

塗工カラーでの合成保水剤の粘弾性的挙動

—ソマレックス—

ソマール株式会社 FC 部 ○常川 謙二

Rheological Behavior of Water Retention in Coating Color -SOMAREX-

Kenji Tsunekawa,
FC Department, Somar Corporatin

Coating Color suffer the high-shear rate by coating speed and the blade after applied to base paper. The coating color carry the rheological behavior during the coating.

We pay attention to the rheological behavior of coating color, especialy we observed the rheological behavior of the coating color containing water retention aide. We have got some correlation between the runnability and the rheology of coating color from observed data. Also we considered the mechanism that bleeding occur.

We could change the rheology of coating color by SOMAREX and get the knowledge to be able to improve the runnability of coating by changing rheology of coating color.

1. はじめに

近年、生産性の向上、競争力向上のため塗工の高速化とそれに伴う塗工カラーの高固形分化が進み、塗工カラーの操業性向上に対する要求がますます重要になってきている。この課題を達成させるためには、塗工カラーの保水性、流動性ばかりでなく粘弾性挙動を合わせて検討する事が不可欠となってきた。

塗工カラーの操業性を評価する方法として従来から B 型粘度、保水力、ハイシェアー粘度などが測定されてきた。しかし、我々はソマレックス(合成保水剤)を拡販していく過程でコーターでの操業性、特にブリーディングが塗工カラーの B 型粘度、保水力、ハイシェアー粘度と必ずしも相関していないことを実感した。塗工カラーは塗工時の原紙へのアプリケーションの後、ブレード下において急激で、かつ、非常に大きなせん断応力を受ける。これらのせん断応力は $10^{-4} \sim 10^{-5}$ 秒という非常に短い時間間隔で塗工カラーに加わるため塗工カラーは流動体というより一種固体的要素を帯びると考えられる。

我々は塗工カラーの固体的性質に注目し、特に種々の合成保水剤を添加した塗工カラーの系について粘弾性測定を行なった。

そして、これら観察されたデータから塗工カラーの粘弾性挙動と塗工時の操業性、特にブリーディングの発生との相関について検討を行ない、その発生のメカニズムについて考察した。

上記の結果、種々の合成保水剤―「ソマレックス」の添加により塗工カラーの粘弾性挙動を種々に変化させることができ、塗工カラーの粘弾性挙動をコントロールすることにより塗工操業性、塗工紙物性などの改善が期待できる知見を得た。

2. 合成保水剤・流動性改質剤

従来、塗工カラーの粘度調整及び保水性調整剤として CMC(カルボキシメチルセルロース)が用いられ、バインダー機能と高保水力を併せ持つ澱粉とともに長年に渡って使用されてきた。しかし、塗工の高速化や塗工紙の品質のさらなる向上、作業環境改善等の要求が高まるにつれて、これらの薬剤を使用することによる弊害が指摘され始めてきた。これらの薬剤は天然多糖類系であるため、乾燥時に分子収縮を起こし塗工層表面の平滑性を乱すため白紙光沢を低下させる。さらに、その剛直な高分子構造により塗工カラーの弾性力を高めるため塗工操業性を悪化させ塗工速度の向上を阻害させる傾向にある。

合成保水剤は従来、塗工カラーの粘度調整剤、保水力向上のために使用されてきたが、さらに、近年の生産性向上や塗工操業性、品質向上を達成させるためには塗工カラーのレオロジーを改善させる必要に迫られてきている。われわれは従来の合成保水剤にこのレオロジーの機能を付加させ、「流動性改質剤」と定義している。

2.1 機能

一般的に粘度調整剤として使用されている物質として CMC やポリアクリル酸ソーダが上げられるが、CMC の場合は粉体であり、一般的に溶解して使用されるため、作業性が著しく劣る。また、粉体作業のため環境の悪化をももたらす。一方、合成物の粘度調整剤として長く使用されているポリアクリル酸ソーダは水溶性であり、低濃度で高い粘度を有しているため、これも添加時の作業性が著しく劣る。

これらの作業性を改善し、かつ、種々のモノマーの配合により塗工カラーの要求に合った流動性改質剤の合成が可能であることを長所として、近年、アルカリ可溶性高分子エマルジョンが使用され始めてきている。ソマレックスはこのアルカリ可溶性高分子エマルジョンのため、塗工カラーへの添加時の作業性を改善し、かつ、種々のモノマー配合により操業性や塗工紙物性、印刷適性をも改善することができる。

