コーティングカラーの流動特性に関する研究 第3報 コーティングカラーの新しい保水性測定法の開発

東京大学農学部 李 鎔奎, 空閑重則, 尾鍋史彦, 臼田誠人

Studies on Flow Properties of Coating Colors. III A New Method for Measuring Water Retention of Paper Coating Colors

Yong-Kyu Lee, Shigenori Kuga, Fumihiko Onabe and Makoto Usuda

Div. of Pulp and Paper Science

Dept. of Forest Products

Faculty of Agriculture, University of Tokyo

A new method for evaluating water retention and dewatering behavior of coating colors by base paper is proposed by developing an apparatus to measure the amount of absorbed liquid as a function of time. The device is composed of an upper chamber containing coating color and a lower chamber containing water, the two being separated by a flexible plastic foil. The water in lower chamber is connected to a measuring glass capillary. The paper sample was attached to a plastic plate by double sided-sticking tape and was placed on the filter surface at the top of the upper chamber. Dewatering from coating color was measured by tracing the movement of meniscus in the capillary with automatic optical detector. The movement of meniscus was converted to the amount of dewatering, which was then analyzed by personal computer. The result of this method was compared with those of the conductivity method. The features of dewatering curve were dependent on the type and particle size of pigments, the type and amount of soluble binders.

Dewatering behavior of coating color was found to be sensitive to dispersion state of the pigment and pH of the color. Thus the present method proved to be effective for directly and automatically evaluate dewatering phenomena of coating color by base paper. This method is superior to the conductivity method because of higher reproducibility and directness of the measurement, thus providing direct and useful information about water retention mechanism of coating colors.

Keywords : Coating color, Dewatering, Base paper, Coating pigment, Soluble binder,
Water retention, Conductivity method

1. 緒 言

コーティングカラーの保水性は吸水性の高い原紙に対するコーティングカラーの水保持性(水離れ抵抗性)と定義される¹⁾。紙塗工において、増粘剤によってコーティングカラーの流動性を制御することは塗工の作業

性及び塗工紙の品質を管理する上で不可欠である。一般に塗工品質の面からカラー中の水の原紙への浸透速度を適当に遅くする方が有利であるが、この場合の浸透では原紙の表面に顔料が堆積して濾過のような現象が起こるため、カラー粘度のみでは指標として不十分である。そのためカラーの浸透抑制の程度を示す指標

として「保水性」という概念が用いられる。

保水性の低いカラーは原紙と接触した際の急激な脱水による粘度上昇に伴う塗工性能の低下、原紙の含水率が上がることによる紙切れの発生、カラーの固形分濃度の変化、原紙へのバインダーの過度の浸透による塗工層の表面強度低下など、作業性と塗工紙の品質に悪影響を及ぼす。保水性を改善する目的でカラーにはでん粉、カルボキシメチルセルロース(CMC)、カゼインなどの水溶性高分子が添加されるが、これらによってカラーの粘度が上がることは作業性の面からは不利となるので、その影響との兼ね合いで保水性を制御しなければならない。

保水性はこのようにコーティングカラーの性能評価の指標として重要であるが、これは単一の物理量として定義が確立しているわけではない。これまでに保水性を定量的に評価する方法が各種提案されており、それらは間接的な方法、すなわち電気伝導度法²⁾、音波法³⁾、光学的方法⁴⁾、光沢法⁵⁾など脱水量以外のほかの物性を測定する方法と、直接法、すなわちフィルム剥離法⁶⁾、削除法⁷⁾、重量測定方法⁸⁾などカラーの脱水量を直接に測定する方法とに分類される。このように多数の保水性測定法が提案されているということは、逆に言えば保水性測定方法が確立されていないこと、また保水性を支配する因子についての理解が不十分であることを意味する。

そこで本研究では多孔性あるいは膨潤性の固体による液体吸収を経時的に測定する装置を改良して、コーティングカラーの保水性の評価に応用することを試みた。本論文ではとくに顔料と添加剤の種類及び濃度がカラーの保水性に及ぼす影響を調べた結果について報告する。

2. 実験

2.1 試料

顔料はカオリンクレア(Engelhard社, UW-90)、炭酸カルシウム(白石工業㈱, Brilliant-15, Brilliant-40)を用い、増粘剤はリン酸エステル化デンプン(日食㈱, MS-4600)と分子量の異なる3種類のCMCを用いた。分散剤には重合度約80のポリアクリル酸ナトリウム(東亜合成㈱, T-40)を用いた。これらを成分とするカラーを坪量110(g/m²)、平均厚さ0.132mm、ステキヒトサイズ度5秒の弱サイズの塗工用原紙に吸収させ、脱水量の時間変化を測定した。

