

塗工カラーの高せん断速度下での挙動

- 粘弾性からの考察 -

(ソマール株式会社 FC部) 常川謙二、須ヶ崎かおり

Behavior of Coating Color under High-Shear Rate
- Viscoelastic Discussion -

Kenji Tsunekawa, Kaori Sugasaki
FC Department
Somar Corporation

Abstract

Coating color as applied to the surface of a base paper sheet receives a momentary and very large shearing stress under the blade. The time span of this shearing stress is extremely short to be 10^{-4} to 10^{-5} second so that the elastic factor plays a significant role in the coating color.

Our discovery provides a means, by applying the “time-temperature conversion rule” widely employed in the field of rheology to a coating color, for the estimation of the elastic force or elastic modulus in a coating color within a range of 10^6 to 10^7 (1/s) not suitable for actual determination.

A presumptive conclusion was made, on the other hand, that the time factor was correlated with the solid content of the coating color by assuming a similar phenomenon to be held even with varied solid concentrations of the coating color. Since the “time-temperature conversion rule” is not applicable to starches under thermal deformation, measurement of the elastic force were conducted with varied solid contents assuming applicability of the “time-solid content conversion rule”. As a result, definite correlation could be obtained also between the solid content and time to give a means for estimating the elastic modulus of coating colors under a high shear rate.

Keywords: Viscoelasticity, Time-Temperature conversion rule, Master curve

1. 緒言

塗工カラーは塗工時の原紙へのアプリケーション後、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} ~ 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。我々は、このような状況下での塗工カラーは「流動体というより一種固体的要素を帯びる」という仮定をたて、塗工カラーの弾性力と塗工操業性についての相関を報告した¹⁾。実際、塗工カラーにおける弾性力の効果は、塗工操業

性の悪化をもたらすものの必ずしも弊害ばかりではない。二艘木等は塗工カラーの弾性力が塗工紙物性に影響を及ぼし、塗工層の嵩高性に起因していることを報告している²⁾。

我々は、ブレード下での塗工カラーの弾性力を正しく評価し、流動性改質剤等によるレオロジーのコントロールで塗工カラーの弾性力を制御することにより、塗工操業性を改善し塗工紙物性、印刷適正を向上させることが可能であると考えている。

本研究では、我々が仮定した「塗工カラーはブレード下で固体的様相である」ことを確かめる手段の一つとして、レオロジーの分野で一般的に使用されている時間 温度換算則を塗工カラーに適用し^{3) 4)}、高せん断速度下での状態を推察した。また、時間が塗工カラー固形分とも相関することを見出し、「時間 固形分換算則」への応用を試みた。

2. 実験

2.1 塗料配合

実験は塗料に澱粉を配合していない澱粉無配合塗料と、澱粉を配合した澱粉配合塗料にて行なった。また、澱粉無配合塗料については、さらに流動性改質剤を添加した系について行なった。

顔料は市販のカオリン、重質炭酸カルシウム、バインダーには、りん酸エステル化澱粉、カルボキシ変性スチレンブタジエンラテックスを使用し、塗料濃度 5.8% ~ 6.6% で調製した。

また、塗料濃度 6.6% 澱粉無配合カラーについては弊社製の種々のタイプの流動性改質剤（ソマレックス）を使用し、塗料を調製した。

2.2 動的粘弾性測定

塗料の歪みが線形領域下（低歪み）において、角速度 を変化させていった時の塗料の貯蔵弾性率 G' を測定し、プロットした。

2.3 時間 - 温度換算則の適用と合成曲線

塗料の高せん断速度下での状況を推察するため、レオロジーの分野で一般的に使用されている時間 温度換算則を紙塗工用塗料について応用した。塗料の温度変化による角速度

と貯蔵弾性率 G' との関係性を測定し、各温度による $\log \omega$ - $\log G'$ の関係図を得た。この関係図をもとに移動因子 $\log(a_T)$ を移動させ、塗料の合成曲線（マスターカーブ）を求めた。