2.2 ソマレックスの構造と特徴

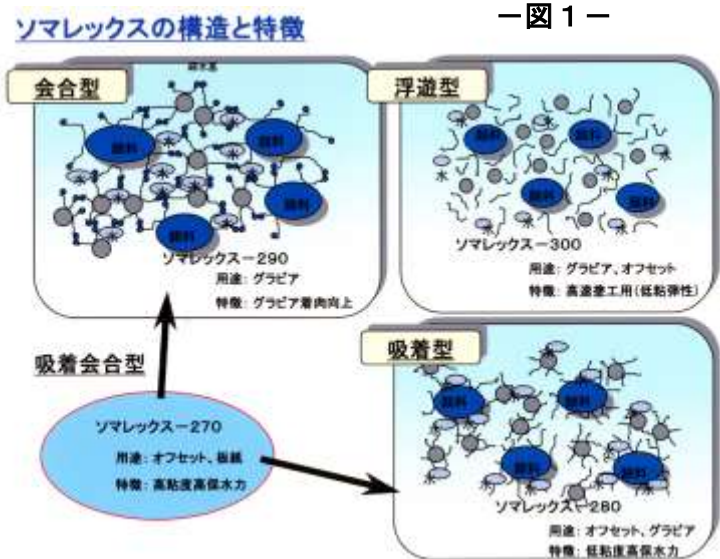
流動性改質剤は天然系の物に比べ高機能化がし易く自由な分子設計が可能である。ソマレックスとして種々の製品を開発している。

2.2.1 会合型

高分子の側鎖に長鎖の置換基を挿入することにより、低せん断速度下では高分子と顔料・ラテックスとの相互作用により増粘力、保水力を示すが、ブレード下では長鎖置換基により疎水結合していた高分子が高いせん断速度のため切断され、ハイシェア粘度が低下し、塗工操作性を改善させる。また、塗工カラーの構造化が行いやすく、特に、グラビアの着肉向上に効果がある。

2.2.2 吸着型

水分子により膨潤した高分子を顔料、ラテックスの表面に吸着させることにより顔料、ラテックス表面の保水力を高め、塗工カラーの原紙へのマイグレーションを抑えることができる。塗工カラーの粘度をあまり上げることなく保水力を向上できるため、特に、オフセットの操作性改善に効果的である



2.2.3 吸着会合型

上記会合型と吸着型の要素を取り入れ、増粘力と保水力を向上させた高分子である。低添加量で高保水力を示し、CMCからの置き換え、白板紙での保水力向上、澱粉の一部代替等に効果的である。

2.2.4 浮遊型

塗工カラーの弾性力を低下させ、粘性力を向上させる目的で開発を行ない、今回、「ソマレックス-300」として上市した。

顔料・ラテックスへの相互作用を減らし、高分子自体で水分子を保持することにより保水力を高めている。顔料やラテックスと相互作用をしないことにより増粘力はほとんどなく、そのため、構造化による弾性力は小さくなる。塗工カラーの弾性力が高い場合、ブレード出口でのせん断力の開放によりカラーはダイスウェル効果を引き起こし、最悪の場合カラーの破裂によるブリーディングが発生する。浮遊型はこの塗工カラーの構造の破裂を抑え、ブリーディングの発生を抑制することが出来る。

また、高分子が水中に浮遊することにより顔料・ラテックス間の潤滑作用として働き、操作性が大幅に改善できる。

3. 塗工カラーの粘弾性

3.1 塗工カラーの粘弾性の効果

通常塗工カラーの流動物性を判断する場合、B型粘度、ハイシェアー粘度、保水力などが基本的物性として測定される。しかし、これらの物性の測定はブレード下においてせん断力を受ける時間に比べかなり長い時間間隔での応力刺激に対する応答として測定される。この時間間隔では塗工カラーは流動体として挙動しており、瞬間的な応力刺激(ブレード下)での塗工カラーの粘度、保水力を正確には現していない。

我々は流動性改質剤を拡販していく過程でコーターでの操作性、特にブリーディングとこのB型粘度、保水力、ハイシェアー粘度があまり相関していないことを実感した。これは上記のように応力刺激時間があまりにも違うこと、さらに、塗工カラーの液体としての性質のみに着目しており、塗工カラーの固体的性質を考えていないためである。そこで、我々はブレード下での瞬間的なせん断力に対する塗工カラーの粘弾性挙動を測定することにより塗工操作性を予測、そして改善できるのではと考え、塗工カラーの動的粘弾性測定に注目し、種々の塗工カラーでの粘弾性測定を行なった。

塗工カラーの弾性成分を比較することより瞬間的な応力下での塗工カラーの状態を推察でき、この状態で加えられた歪みにより発生する回復力、法線応力、背力の程度から操作性特にブリーディングの発生量の違いが得られると考えられる。

さらに、これらの塗工カラーの粘弾性の違いはブレード下でのカラーから派生する応力の変化となり、その効果は操作性だけではなく、塗工紙物性、印刷適性に大きな影響があると考えられる。

