの吸収がシフトした可能性が考えられる。以上よりSM

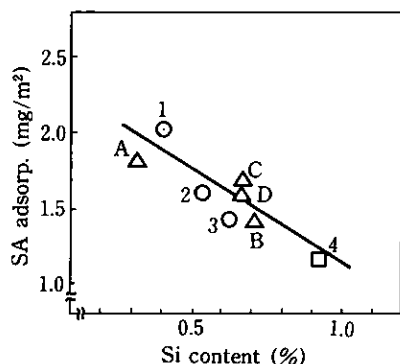


Fig. 1 The relationship between Si content and stearic acid adsorption.

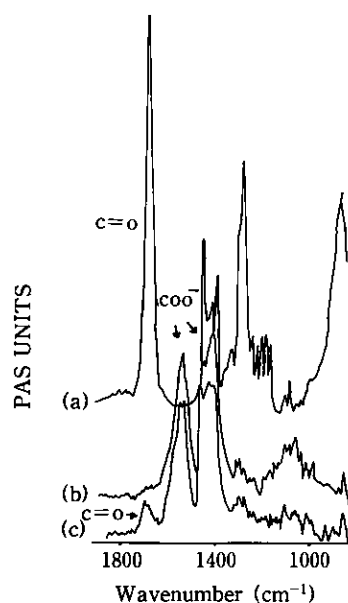


Fig. 2 IR spectra

- (a) SA standard.
- (b) SA adsorbed on Co- γ -Fe₂O₃ from 0.1% SA solution.
- (c) SA adsorbed on Co- γ -Fe₂O₃ from 0.5% SA solution.

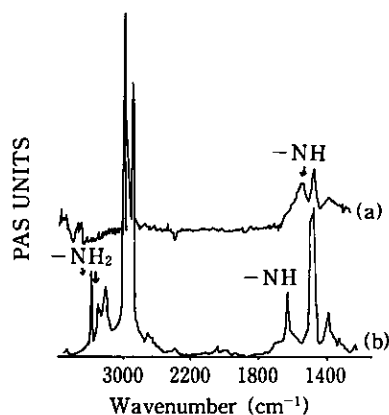


Fig. 3 IR spectra

- (a) SM standard.
- (b) SM adsorbed on Co- γ -Fe₂O₃ from 500ppm SM solution.

では末端の-NH₂基で磁性粉と化学的な相互作用を起こしている可能性が高いことがわかった。しかしSM、SAS吸着量はともにSiO₂との相関性は低かった。Fig.4にSAとMR110の吸着量を示した。これは正の相関を示しており、SAとMR110の吸着サイトが同じ傾向にあることがわかる。一般に塩化ビニル系バインダーは酸性であるため、磁性粉の塩基性点との相互作用が考えられる。

またSAとPU系バインダーの吸着量にはMR110ほどの相関はないが、同一傾向を示している。このPU系バインダーの吸着状態をFT-IRで解析するとカルボニルの吸収がPUそのものでは1730cm⁻¹付近にみられたものが、1700cm⁻¹付近へと低波数側にシフトしているのが認められた。またSiO₂処理量の異なる磁性粉を用いて同様に測定した

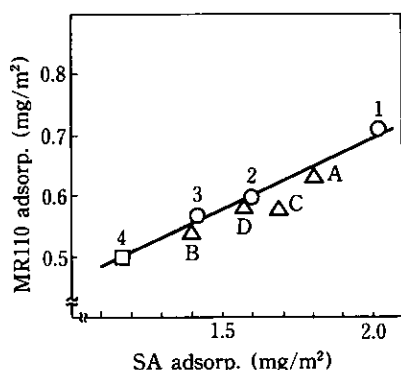


Fig.4 The relationship between stearic acid adsorption and MR110 adsorption.

