研 究 報 文

コーティングカラーの流動特性に関する研究 (第1報) バインダーラテックスの界面および粘弾性特性

東京大学農学部 李 鎔奎, 尾鍋史彦, 白田誠人
日本ゼオン(株)研究開発センター 佐藤一宏

Studies on Flow Properties of Coating Colors. I Interfacial and Viscoelastic Properties of Binder Latices

Yong-Kyu Lee, Fumihiko Onabe and Makoto Usuda

Div. of Pulp and Paper Science, Dept. of Forest Products
Faculty of Agriculture, University of Tokyo

Kazuhiro Sato

R & D Center, Nippon Zeon, Co., Ltd.

The viscoelastic properties of binder latices for paper coating were investigated, together with dynamic viscoelastic properties of latex films and electron micrographs of latices, under various conditions. The amphoteric latex, binder-pigment latex and anionic latex were used in this work. The amphoteric latex has both anionic and cationic functional groups on its surface. The binder-pigment latex with a core-shell structure has dual functions: plastic pigment and binder.

The low-shear and high-shear viscoelasticity of binder latices and clay slurry were measured with Brookfield viscometer and Hercules high-shear viscometer, respectively.

At low-shear rates, the viscosity decreased with increasing particle size of latex. However, at high-shear rates, the different results were observed.

On the amphoteric latex surface, the carboxyl groups are assumed to be fully dissociated over the region of pH 9-12, but the density of negative groups seems to increase because of the gradual decrease in the degree of dissociation of amino groups. Since the apparent particle size of latex increases with surface charge, the electroviscous effect, i. e. increase in viscosity by surface charge, can be observed. On the anionic latex surface, the charge density is assumed to be nearly constant above pH 8. However, below pH 8 the coagulation of particles could be observed probably because of the decrease in charge density.

The time-dependent phenomena could not be observed at low-shear rate. However at high-shear rate, thixotropic properties of flow, and the internal structural breakdown of flow could be observed from time-dependent phenomena.

Keywords: Viscoelastic properties, Binder latex, Amphoteric latex, Binder-pigment latex, Anionic latex, Plastic pigment, Core-shell structure, Time-dependent phenomena

1. 結 言

コーティングカラーは顔料、バインダーラテックス及び水溶性ポリマーなど各種の添加剤からなっているが、バインダーはコーティングカラーの主成分である顔料粒子間の接着及び顔料粒子を原紙面に固着させる目的で用いられる。また塗工前のバインダーはコーティングカラーの顔料粒子自身の流動と共にコーティングカラーの粘弾性挙動を大きく支配する成分でもある。更にバインダーは乾燥速度や起泡性にも大きく影響すると言われている¹⁾。塗工紙自身の特性や印刷適性にも大きな影響を及ぼすと共に、塗工工程にも多大の影響を及ぼすことからバインダーは塗工用原料の中できわめて重要な位置を占めているといえる。

また塗工紙製造工程での作業適性にはラテックスのコロイド・界面化学的性質、化学的安定性、機械的安定性が大きく影響し、それらの特性を備えた優れたラテックスが求められるが、最近では特にコーターの高速化に伴い高ずり速度に於けるコーティングカラーの流動特性が重視されているが、ブレードコーターでは塗料の流動特性とストリークの発生が関連があり、ダイラタント流動の場合にはストリークが起り易いことが知られている²⁾。このような塗工面での状態と塗料の流動特性との関係を調べるためには、実際のコーターのずり速度に近い条件で測定を行うことが重要であるといわれている。従来コーティングカラーの流動特性に関する報告は多くあるが³⁻⁶⁾、コーティングカラーの流動特性に大きく影響を与えるといわれるバインダーラテックス自身の流動特性に関する報告はあま

り無いので、本研究ではバインダーラテックス自身の流動挙動に関する基礎的データを得る目的で実験を行った。

本報では塗工層の中で顔料の接着剤の役割をする製紙用バインダーラテックスの造膜性などの界面化学的特性を先ず調べ、更にバインダーラテックス単独の場合のみと顔料・ラテックス・分散剤より成るコーティングカラーの粘弾性に関する特性を調べた。これらのデータからラテックスエマルジョンの流動特性とそれに影響する各種の因子を検討し、コーティングカラーの分散安定性と粘弾性的性質との関係を検討したのでここに報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