塗工カラーの粘弾性の効果

—図2—

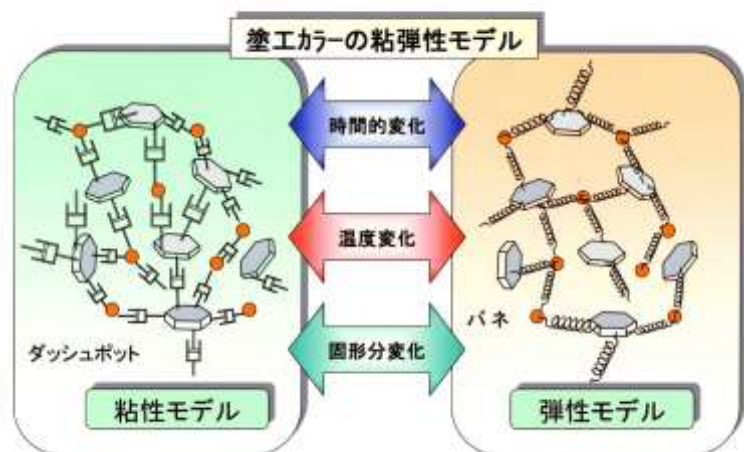


3.2 弾性体と粘性体

物体は応力刺激を受ける時間により流動体から粘弾性体を経て、弾性体へと変化する。例えば水を考えれば、比較的長い時間に受ける応力刺激(人が接する時間)では流動性を示し、なんら固体の様子を呈しないが、高速で噴出された時(瞬間応力刺激)、鋼鉄をも切断できる固体として振る舞う。両者の相違は水が物体に接する時間が違うのみである。

塗工カラーの構造のモデル化

—図3—



塗工カラーは紙へのアプリケートからブレードでのかきとり、ブレード後乾燥工程までをウェットの状態で操業される。塗工スピードにより塗工カラーは $10^2 \sim 10^7$ (1/sec)のせん断速度が加えられる。この様な状態下で塗工カラーはその性質を流動体(純粘性体)から固体(純弾性体)へと変化させその挙動は動的粘弾性測定の手法でその変化を求める事ができる。

塗工カラーが流動体から弾性体へと変化させる一番大きな要因は応力刺激の時間的变化である。時間的变化は特に瞬間的な強い応力が加わるブレードのチップ部分では最大となる。この時間は一般的な塗工スピードで約 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ 秒となり、このとき塗工カラーは流動体というより弾性体へと変化する。

温度変化によっても流動体から弾性体へと変化する。つまり、温度をかければ流動体、温度を下げれば弾性体へ変化する。粘弾性の解析手法でしばしば使用される「温度-時間換算則」は物体に加わる時間的な変化の挙動は、物体の温度を変化させた場合と相関するという経験則であり、一般的に瞬間的な時間変化での状態測定ではこの換算則を使用して求める。ただ、温度は絶対温度として計算させるため比較的变化の度合いは小さい。

また、塗工カラーは固形分による違いでもこの状態変化は起こりうると思われ、固形分と時間との経験則が得られると推察できる。

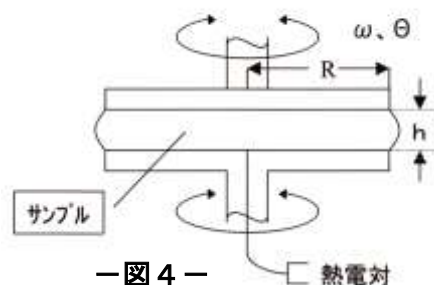
3.3 動的粘弾性の測定

3.3.1 測定の基礎

図4のように物体(サンプル)に正弦的变化、または余弦的变化の規則正しい刺激を与えた場合、その刺激に対する応答が観測される。この応答は加えた応力(または歪み)に対し δ の位相差とトルク M を伴って観測される。この位相差 δ と刺激、応答の応力を複素数で表現しオイラーの定理で展開すると、被測定体の粘弾性式が得られる。一般的に実数部分が弾性項である G' (貯蔵弾性率)を表わし、虚数部分が粘性項 G'' (損失弾性率)を表わす。

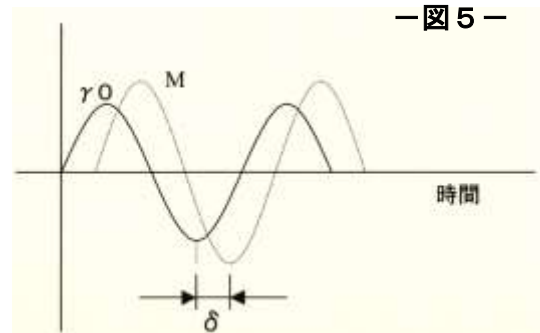
被測定体が純弾性体(完全弾性体)の場合、各要素はバネの成分として考えられ加えた応力に対する応答の位相差は0となる。一方、被測定体が純粘性体(ニュートン流動体)の場合、各要素間はダッシュポットの成分となり、加えた応力に対する応答の位相は 90° ずれることになる。この位相のずれの測定により被測定体の弾性力と粘性力が測定できる。これらは時間(各速度)の関数として定義されているため、加えられた時間間隔により弾性率と粘性率は変化する。一般的に塗工カラーで測定されるB型粘度は動的粘弾性の角速度と比較してはるかに長い時間間隔のため動的粘弾性で測定される粘性とB型粘度で測定される粘度とは違ったものとして扱われる。(動

