

塗工カラーの粘弾性挙動と流動性改質剤の効果

ソマール株式会社*¹ 技術開発部 春日 孝*²

但木 孝一, 佐々木 かおり

Rheological Behavior of Coating Color and Effects of Rheology Modifier

*Kazutaka Kasuga*², Koichi Tadaki and Kaori Sasaki*

Technical Department, Somar Corporation*¹

Abstract

Coating color suffers the high-shear rate by coating speed and the blade after applied to base paper. In this time, coating color carries the elastic behavior by the high-speed coating. Therefore, we pay attention to this phenomenon and investigated rheological behavior of coating color by dynamic viscoelastic measurement.

As the result, we have found some correlation between the loss tangent that is a ratio of the storage modulus to the loss modulus of coating color and especially bleeding trouble. Also we have considered the mechanism of bleeding occurring by this.

We could change the rheological behavior of coating color by rheology modifier "SOMAREX" developed based on this viscoelastic data and get the knowledge to be able to improve the runnability of paper coating

1. はじめに

近年、塗工速度の高速化に伴い塗工カラーは高固形分化が進み、操業性向上に対する要求がより厳しい状況となってきた。そこで当社は操業性を改善するためには、塗工カラーの特性として保水性、粘度だけでなく粘弾性挙動を合わせて検討することを提案したい。

塗工カラーの操業性を管理するために、従来はB型粘度、保水力、ハイシェアー粘度が測定されてきた。しかし、当社では流動性改質剤「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発生が塗工カラーのB型粘度、保水力、ハイシェアー粘度を測定しても、必ずしも相関しないことに気付いた。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非常に大きなせん断応力を急激に受ける。これらのせん断応力は 10^{-4} ~ 10^{-5} 秒という短い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固体的に応答すると考えられる。

従って、この塗工カラーの高せん断応力下における固体的性質に着目し、種々の条件の塗工カラーについて粘弾性測定を実施した。

そして、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発生との相関について検討を行い、その発生メカニズムについて考察した。その結果、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操業性、塗工紙物性などの改善が期待できる知見を得た。

*¹ 〒340-0003 埼玉県草加市稲荷 5-19-1/19-1, Inari5-Chome. Soka, Saitama, 340-0003. Japan

*² E-mail: kasuga.kazutaka.j7@somar.co.jp

2. 塗工カラーの粘弾性

2. 1 塗工カラーの粘弾性効果

通常、塗工カラーの流動性を評価する場合、B型粘度、保水力、ハイシェアー粘度などが基本物性として測定される。しかし、これらの測定はブレード下でせん断応力を受ける時間と比較して応力を受ける時間が長い。この間隔における応力刺激時間では塗工カラーは流動体として挙動することになり、ブレード下における瞬間的な応力刺激での塗工カラーの粘度、保水力を正確に再現しているとは言えない。

コーターでの操業性、特にブリーディングとB型粘度、保水力、ハイシェアー粘度が関連しない理由として、上記のように応力刺激時間があまりにも差があること、また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慮していないことが挙げられる。そこで、ブレード下での瞬間的なせん断応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業性を予測し改善できるものと考え、種々の塗工カラーの粘弾性を測定した。

2. 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。水を例にとると、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、固体的様子を示さないが、高速で噴出されるウォータージェットでは鋼鉄をも切断できる固体として振る舞う。両者の違いは水と物体が接する時間の違いである。

塗工カラーは紙へのアプリケーション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な状態で操業される。塗工速度により塗工カラーは $10^2 \sim 10^7 \text{ sec}^{-1}$ のせん断速度が加えられる。このような状態で塗工カラーはその性質を流動体(粘性体)から固体(弾性体)へと変化させる。その挙動は動的粘弾性測定で評価することができる。

塗工カラーが粘性体から弾性体へと変化する一番大きな要因はせん断応力の時間的変化である。時間的変化は特に瞬間的な強い応力が加わるブレードの先端部で最大となる。この時間は、一般的な塗工速度で約 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ 秒となり、このとき塗工カラーは弾性体に変化している。