ラテックス試料としては表面にアニオン性及びカチオン性の両者の官能基をもつ両性ラテックス（日本ゼオン、LX 407 K）及びコア／シェル（core-shell）の二層構造から成りプラスチックピグメントとバインダーラテックスの両機能を持つバインダーピグメントラテックス（同社、LX 407 BP）を用い⁷⁾、更にこれらと比較する目的で塗工紙及び塗工板紙の両分野に幅広く使われているアニオン性ラテックス（同社、LX 407 F）を用いた。これら3種類のラテックスの物性値を表1に示す。

本研究における顔料スラリーはクレー（白石工業（株）、ウルトラホワイト 90）と分散剤（ピロリン酸ナトリウム）より成り、さらに顔料スラリーにラテックスを混合した試料も調製しコーティングカラーとした。

Table 1 Physical properties of latices

Sample	Solids content (%)	pH	Viscosity (cps)		Particle size (Å)
			30 rpm ^{a)}	8,800 rpm ^{b)}	
Amphoteric latex (K 3)	50.33	8.5	75.6	13.5	1,450
Binder-pigment latex (BP)	50.13	7.0	23.5	13.8	3,600
Binder-pigment latex (BP 2)	50.35	8.5	47.23	12.1	1,400
Binder-pigment latex (BP 6)	50.24	7.0	41.2	9.85	2,000
Anionic latex (F 14)	50.92	8.0	74.2	15.5	1,500

^{a)} Brookfield viscometer

^{b)} Hercules viscometer

Photo. 1 Brookfield viscometer and Hercules viscometer.

2.2 電子顕微鏡による観察

ラテックス単独又はコーティングカラーに予めオスミウム酸固定化処理を施しラテックス粒子を硬化させた後、透過型電子顕微鏡 (TEM) 用シートメッシュ上にラテックスとコーティングカラーの薄膜を乾燥により調製し、透過型電子顕微鏡及び走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した⁸⁾。

2.3 ラテックスフィルムの調製と動的粘弾性の測定

テフロンシート上にラテックスエマルジョンをキャストすることにより、長さ 3.72 cm、幅 0.237 cm、厚さ 0.0774 cm のラテックスフィルムの試料を調製し、50℃ で 6 時間以上真空乾燥の後、直読式動的粘弾性測定器 (オリエンテック^(株)製 RHEOVIBRON : MODEL DDV-II-B) を用い周波数 110 Hz で動的粘弾性を測定した。

2.4 粘度計による粘弾性測定

少量サンプルアダプタ (東京計器^(株), HM 型) を取り付けた B 型粘度計 (東京計器^(株)) 及びハーキュレス高せん断型粘度計 (熊谷理機工業^(株), H 型) を用い、バインダーラテックスおよび顔料スラリーの粘弾性挙動を調べた。写真 1 に B 型粘度計とハーキュレス高せん断型粘度計を示す。

3. 結果及び考察

3.1 電子顕微鏡によるラテックス粒子の観察

写真 2 及び 3 はラテックスにオスミウム酸による固定化処理を行い、粒子を硬化させた状態を示すが、固定化処理によりラテックス粒子は造膜性を失い粒子の原形をとどめていることが分かる。特にこの電顕写真からバインダーピグメントラテックスはコア/シエル構造が推測できる。

3.2 ラテックスフィルムの動的粘弾性

図 1 に上記の方法で調製した両性ラテックスフィル

Photo. 2 TEM micrograph of amphoteric latex.

Photo. 3 TEM micrograph of binder-pigment latex.

ムの動的粘弾性を示すが、低温において貯蔵弾性率 E' が約 10^{10} dyne/cm² のガラス状態にあるポリマーは、温度の上昇に伴い次第に軟化し、ガラス転移温度 (T_g) に近づくにつれてわずかの温度変化に対して弾性率の急激な変化が生じることが分かる。すなわち損失弾性率 E'' のピーク位置から 25℃ 付近の間に T_g を持つこ

Fig. 1 Dynamic mechanical data of amphoteric latex.