ジオメトリ略図(パラレルプレート)



—図4—

—図5—



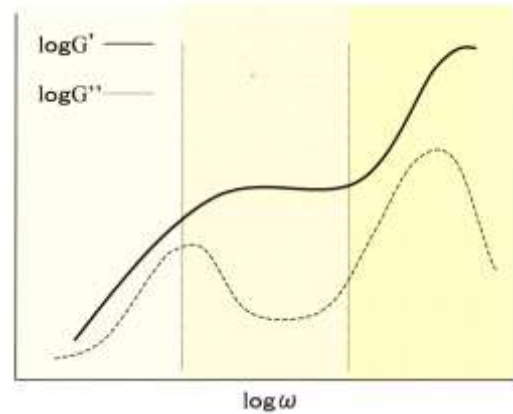
的粘弾性測定での時間が無限大で測定された粘性率が B 型粘度で測定された粘度と理論上等しくなる)

3.3.2 損失正切 $\tan \delta$ の意味

我々はこの動的粘弾性測定において使用するパラメータとして損失正切 $\tan \delta$ を採用した。図 6 のように、理論的には損失弾性率 G'' は角速度を上げていった場合、極大値を持った山型の曲線として示され、一方、貯蔵弾性率 G' は変曲点を持つ上昇曲線として示される。理論上、 G' のみのパラメータで塗工カラーの粘弾性を評価できるが、実際は角速度が極大値を示すほど上がらないため損失弾性率 G'' を貯蔵弾性率で割った $\tan \delta$ を粘弾性のパラメータとして使用した。

$$\tan \delta = G'' / G'$$

—図 6—



3.4 各種流動性改質剤の粘弾性

図7は澱粉1部に流動性改質剤を0.3部添加した塗工カラーの保水力と弾性力を示した図である。

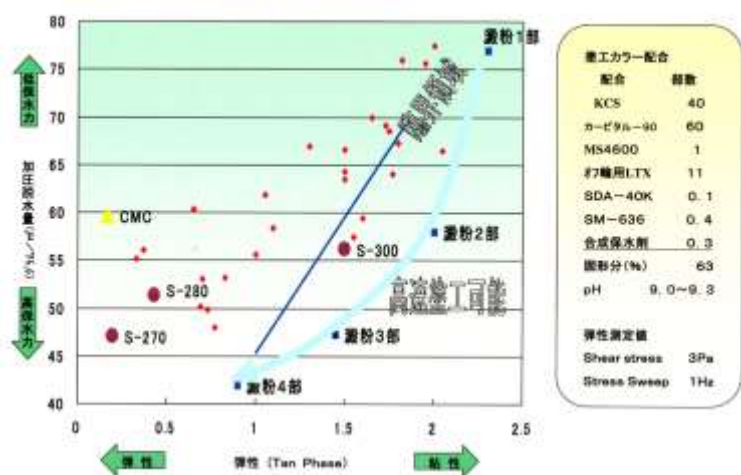
澱粉3部のカラーは他の流動性改質剤添加カラーに比べ高保水力で、かつ、粘性的といえる。澱粉の部数が多くなるに連れてカラーは弾性力の方向へ移行している。また、澱粉2部、1部と少なくなるに連れて極端に保水力は低下してくる。このため塗工操作性は悪くなると思われる。

一方、流動性改質剤の添加では顔料・ラテックスとの相互作用の強い保水剤は弾性力が高くなる傾向にある(ソマレックス-270やCMC)。

一方、ソマレックス-300添加カラーは塗工カラー弾性力を上げずに高い保水力を示す。これは顔料・ラテックスとの相互作用が少ないため粘性的傾向を示し、塗工操作性が改善できる可能性がある。 $\tan \delta = 1$ は粘性、弾性が同じ状態を示し、1以上で粘性、1以下で弾性を示す。

カラーの保水力と弾性力の関係

—図 7—



3.5 実機との相関

3.5.1 ブリーディングとの相関

図8にパイロットコータでのブリーディング発生状況と粘弾性・保水力の関係について示した。

粘弾性・保水力図から予想されたブリーディング発生塗工カラーの順序とパイロットコータでのブリーディング発生カラーの順序が完全に一致している。特に、ブリーディング発生には塗工カラーの保水力と粘弾性に大きく相関していると考えられる。