次に、温度変化によっても流動体から弾性体へと変化する。温度を上げると流動体、温度を下げると弾性体へと変化する。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する。但し、温度は絶対温度で計算するため塗工カラーでの測定では比較的变化の度合いは小さい。

2. 3 動的粘弾性の測定方法

図1に示すように、顔料やバインダーとの相互作用状態を粘性ではダッシュポット、弾性体ではバネで繋いだ構造でモデル化できる。

図2のように塗工カラーサンプルを2枚のプレートで挟み、上部のプレートから正弦的または余弦的变化を規則正しく応力として与え、サンプルを通じて下部のプレートにどのように伝わるか(歪み)で粘弾性を測定することができる。

つまり、サンプルが純弾性体の場合、各要素はバネの成分として考えられるため、加えた応力に対する応答の位相差は0となる。一方、純粘性体の場合は与えた場合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。詳細は割愛するが、この位相差 δ と加えた応力、それに対する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サンプルの粘性式が得られ、実数部の貯蔵弾性率 G' と虚数部の損失弾性率 G'' が得られる¹⁾。即ち、この G' がバネ的要素の弾性力を表し、 G'' がダッシュポットの要素の粘性力を表す。

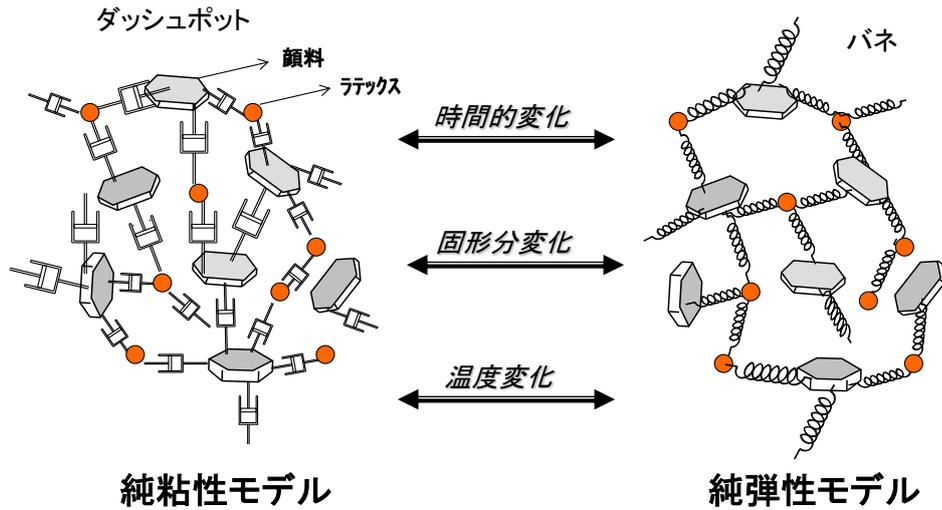


図1 塗工カラー構造の粘弾性モデル