3. 結果および考察

3.1 塗料の時間 - 温度換算則

図 1 に 6.2% の澱粉無配合塗料を 5 ~ 95 まで変化させたときの角速度 と貯蔵弾性率 G' の測定結果を示した。

塗料の温度上昇と共に貯蔵弾性率 G' が上昇

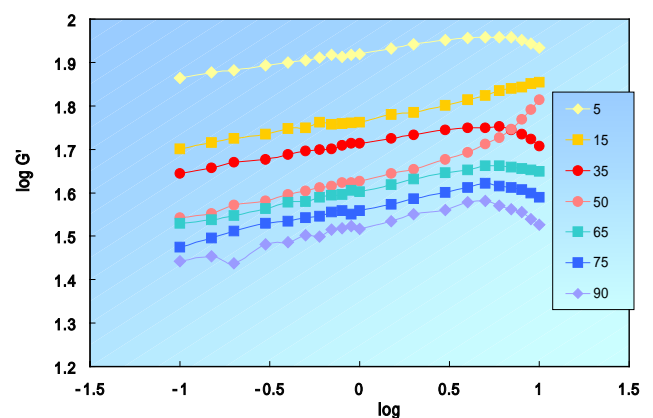


図 1. 6.2% 澱粉無配合塗料の温度を変化させたときの $\log \omega$ - $\log G'$ 測定図

している。角速度 はせん断速度と相関されるため、時間 温度換算則に従うことが推察される。なお、角速度 が高い状態では直線から外れる傾向にある。

3.1.1 合成曲線（マスター曲線）

上記図1より得られた各温度における $\log \log G'$ の曲線を 45 を基準に各移動

因子だけ移動させ、図2のように合成曲線（マスターカーブ）を作成した。この図から、角速度 の上昇により貯蔵弾性率 G' が上昇していることが分かる。角速度の上昇はせん断速度

の上昇をあらわし、この図より、高せん断速度下の塗工カラーの貯蔵弾性率の大きさが推察でき、高いせん断力が生じているブレード下での固さの状態を推察できる。

高せん断速度下での固さの状態は、法線応力差の大きさに影響を及ぼし、塗工カラーの操作性（ブリーディングやストリーク）に大きく影響する。

この図では直線的に貯蔵弾性率 G' が増加している。

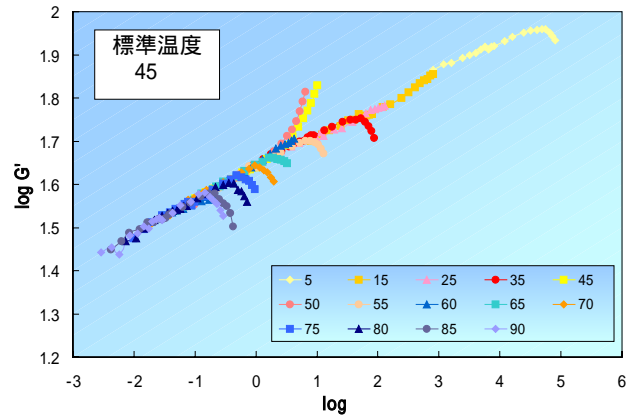


図2 . 固形分 6.2% 澱粉無配合塗料の合成曲線

3.1.2 各濃度での合成曲線

上記の方法による合成曲線の作成を、塗工カラー濃度 6.4%、6.6%にて行なった。図3に塗工カラー濃度 6.4%、図4に塗工カラー濃度 6.6%の合成曲線（マスターカーブ）を示した。図2と同様に「時間 温度換算則」が適用できる相関を示し、各温度において貯蔵弾性率は一定の変化をしている。

図5は、各濃度における時間 温度換算則から導き出された曲線を濃度別にプロットした図である。この図より、固形分が高くなるに従い、貯蔵弾性率 G' が上昇していることが分かる。