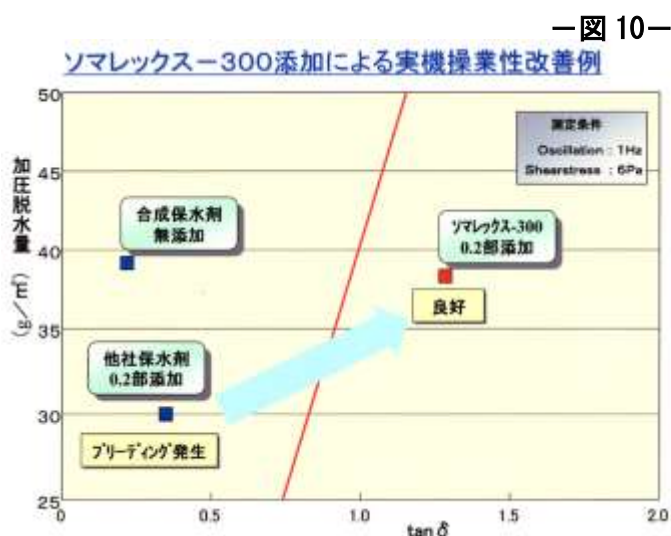
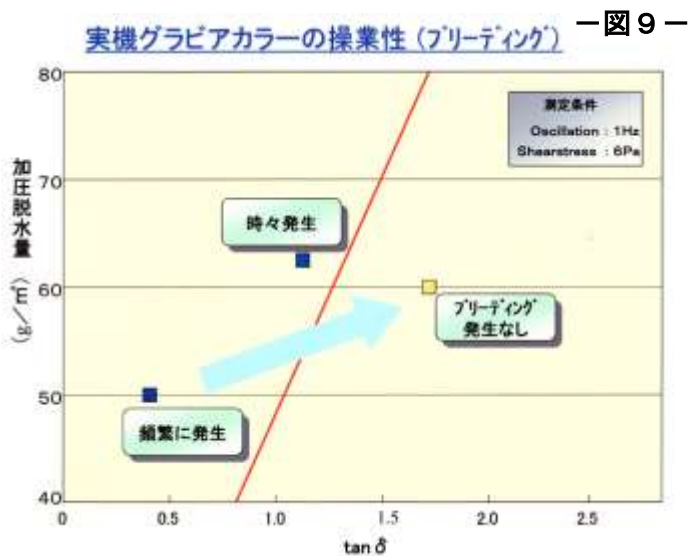
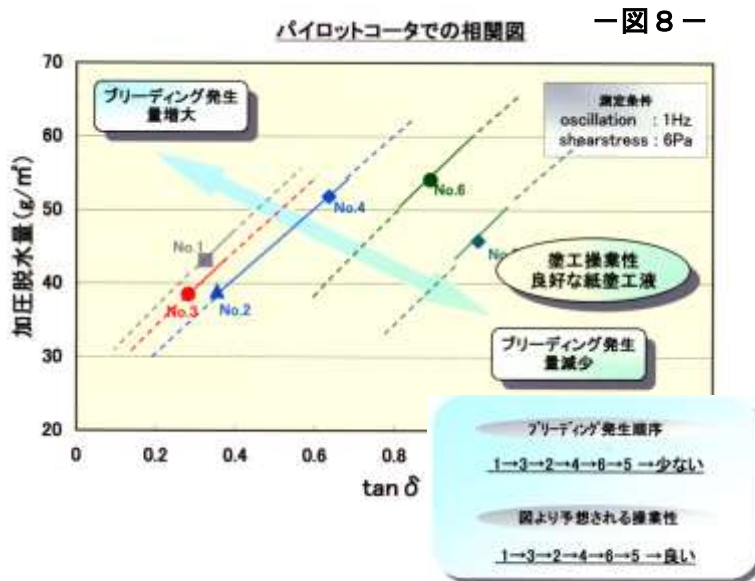
この結果から塗工カラーの粘弾性と保水力を調整することにより塗工カラーに起因するブリーディングの発生を押さえる塗工カラーのフォーミュレーションが可能であると推察される。

また、実機でのグラビアカラーのブリーディングの発生状況と粘弾性・保水力の関係を図9に示した。

このグラフより明らかに、弾性力($\tan \delta$ が小さい)が大きい塗工カラーはブリーディングの発生が頻繁であり、 $\tan \delta$ が大きくなるに従いブリーディングの発生が少なくなっていくことが分かる。