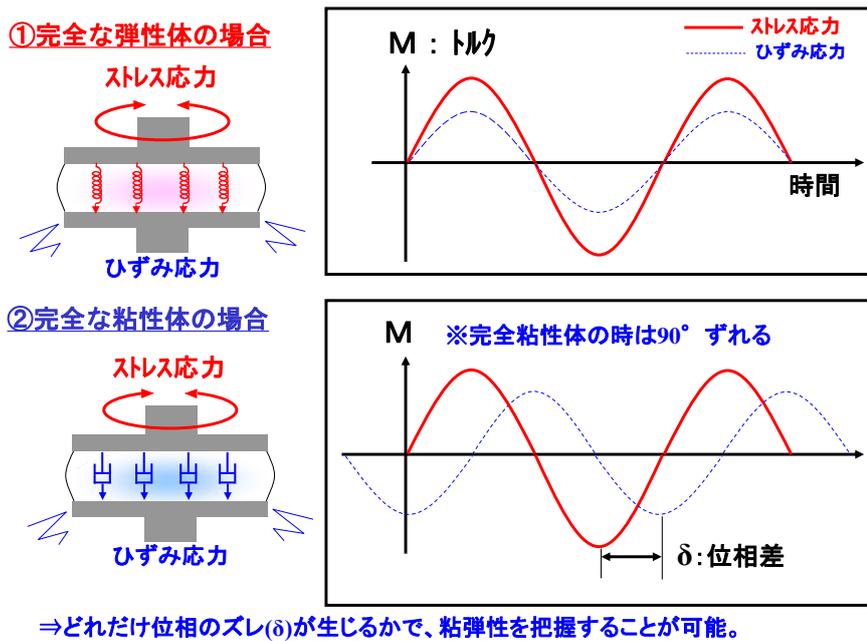


図2 動的粘弾性の測定原理

2. 4 粘弾性パラメータ $\tan \delta$

実際の動的粘弾性測定データを図3示す。

横軸にストレス応力、縦軸に貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' をプロットする。次に、 G'' を G' で除した「損失正接 $\tan \delta$ 」を算出し、応力 6Pa における値を粘弾性パラメータとして採用した。尚、 $\tan \delta = 1$ の状態では粘性と弾性が同じ状態を示しており、1 以上では粘性がより大きく、1 以下であればその逆で弾性がより大きいことを示す。

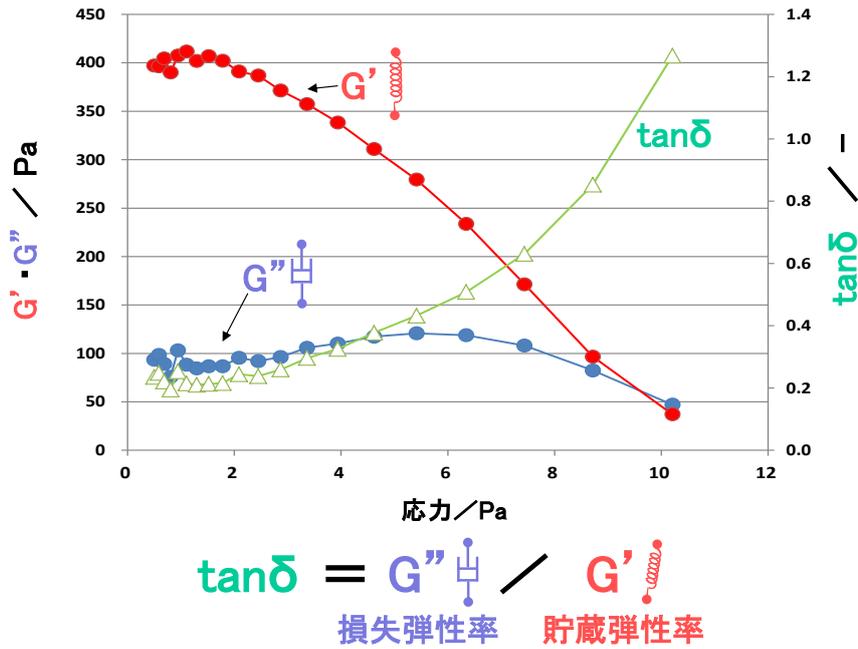


図3 粘弾性の測定データ例

2. 5 tan δ とブリーディングの相関

粘弾性・保水力の異なる6種類の塗工カラーを作製し、パイロットコーターでのブリーディングの発生状況について確認した。この結果を図4に示す。グラフの左上に位置する塗工カラー、つまり保水性が低く弾性の高い物性になるほどブリーディングの発生量が增大したことから、保水力と粘弾性が大きく相関していると考えられる。

従って、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起因のブリーディング発生を抑えることが可能であると推察される。また、実機での塗工カラーのブリーディング発生状況と粘弾性・保水力の関係を図5に示す。