このことは、同様に固形分の変化により弾性力が変化し、結果として「固形分」と「時間」とが換算できることを示している。つまり、塗工カラーの固形分を上げていくことは

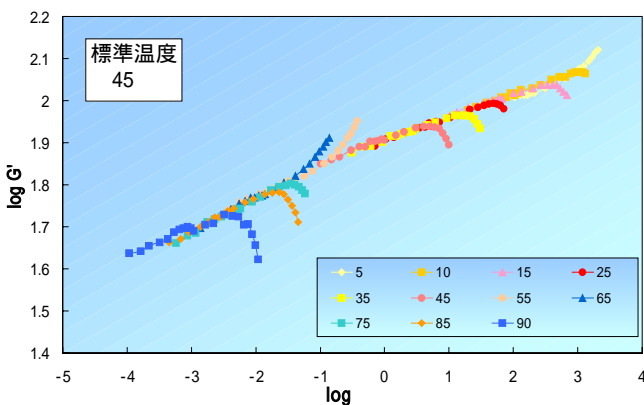


図3 . 6.4% 澱粉無配合塗料の合成曲線図

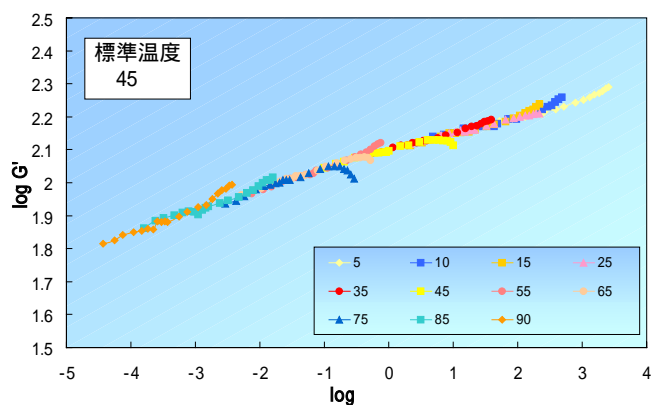


図4 . 6.6% 澱粉無配合塗料の合成曲線図

短い時間間隔での塗工カラーの状態を推察できることになる。言い換えれば、高いせん断力が生じているブレード下での状態は塗工カラーの固形分に換算できることになり、この考えを我々は「時間 固形分換算則」と呼ぶ。

なお、現段階において、この現象は塗工カラーのみに言及している。

3.2 時間 - 固形分換算則の応用

上記の考えに基づき、時間 固形分換算則による合成曲線(マスターカーブ)を作成した。この結果は、上述した時間 温度換算則と同様な結果を示し、角速度 で現される時間と貯蔵弾性率 G' が良い相関を示し、かつ、 \log が 10 近くのかかなり高いせん断速度領域においての塗工カラーの固さが推察できることを示している。

例えば、せん断力が生じない状態における 62% の塗工カラーの弾性率は約 $10^1 \sim 10^2$ のオーダーで存在するが、 $10^6 \sim 10^7$ (1/sec) のせん断速度下では $10^2 \sim 10^3$ のオーダーになり、かなり高い弾性力をしめす。

塗工カラーは線形領域下においてせん断速度の上昇と共に弾性力が上昇している。このことはブレード下の状態では、固形分濃度が高い状況と同様なことを示し、流動性を有しない。

これは、我々が仮定していた「塗工カラーはブレード下では固体状態に近い」ということを示唆するものである。

なお、この実験はあくまでも歪みが線形領域内での仮定であり、塗工カラーの構造粘性体の性質を考慮すると尚、複雑な結果となるであろう。

3.3 澱粉配合カラーへの応用

澱粉配合カラーの場合、時間 温度換算則による高せん断速度下での状況を判断することはできない。なぜなら、塗料中の澱粉が温度変化により変性し、温度の上昇と共に貯蔵弾性率 G' が上がるという現象が起こらなくなるためである。このため、時間 温度換算則による高せん断速度下での状況が推察できない。