3.5.2 浮遊型高分子(ソマレックス300)とブリーディング

ソマレックス300をグラビアカラーに添加した場合の実機でのブリーディング発生状況を図10に示した。弾性力の高い他社合成保水剤添加カラーはブリーディングの発生が頻繁に見られ操作性に支障をきたしていたがソマレックス300を添加することにより弾性力が小さくなりブリーディング発生が解消できた。



4. ブレード下での塗工カラーの粘弾性挙動の考察

—図 11—

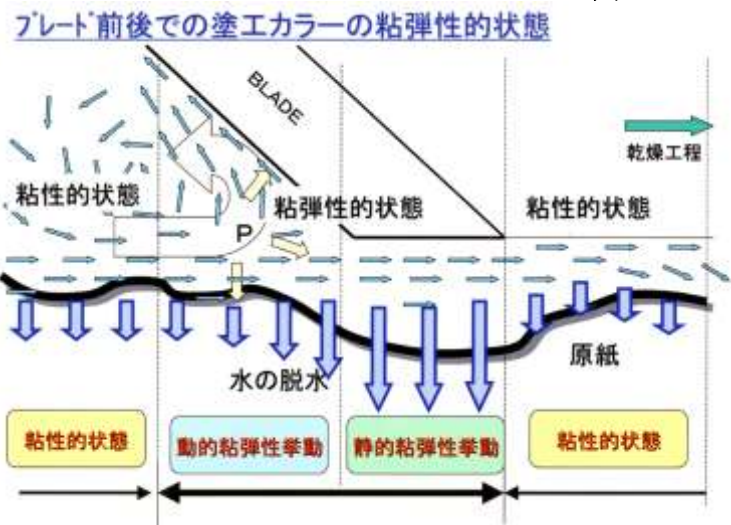
4.1 ブレード前後の状態

ブレード下では塗工カラーにかかる応力により種々の状態をとる。せん断速度が小さい(ブレード上流部)部分ではカラーにかかる応力の時間間隔が大きいため粘性的な挙動を示す。

ブレード直下に近づくにしたがい塗工カラーに加わるせん断速度(応力)は大きくなり、カラーにかかる時間的変化は非常に小さくなる。このためカラーは粘弾性要素が大

きくなる。この状態下では粘性の要素はなくなり、カラーは一種固体状態に近い状況に変化していくと考えられる。特に、ブレード直下より上流部分では、加わる応力の方向が一方向ではなく、ある部分のカラーはブレードにより遮られ、ブレード上部方向へ移動し、最終的には再び原紙の移動による応力によるせん断速度の変化を繰り返す。つまり、塗工カラーはこの状況下で周期的なせん断速度の変化が加わることになる。一方、ブレード直下ではカラーの進行方向は原紙の方向と同じであり、一方向のせん断が加わっていることになる。

ブレードから出た塗工カラーは大きなせん断速度から開放されるため瞬間的に粘性状態に移行する。この粘性状態下でカラーは再度、流動挙動を示し、原紙へのマイグレーション、レベリングなどを経ながら塗工層を形成していくことになる。



4.2 ブレード下でのカラーの歪みと構造の変化

原紙の移動とブレードにより発生する応力はブレード下を非常に短い時間で通過しようとする塗工カラーに加わる。この短い時間間隔では塗工カラーの弾性的挙動は高まり、粘性的挙動は減少する。ブレード下で加わった応力により塗工カラーに歪みを生じる。