この図より明らかに弾性力が高い(tan δが低い)塗工カラーはブリーディングの発生が頻繁であり、tan δが大きくなるに従ってブリーディングの発生が少なくなっていくことから実機での相関も取れた。

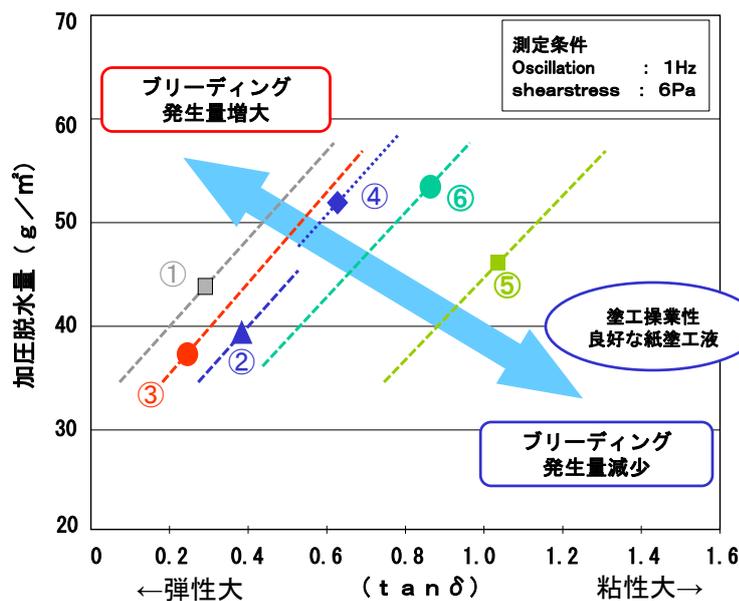


図4 パイロットコーターでの検証

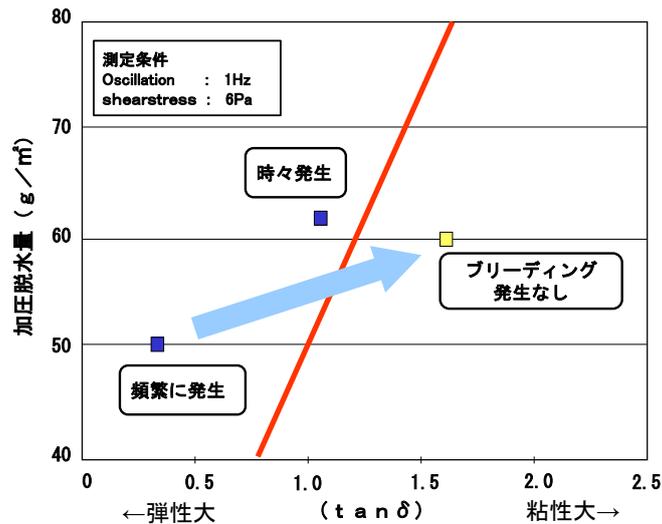


図5 実機での粘弾性と保水性の検討

3. ブレード下での塗工カラーの粘弾性挙動の考察

3.1 ブレード前後の状態

図6に示すように、ブレード下での塗工カラーはブレード前後での応力の影響を受け様々な状態をとる。せん断速度が小さい部分(ブレード上流部分)では塗工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。

塗工カラーに加わるせん断速度が大きい部分(ブレード直下)では、塗工カラーにかかる時間間隔は非常に小さくなる。高せん断応力下では粘性の要素は小さくなり、塗工カラーは弾性体へと変化していくと考えられる。また、ブレードにより遮られ上部方向に移動した塗工カラーについては、原紙の移動により再び高せん断速度部のブレード直下へ移動し塗工されることを繰り返すため、応力の方向は一方向ではない。つまり、一部の塗工カラーは周期的なせん断速度の変化が与えられるが、ブレードを通過した塗工カラーの進行方向は原紙と同一で一方向のせん断応力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。粘性状態では塗工カラーは再び流動性を発現するため原紙へのマイグレーション、レベリングを経て塗工層が形成されることとなる。