とが分かる。

また、一般にラテックスポリマーは熱可塑性であるので、そのレオロジー的性質は温度とともに大きく変化する。また乾燥温度の上昇につれて生じる粒子の凝集に伴う変形はガラス転移温度 (T_g) より高い温度で起こり、その結果として連続フィルムが形成される。したがって、水溶性バインダーと異なりラテックスからのフィルム形成はフィルムを形成する臨界温度である最低造膜温度 (MFT) と呼ばれる温度に依存するが、均質な粒子のラテックスの場合には普通 T_g と MFT はほぼ一致する⁹⁾ といわれている。SBR ラテックスでは、ハードモノマーといわれるスチレンとソフトモノマーといわれるブタジエンとの比率を変えることによりこの T_g , MFT を変えることができると言われており、ラテックス試料をアルミ金属板に塗布して接着力を測定したが、ブタジエンの比率が多く、 T_g が低い両性ラテックスポリマーは軟らかく粘着性があるが、反対にスチレンの比率が多いバインダー・ピグメントラテックスポリマーは硬く、脆く、粘着性が少ないことが分かった。

3.3 低ずり速度での粘弾性挙動

3.3.1 バインダーラテックスのみの粘弾性挙動

バインダーラテックスの低ずり速度における粘弾性挙動及び粒子径、固形分濃度、温度、pH などの粘弾性挙動への影響を調べる目的で B 型粘度計を用い粘度測定を行った。図 2 にラテックスの粒子径が 1,400 Å (BP 2), 2,000 Å (BP 6), 3,600 Å (BP) であるバインダー・ピグメントラテックスの濃度及び粒子径と粘度

Fig. 2 Low-shear viscosity vs. solids content of binder-pigment latices. (Brookfield viscometer, 30 rpm)

との関係を示す。まず固形分濃度が 52% 辺りから粘度が急激に上昇するが、かなり高濃度でも粘度が低いことが分かる。また、ラテックスの粘度には粒子径が大きく影響し、同じ固形分濃度で比較すると粒子径が大きい方が粘度が低いことが観察された。

一般に粒子間に相互作用のない分散系の粘度は粒子径やその分布には関係なく粒子の有効体積の容積分率だけの関数となり、Einstein の粘度式(1)で結びつけられる。

$$\eta = \eta_0 (1 + 2.5 \phi) \quad \cdots \cdots (1)$$

ここで、 η : 分散系の粘度、 η_0 : 分散媒の粘度、 ϕ : 容積分率

また単分散ラテックスの粘度を有効体積 V_{eff} として表した¹⁰⁾ Mooney と Krieger-Dougherty らによる次式があるが、この式を用いると粒子径が増加すると粘度が減少することが理論的に予測できるといわれる。

$$V_{eff} = V (1 + 6 \Delta / D) \quad \cdots \cdots (2)$$

ここで、 Δ は保護電荷雲層の厚さ、 D は粒子の直径である。

両性ラテックス (K 3) とバインダー・ピグメントラテックス (BP) の温度と粘度の関係を図 3 に示すが、温度と粘度には直線性があり、温度が上昇すると K 3 と BP の粘度は図中の実験式に従い減少する。また図 4 は K 3 と BP のずり速度とずり応力の関係を示す流動曲線だが、このずり応力は温度に依存し、温度の上昇に伴いずり速度の大きいほど粘度が低下することが分かる。図 5 は K 3 と BP の見かけ粘度とずり速度の対数の関係を示すが、両者の間で直線性があることが分かる。見かけ粘度はずり速度の増加と共に減少するが、これはこのラテックスの流動はチクソトロピー的であり、構造粘性をもつことが分かる。次に低ずり速度におけるラテックスとコーティングカラーの粘弾性

Fig. 3 Relationship between temperature and viscosity of latices. (Brookfield viscometer, 30 rpm)

Fig. 4 Flow curves of latices (Brookfield viscometer)

挙動の時間依存性と構造破壊の有無を見るために、ずり速度を上昇させ、最高に到達させた後、次に段階的にずり速度を低下させたところヒステリシスループは殆ど現われず、図6と図7に示したように低ずり速度の範囲では粘度の時間依存性と分散系内部での構造破壊はないものと推測される。

次に両性ラテックスの表面の官能基の解離度の分散系の安定性に及ぼす影響を見る目的で、酸(HCl)又はアルカリ(NaOH)でpHを変化させ、粘度を測定した結果を図8に示す。両性ラテックスではpHが