ところ、C=Oのシフトの大きさとSiO₂処理量との間に相関性がみられた。PU系バインダーの吸着前後でのカルボニル吸収の波数の差とSiO₂処理量との相関をみた。SiO₂量が少なくなるとC=Oシフトが大きくなることから、磁性粉表面とカルボニルとの相互作用が強まることがわかった。

一方カルボニル基の吸収を基準としたときの吸着後の-NH基の相対吸収強度は吸着前よりかなり低下しており、PU系バインダーと磁性粉との相互作用に-NH基も関係している可能性が高いことも判明した。つまりPU系バインダーは、ウレタン基部分で磁性粉表面と相互作用していると思われる。以上の結果から、塩化ビニル系およびポリウレタン系バインダーは、磁性粉表面の塩基性点に吸着しやすく、塩基性点が多いほどバインダー吸着量も多いという傾向が得られ、これらバインダーの酸性サイトとの相互作用が重要であることがわかった。

3.2 磁性粉とバインダーの臨界面張力 (γ_c)

磁性粉(1)、(2)、(3)および(4)において、Zisman plotにより求めた臨界面張力 γ_c は順に25, 35, 37, 35 dyne/cm、バインダーはMR110が41、PUは35 dyne/cmであり、一方塗料化に用いた有機溶剤の表面張力は29 dyne/cmである。

Dyckerhoffら⁵⁾によれば、接着強さは、接着剤が固化したときの表面張力と被接着体の表面張力が等しいとき最大になると述べている。したがって、結果より磁性粉(3)、つづいて(2)、(4)のバインダーの接着性(吸着性)が良好であり、磁性粉(1)の γ_c は塗料化に用いた有機溶剤の表面張力よりも低く、溶剤のぬれ性およびバインダーの接着性(吸着性)いずれも劣ると思われる。

3.3 テープ性能評価結果

実際の塗料化工程を経て得られた試料塗料の光沢度と得られた磁気テープの磁気特性および電気特性をTable 2に示す。

Table 2 Performances of the tapes manufactured from various magnetic powders.

Sample	Square-ness	Gloss (%)	Video properties		Color properties	
			OUT (dB)	SN (dB)	OUT (dB)	SN (dB)
(1)	0.816	138.0	-0.9	+0.1	-0.7	-0.5
(2)	0.821	138.8	-0.7	+0.2	-0.3	-0.4
(3)	0.812	138.3	-0.4	+0.6	-0.9	-0.2
(4)	0.853	138.7	-0.1	-0.1	-0.4	-0.6

SiO₂処理により表面特性を変えた磁性粉(1)~(3)については、(2)あるいは(3)の性能がよく、(1)はこれより劣る結果となった。

磁性粉(4)は、バインダー吸着量が最も低く、 γ_c の値が35 dyne/cmであり、磁性粉(1)~(3)と特に異なる点は、35 dyne/cmよりも低い表面張力の溶剤のぬれ性がよいことが挙げられる。

しかも磁性粉(4)においては、SA吸着量が少ないことから、バインダーの極性基との相互作用よりも、磁性粉の表面自由エネルギー(分散力成分)によるバインダーのぬれ性および接着性が、テープ諸特性を向上させたと思われる。つまり高分子バインダーは、その表面自由エネルギーの90%以上が分散力成分であることから、磁性粉表面に対する高分子バインダーのぬれ性、吸着性、接着性を論じる際には、磁性粉表面の極性点の評価だけでは不十分であり、表面自由エネルギーのうち特に分散力成分の評価が重要であることがわかった。

4 まとめ

実際の塗料系において磁性粉に対するバインダー吸着について以下のような点が重要であることがわかった。

- 1) 磁性粉とバインダーの表面自由エネルギーの一致
- 2) 極性点相互作用による強吸着

5 謝辞

磁性粉の提供においては戸田工業株式会社 創造センターの藤田和宏氏、FT-IR測定には弊社分析センターの西川雄司氏および北村竹司氏の御協力に深く感謝する。

●参考文献

- 1) 渡田隆一, 山口有史, 山口由岐夫: MITSUBISHI KASEI R&D Review, 4, 82 (1990)
- 2) 小石真純, 彼谷憲美, 横山豊和, 北井春美: 粉砕, 31, 11 (1987)
- 3) H. W. Fox, W. A. Zisman: J. Colloid Sci., 7, 109 (1952)
- 4) G. D. Cheever, J. C. Ulicny: J. Coat. Technol., 55 (697), 53 (1983)
- 5) Dyckerhoff et al.: Angew Makromol Chem, 21, 169 (1972)