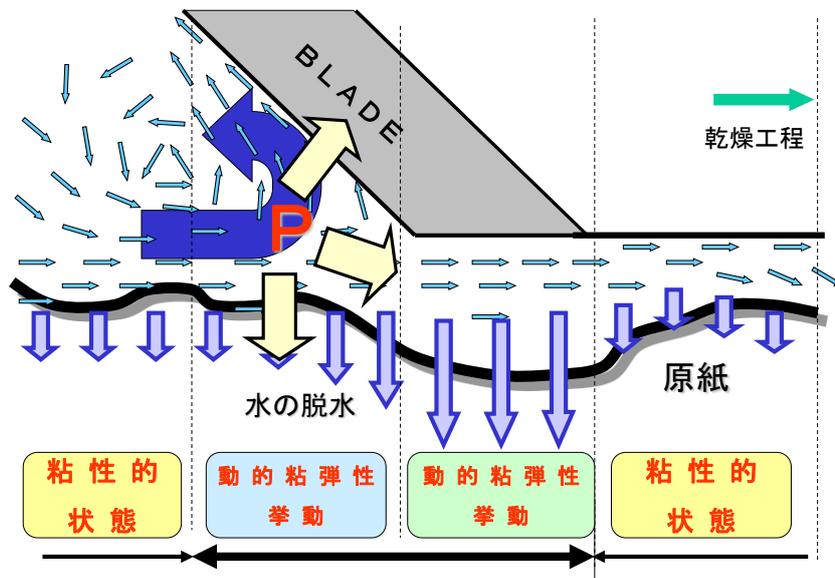


図6 ブレード前後での塗工カラーの粘弾性的状態

3. 2 ブレード下でのカラーの歪みと構造の変化

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、原紙の移動とブレードにより発生するせん断応力が加わると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せん断応力により塗工カラーに歪みを生じる。塗工カラーが歪みを受けたときの状態を図7に示す。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るため高せん断応力からも解放される。このとき、塗工カラーの性質により応力をエネルギーとして蓄える能力の大きい塗工カラーは変形を元に戻そうと働く。これはつまり、貯蔵弾性率(G')が大きいことを示し、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ため、応力開放時にそれを解消するためブレードを押し上げようとする力が働く。

一方、塗工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塗工カラーは応力の開放により変形した状態から戻らず維持される。これは損失弾性率(G'')が大きいことを示し、ダッシュポッドの様に変形が戻らなくなる。そのため塗工カラーはブレードを過ぎた後は元の構造を回復することができない。それと同時に、ブレード下で生じた歪みが進行し、さらなる構造破壊が促進する。