塗工カラーの粘弾性的挙動

—図 12—

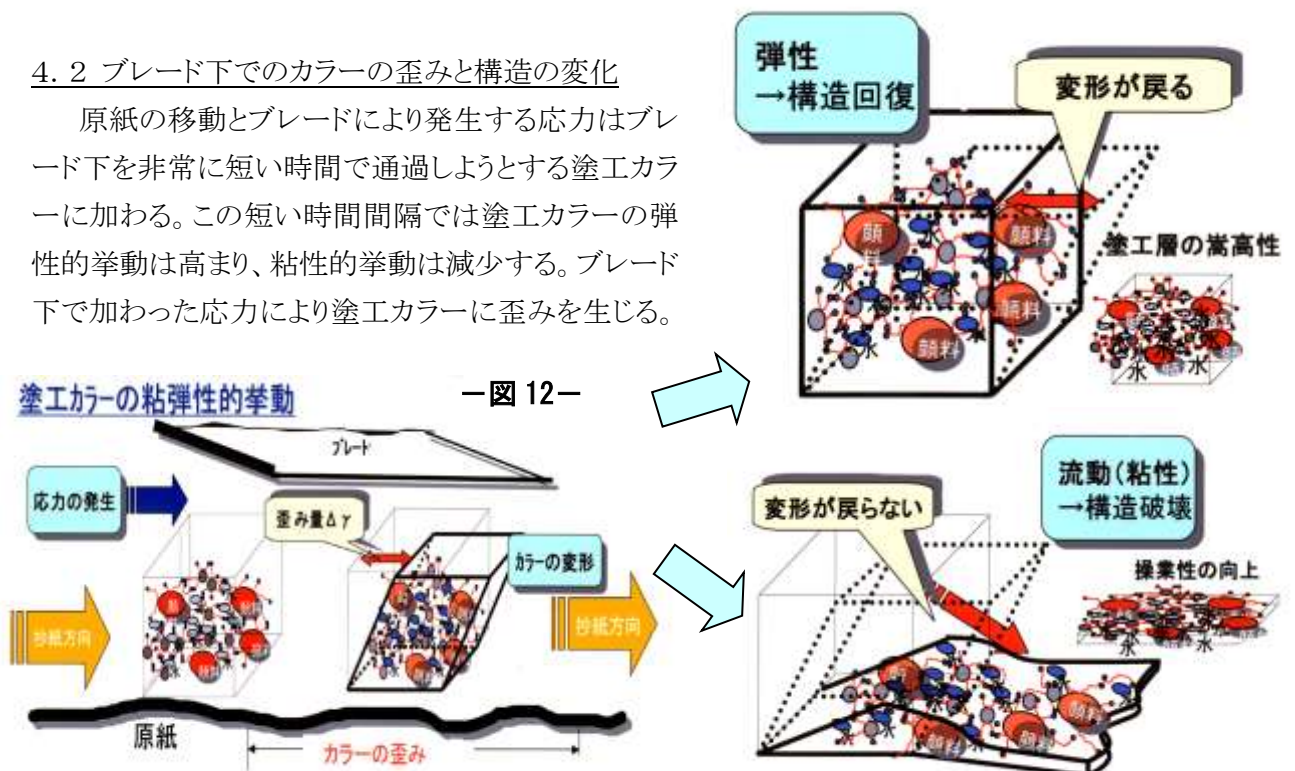


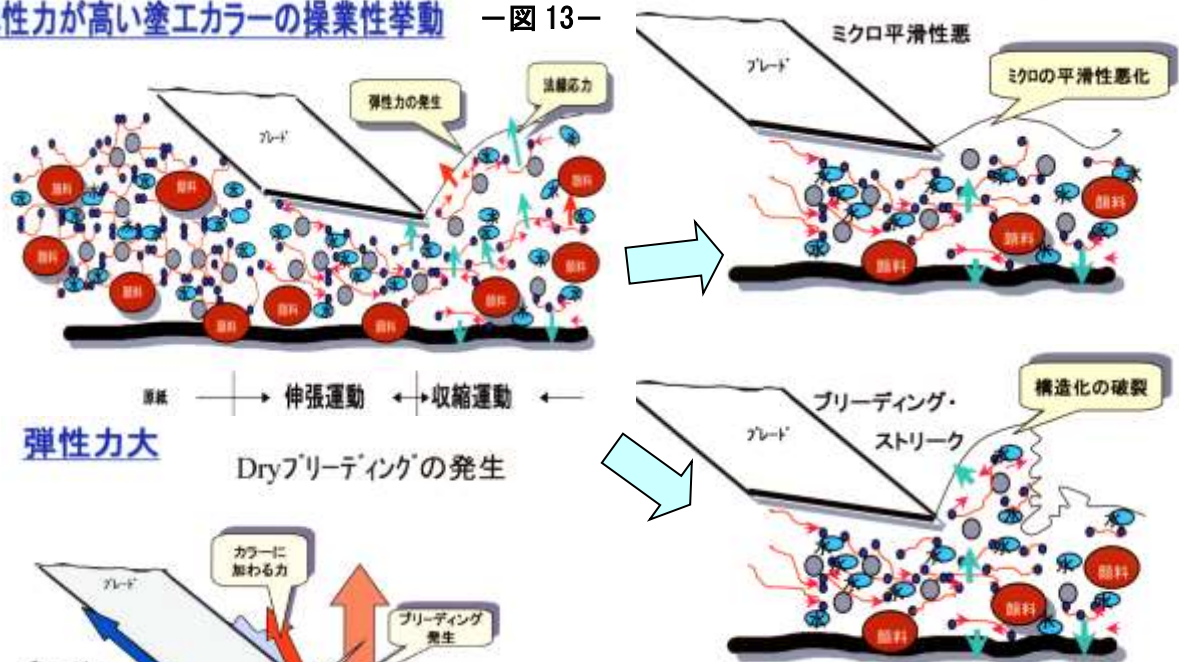
図12に塗工カラーが歪を受けたときの状態を示した。ブレード出口では原紙の移動によりブレードから加えられた応力から開放され、かつ、高せん断速度からも開放される。このとき、カラーの性質により応力をエネルギーとして貯える能力の大きいカラー(より弾性的)は応力の開放により変形を戻そうとする(構造回復)ように働く。これは貯蔵エネルギー(弾性力)が大きいことを示し、カラーはバネの様に構造を回復させる。また、ブレード下で塗工カラーに歪みが発生している間カラーの法線応力差により、ブレードを押し上げようとする力が働き、その後、ブレード出口で残存法線応力差によりダイスウェル効果を発生させる。