しかし、上記にて導いた固形分 時間換算則が成り立つと仮定すれば、澱粉配合塗料でも測定が可能となる。

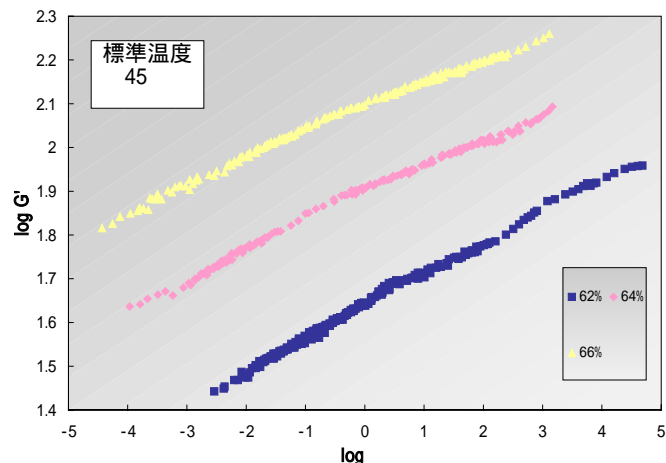


図5. 澱粉無配合塗料の各固形分での合成曲線図

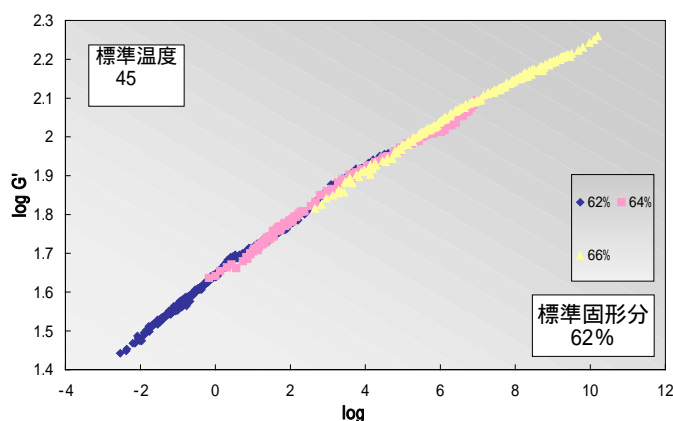


図6. 澱粉無配合塗料の時間 固形分による合成曲線図

図7は澱粉配合カラーの固形分を58%～66%まで変化させたときの貯蔵弾性率 G' と各角速度の図である。この図より、固形分の上昇により G' が上昇していることが分かる。

この結果より、「時間 固形分換算則」が適用できることが推察される。

図7より得られた固形分変化による $\log \log G'$ の曲線を時間 温度換算則による $\log a_t$ による移動因子で平行移動させた合成曲線図を図8に示した。澱粉配合カラーにおいても固形分を変化させた合成曲線は、角速度と良い相関を示し、時間変化と貯蔵弾性率 G' との相関が得られた。この図より、高せん断速度領域になるに従い塗料の弾性率は上昇し、せん断応力の高い状態へと変化していくことが分かる。

使用したボブとカップから求まるせん断速度と角速度の関係から、概算で求めた実際のブレード下(約 $10^6 \sim 10^7$ 1/s)での状態は、例えば62%の塗工カラーが約70%濃度以上のカラーの弾性力とほぼ等しいことをあらわしている。これらのブレード下での弾性力の上昇は塗工操作性に大きく影響する。

3.4 流動性改質剤の添加

澱粉無配合塗工カラーに流動性改質剤を添加した場合の時間 温度換算則による塗工カラーの高せん断速度下での状態を推察した。

流動性改質剤の違いにより塗料の弾性力が大きく違っていることが分かる。特に、CMCを添加した塗料では、あるせん断速度以上では急激に弾性率が上昇する変曲点が存在する。これはCMCが多糖類からなる剛直な高分子であるため、せん断速