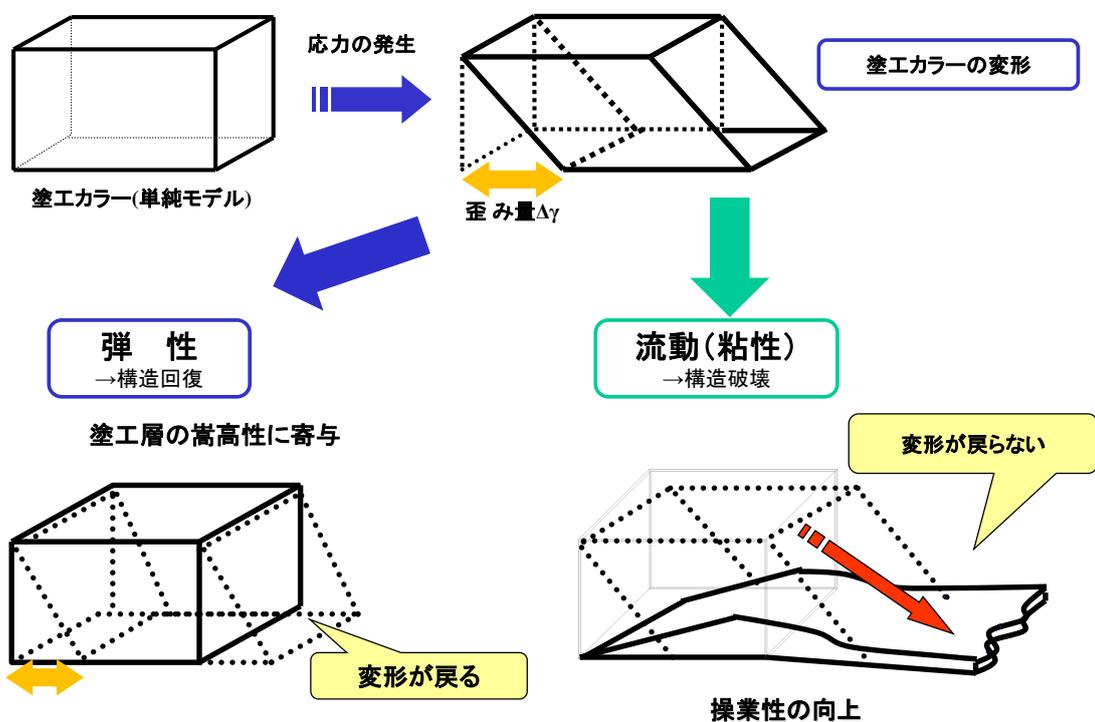


図7 塗工カラーの粘弾性挙動

3. 3 ブレード出口での法線応力差

弾性的挙動の高い塗工カラーは高い法線応力を発生させ、その法線応力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せん断応力とせん断速度の開放と同時に、非常に短い時間で膨張する。この瞬間的な膨張は操作性および塗工紙物性に影響をもたらす。

図8に示すように塗工カラーの法線応力の大きさは塗工層に対して種々の影響を与えると考えられる。例えば、法線応力がやや大きい場合はブレード出口で塗工カラーが膨張するため、原紙の凹凸の影響を受けながら不均一に変化する。この変化は平滑性や光沢性などの表面物性に影響すると考えられる。一方、法線応力が大きすぎる場合は塗工カラーが応力開放後の膨張に耐え切れなくなりカラーの破裂が生じる。塗工カラーの破裂はブリーディングの要因となり、スクラッチやストリークをも引き起こす原因となる。