Fig. 5 Relationship between apparent viscosity and shear rate of latices. (Brookfield viscometer)

Fig. 6 Hysteresis loop of latices (Brookfield viscometer)

9～12の領域ではカルボキシル基は完全に解離していると思われるが、アミノ基の解離度が次第に下がる為に全体として負の荷電密度が増加するものと考えられる。また表面荷電が増加すると電気二重層の厚さが増

Fig. 7 Hysteresis loop of coating color. (Brookfield viscometer)

Fig. 8 Relationship between pH and viscosity of latices. (Brookfield viscometer, 30 rpm)

大するために見かけの粒子径が大きくなり、電気粘性効果により式(2)の中の Δ が大きくなり図8のように粘度が上昇したものと考えられる。アニオン性ラテックスではNaOHを添加するとpH 8以上の領域では荷電密度がほぼ一定になるが、これはカルボキシル基が完全に解離するためと思われる。またpH 8以下の領域では表面荷電の減少により反発力が減少するために、ファンデルワールスの吸引力により凝集が生じるものと思われる。

3.3.2 顔料スラリーの粘弾性挙動

クレスラリーの分散剤添加量と粘度の関係を図9に示すが、0.2~0.3%の添加の初期に於て急激な粘度の低下が見られ、少量の分散剤の添加がクレスラリーの粘弾性的挙動に大きく影響することが分かる。普通市販のクレーは写真4(A)のSEM写真に見られるように、凝集したかさ高の2次粒子の状態を示すが、分散剤を加え分散性を高めると写真4(B)のSEM写真のように1次粒子の状態として観察される。一般に凝集して2次粒子を形成している顔料を分散させ、1次粒子に戻すには機械的摩擦力や分散剤の添加を必要とするが、分散により顔料スラリーの粘度は低下する。しかし適量を越えて過剰に添加すると逆に分散を阻害

Fig. 9 Brookfield viscosity at 30 rpm versus percent dispersant.

Photo. 4 SEM micrographs of clay particles.

する場合の多いことが知られている¹¹⁾。

普通クレー粒子の結合の様式は粘度挙動に影響を及ぼすと言われているが、edge-face型の結合では粒子の有効体積を増加させるために粘度が上がり、同一荷電の平板状の粒子の分散系では粒子の互いの反発力のために粘度が低くなり、粒子が互いに滑り、流れ方向に配向する傾向があるといわれている¹²⁾。図10はクレスラリーとコーティングカラー(クレー+両性ラテックス+分散剤)の粘度のpHによる変化を示す。クレスラリーはpH 5.4までは良く分散し、安定状態にあるが、pHが更に低下するとクレー粒子間の引力とface-edge型の結合がさらに促進され粘度が上昇し、粒子の正味の電荷が減少し、Van der Waals引力が優勢となり凝集が起こるものと考えられる。また

Fig. 10 Viscosity of clay and a clay-amphoteric latex mixture (ratio 100/20) as a function of pH.

コーティングカラーの場合、pH 7.25 付近で凝集が生じ、それ以後は粘度測定が不可能となる。このことから両性ラテックスを加えたクレスラリーは酸性側ではかなり不安定な状態になるものと考えられる。

3.4 高ずり速度での粘弾性挙動

ハーキュレス型高せん断力型粘度計を用いて、高ずり速度における粘弾性挙動及び粘弾性挙動に対するラテックスの粒子径、固形分濃度、表面官能基などの影響を調べた。図 11 はラテックスの粒子径が 1,400 Å, 2,000 Å, 3,600 Å のバインダーピグメントラテックス (各々 BP 2, BP 6, BP) のレオグラムを示す。低ずり速度での挙動と異なり、高ずり速度ではラテックスの粒子径が増大すると粘度が上昇する。ところが、この結果では粒子径が 1,400 Å の BP 2 が 2,000 Å の BP 6 より高粘度を示す。これはラテックスの粒子径以外にラテックスの表面荷電に起因する電気粘性効果が原因の一つと考えられる。ラテックスの固形分濃度の影響を図 12 に示すが、固形分濃度を 0%~50% まで変化させて粘弾性を測定したところ、固形分濃度が 40% 以下ではニュートン流動に近い挙動を示し、50% になり初めて構造破壊が生じることが示された。図 13 はラテックスの表面官能基が異なる 3 種類のラテックスのレオグラムを示すが、3 種類のラテックス共にチクソトロピー的な流動特性を示すことが分かった。また時間依存の現象からラテックスの内部に構造破壊が生じてい

Fig. 11 Hercules hi-shear rheograms of binder-pigment latices.