一方、カラーの性質として応力を熱エネルギーに変化させる能力の大きいカラー(より粘性的)は応力の開放により変形が戻らず変形が維持される。これは損失エネルギー(粘性力)が大きいことを示し、カラーはダッシュポットの様に変形が戻らなくなる。構造回復のない塗工カラーはブレードを過ぎた状態下で大きな時間的変化の状況下におかれ再度粘性的挙動を示す。ブレード下で生じた歪みを保持したままブレード出口で粘性をおびる。これは塗工カラーの歪みが促進されカラーはさらなる構造破壊へと進行する。

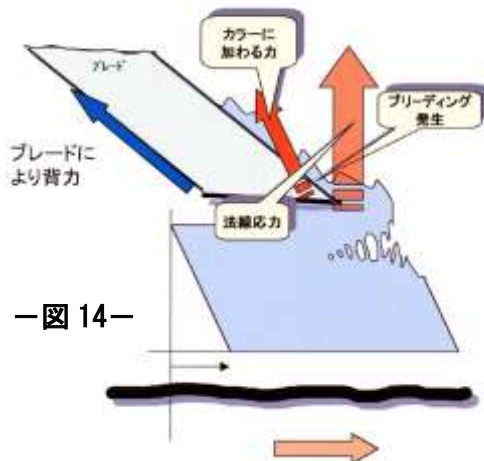
4.3 ブレード出口での法線応力差

弾性力の高いカラー(バネの要素が多い)はその弾性要素により高い法線応力を発生させる。第一種法線応力差は加える応力の方向に対して直角に発生するためブレードを押し上げる要因と

弾性力が高い塗工カラーの操業性挙動 —図 13—



—図 14—



なる。ブレードを押し上げていた法線応力はブレードによる応力とせん断速度の開放により、大変短い時間で膨張する。この瞬間的な塗工カラーの膨張は操業性および塗工紙物性に多大な弊害をもたらす。一般的に高分子などで弾性力を高めた液体がダイスウェル効果やワイゼンベル

グ効果を示すのはこの法線応力によるものである。弾性力の高い塗工カラーも同様に法線応力による効果を引き起こす。

図13のように塗工カラーの法線応力の大きさの程度により弊害の程度は違ったものになると思われる。たとえば、さほど法線応力が大きくない場合、塗工カラーは膨張を繰り返す。原紙の凹凸によりせん断速度と応力が変化するため膨張は均一ではなく変化する。この変化は最終塗工紙物性の特に平滑、光沢などの表面物性に影響するであろう。一方、法線応力が大きい場合塗工カラーは膨張に絶えられなくなりカラーの破裂が生じる。カラーの破裂はドライブリーディングの要因となり、また、スクラッチ、スピッツ、ストリークを引き起こす原因となる。

4.4 法線応力差発生モデル化

図15は塗工カラー中の顔料やラテックスの相互作用を模式化したものである。

高分子により相互作用をした顔料、ラテックスは一種バネで連結された要素として表現できる。ブレード下で加えられた応力により高分子のバネは伸長する。伸長に要したエネルギーは貯えられる。ブレード出口では応力の開放により、伸長していたバネ(貯蔵エネルギー)は元に戻ろうとする。元に戻ろうとする力は加えられた応力の方向に対して直角に発生(第一種法線応力)する。この法線応力により操作性に種々の弊害が現れる。

図15はあくまでも弾性体としての構造を模式化したものであり、実際はバネの要素とダッシュポットの要素の複雑な絡み合いとなる。

4. おわりに

今回の試みで我々はブリーディングの発生と塗工カラーの粘弾性・保水力がある程度相関していることをつきとめた。しかし、まだまだ解明すべき点は多い。今回、保水力の指標として加圧脱水量の測定により保水力を決定したが、加圧脱水性は塗工カラーの保水力の一次的なとらえかたであるため、保水力の定義を明確にし操作性に起因する保水力についてその測定方法を確立する必要がある。これらの解明によりさらに効果のある流動性改質剤の開発が可能であると考えている。

最後にわれわれが開発している流動性改質剤「ソマレックス」が塗工カラーの粘弾性・保水力を改善させることにより、コータの操作性を向上させ、今後の高濃度化、生産性向上に微力ながら寄与していけるよう努力していきたい。

ブレード下での高分子の粘弾性作用

—図 15—