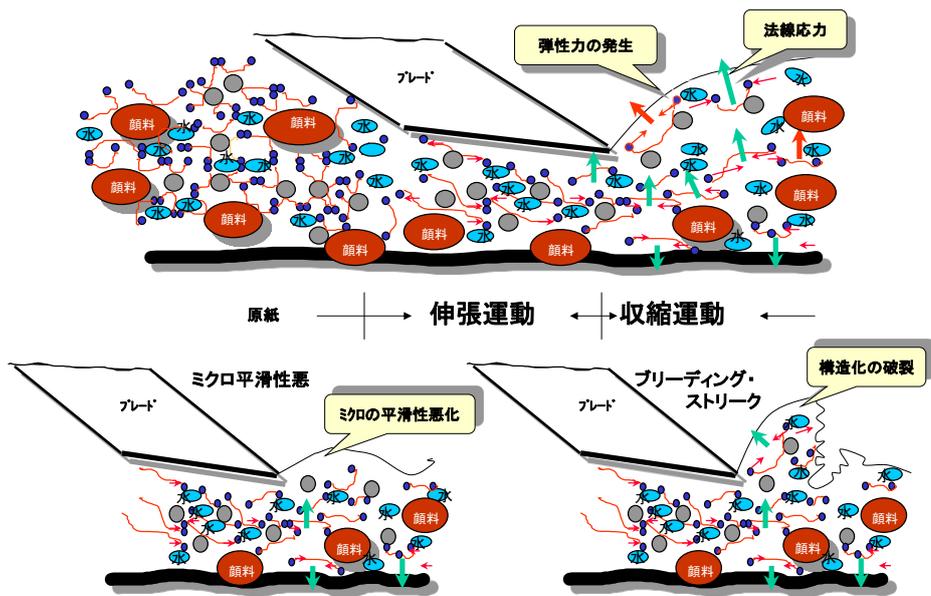


図 8 弾性的挙動の高いカラーでの操作性

4. 各種流動性改質剤と粘弾性

デンプン 1 部に流動性改質剤 0.3 部添加した塗工カラーの保水力と $\tan \delta$ の関係を図 9 に示す。

デンプン 3 部の塗工カラーは他の流動性改質剤添加カラーと比較して高保水性でかつ粘性的と言える。デンプンの部数に比例して塗工カラーは弾性が強くなり、デンプン 2 部、1 部と少なくなるに連れて極端に保水性は低下する。このため塗工操作性は悪化すると考えられる。

また、従来の CMC(カルボキシメチルセルロース)や一般的な合成保水剤を添加すると顔料・ラテックスとの相互作用が強くなりすぎて弾性が高くなる傾向にある。

ソマレックス 270K を添加したカラーは塗工カラーの弾性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。

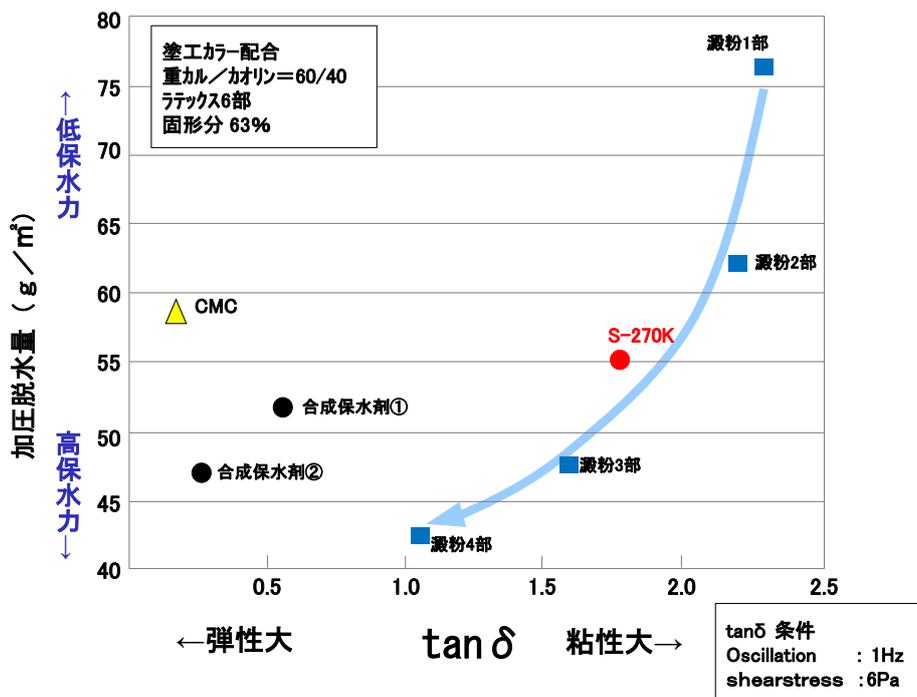


図 9 塗工カラーの保水性と粘弾性の関係

5. まとめ

塗工カラーの操作性を管理するためには、従来の評価方法に加え動的粘弾性を測定することによりブリーディングなどのトラブル発生を予測することが可能であるとわかった。また、塗工時のブレード下での状態を粘弾性アプローチから考察することにより、ブリーディングの発生メカニズムを推察することができた。

今後も、流動性改質剤「ソマレックス」の開発を継続し、塗工カラーの粘弾性・保水性の向上により塗工作業安定化に貢献していきたい。

References

- 1) 村上 謙吉：レオロジー基礎論 産業図書 1997年 p118-134