Fig. 12 Hercules hi-shear rheograms of binder-pigment latex.

Fig. 13 Hercules hi-shear rheograms of latices.

Fig. 14 Hercules hi-shear rheograms of coating colors.

ることが推測できる。

次にコーティングカラーのレオグラムを図14に示すが、固形分濃度が50及び55%で、コーティングカラーの配合はクレイ100部、ラテックス(K3)20部、

Photo. 5 SEM and TEM micrographs of coating colors.

pHは7.7に調製して測定した。図14に見られるように両者共にダイラタンシー的な流動特性を示す傾向にあり、同じ固形分濃度で比較すると、ラテックス単独よりもコーティングカラーの粘度が低く、内部の構造破壊も少ないことが分かる。写真5はコーティングカラーのSEM写真だが、クレイ粒子の表面にラテックス粒子が存在している状態が分かる。このコーティングカラーの中では粒子径が小さいラテックスより粒子径が大きいクレイの方が流体力学的挙動に大きい影響を与えるものと考えられる。

4. 結 論

(1) B型粘度計による低ずり速度での粘度測定ではラテックスの粒子径が増大するのに伴い粘度が低下したが、H型粘度計による高ずり速度では異なった傾向が観察され、粒子径の粘度に対する影響は測定速度領域により異なることが分かった。

(2) 両性ラテックスではpH9~12の領域でカルボキシル基が完全に解離しているが、アミノ基の解離度が次第に下がることにより全体として負の荷電密度が次第に上昇して行くものと思われる。それにより表面荷電が増加すると見かけの粒子径が大きくなるために、電気粘性効果により粘度が上昇するものと思われる。

アニオン性ラテックスではpH8以上の領域で荷電密度がほぼ一定となり、pH8以下では荷電が減少するために反発力が減少し、凝集が生じるものと考えられる。

(3) B型粘度計による低ずり速度では時間依存の現象は見られないが、H型粘度計による高ずり速度ではチクソトロピー的な流動特性を示し、時間依存の現象が示されることから流動系の中でラテックスの構造破壊が生じていることが推測できる。

謝 辞

本研究を行うに当り電子顕微鏡写真の撮影などに関して懇切なご指導を賜りましたパルプ学製紙学研究室の空閑重則博士、江前敏晴氏及び高ずり速度での粘弾性測定に際して直接ご指導を賜りました日本ゼオン㈱研究開発センターの宮本健三氏に深く感謝申し上げます。またクレアの試料を提供された白石工業株式会社に厚くお礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 大江礼三郎訳・監修「紙塗工用バインダー」(1977年刊, ユニ出版)(原著: Landes, C. G. and Leonard Kroll, In "Synthetic Binder in Paper Coatings," Monograph No.37, TAPPI)
- 2) 浜口千里, 紙パ技協誌, 42 (7) 622 (1988)
- 3) Gilder, R. V., Paperi ja puu, 71 (5) : 537 (1989)
- 4) Green, B. W. and Reder, A. S., Tappi, 57 (5) : 101 (1974)
- 5) Alince, B., Tappi. 70 (8) : 95 (1987)
- 6) Alince, B. and Lepoutre, P., Tappi, 66 (11) : 57 (1983)
- 7) 宮本健三, 機能紙研究会誌, 27 : 48 (1988)
- 8) 加藤嵩一, プラスチックス, 18 (4) : 1 (1967)
- 9) 室井宗一, 「高分子ラテックス接着剤」, 高分子刊行会 (1987)
- 10) Lee, D. I., and Reder, A. S., 1972 Coating Conference Preprints, TAPPI PRESS
- 11) 室井宗一, 「紙塗工」, 高分子刊行会 (1986)
- 12) Alince, B., Lepoutre, P. J. Colloid Interface Sci., 76 (2) : 439 (1980)

(受理: '90.10.11)