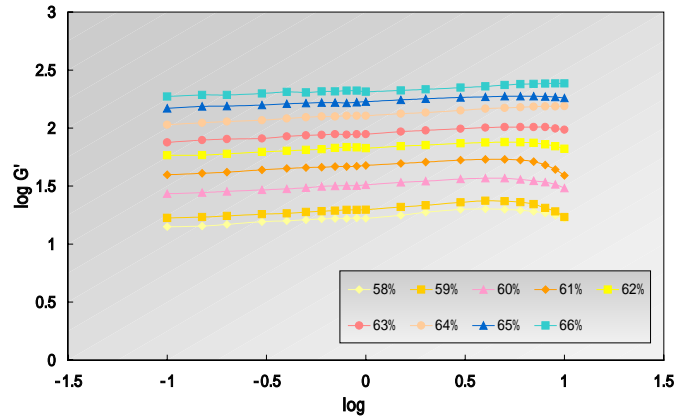


図7. 澱粉配合塗料の固形分を変化させた時の $\log \log G'$ 測定図

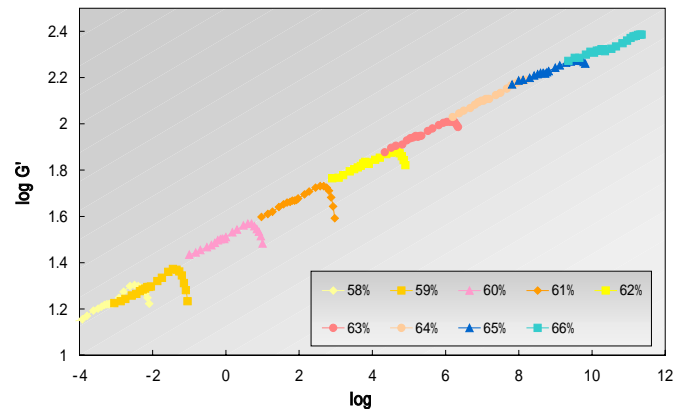


図8. 澱粉配合塗料の時間 固形分による合成曲線図

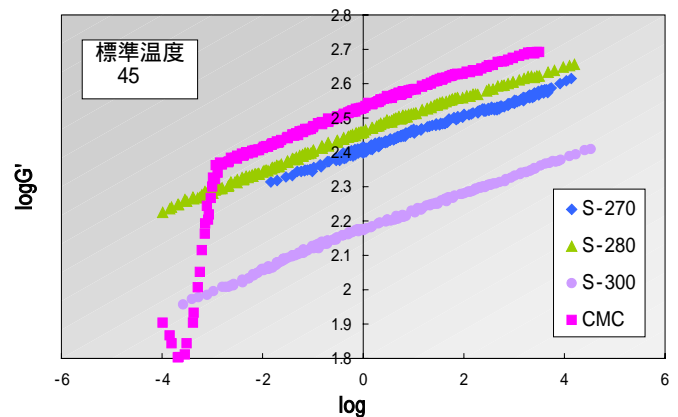


図9. 各流動性改質剤を添加した澱粉無配合塗料の時間 温度による合成曲線

度が大きくなるに連れてより顔料やラテックスと相互作用したバネの影響が顕著に現れたものと思われる。

一般的なアクリル系の流動性改質剤では上記の現象は見られず、せん断速度の上昇と共に弾性力が上昇している。また、吸着型、浮遊型等の高分子の構造上の効果が塗料の弾性力に大きく左右していることが分かる。

4. 結論

今回、我々はブレード下での塗工カラーの状態を判断する方法として、レオロジーの分野で一般的に使用されている時間 温度換算則の紙塗工カラーへの適用を試みた。その結果、澱粉無配合カラーにおいてこの換算則による高せん断速度下での塗工カラーの挙動を推察する方法を得た。

澱粉配合塗料では、時間 温度換算則は使用できず、新たに「時間 固形分換算則」という経験則を試みた結果、時間との良い相関を得た。

アクリル系の流動性改質剤は、そのタイプにより高せん断速度下で、種々の弾性力を示すことが分かった。

引用文献

- 1) 常川謙二、平成 11 年度紙パルプ年次大会講演要旨集、291(1999)
- 2) 二艘木、D.Bousfield、P.LePoutre、第 66 回紙パルプ研究発表会講演要旨集、80(1999)
- 3) 日本レオロジー学会編「講座・レオロジー」、高分子学会刊行
- 4) 「レオロジーの基礎論」、高分子学会刊行