2.2 新しい装置の概要及び測定方法

図1は測定装置の構成を示す。この装置は協和精工㈱製KM350型吸水試験器の測定のタンク部分をポリエチレンフィルムで2層に分割し、下層は測定ゲージにつながる水層とし、上層にコーティングカラーを収容できるように改造したものである。測定の際はリザーバー側のバルブを閉じ、ガラス管側のバルブをあけることで、ポリエチレンフィルムからガラス管のメニスカスまで流路が水で連結される。試料-液体界面を形成するためのフィルタはステンレス製、孔径20μmのものを使用した。紙試料を2.5×2.5cmのアクリル板に両面テープで貼ってフィルター上にのせる。試料にカラーが吸収されるとガラス管内のメニスカスが移動し、これを光センサーが自動追尾する。この移動量を脱水量(ml)に換算し、時間変化に対する脱水量をパーソナルコンピュータに取り込んで解析した。測定された吸液量は図2に示すようにフィルターと紙の表面の凹凸を埋める移動量も含んでいるので、アクリル板のみで測定した移動量をブランクレベルとして差し引いて考えることとした。

Fig. 1 Schematic illustration of the apparatus to measure dewatering of coating colors.

Fig. 2 Schematic drawing of sample/filter interface.

2.3 電気伝導度法による保水性測定²⁾

この方法は紙試料の厚さ方向に直流定電圧を印加しカラーを浸透させ、流れる電流が 10 mA に達するまでの時間を測定し、これを保水性の指標とするものである。上記の原紙及びカラーについて測定を行い、吸液量測定の結果と比較した。

2.4 原紙の空隙分布測定及び空隙構造観察

原紙の空隙分布の測定には水銀ポロシメータ（島津株, PORE SIZER 9300）を用い、 1.5×10 cm の試料をセルの壁面に密着しないように屏風状に折って使用した。空隙構造の観察を走査型電子顕微鏡（SEM）により行った。

2.5 カラーの粘度と pH 測定

増粘剤の水溶液とカラーの低ずり速度での粘度は前報⁹⁾のように少量サンプルアダプタを取り付けた B 型粘度計で測定し、カラーの pH は酸 (HCl) またはアルカリ (NH_4OH) で pH を調節した後、デジタル pH メータを用いて測定した。

3. 結果及び考察

3.1 保水性測定の結果

3.1.1 顔料の種類及び粒子径による影響

図 3 は実験に用いたクレー (UW-90) と炭酸カルシ

Fig. 3 Particle size distribution curve of paper coating pigments. (Data supplied by the manufacturer.)

Fig. 4 Comparison of dewatering of coating colors containing clay and calcium carbonate. Blank level means the amount of liquid required to fill the initial space between paper and liquid surfaces.

ウム (Brilliant-15, Brilliant-40) の粒子径の分布曲線を示す。平均粒子径は Brilliant-40 が $1.20 \mu\text{m}$, UW-90 が $0.74 \mu\text{m}$, Brilliant-15 が $0.41 \mu\text{m}$ である。カラーの脱水性は図 4 に示すように顔料の粒子径に影響を受け、粒子径が一番小さい Brilliant-15 のが脱水性が最も低い。またクレーの場合は粒子が板状であるため原紙表面に緻密な堆積層ができ、そのため炭酸カルシウムの場合よりも水の浸透が遅くなると考えられる。

3.1.2 カラーの固形分濃度の影響

図 5 はカラーの固形分濃度が脱水曲線に及ぼす影響を示す。固形分濃度が高くなると浸透速度が減少することは文献の結果と一致した¹⁰⁾。これは浸透液体の粘度と浸透液体の流路が小さくなるためと考えられる。

Fig. 5 Effect of coating color solids on dewatering.

Table 1 Effect of CMC addition of different molecular weight on coating color properties.

Designation	DP*	Molecular weight*	Viscosity of 2% aqueous solution (cps) **	40% clay color viscosity (cps) **
CMC 1	220—250	4.7×10^4 — 5.4×10^4	67	123
CMC 2	460—500	10×10^4 — 11×10^4	422	275
CMC 3	600—630	12.8×10^4 — 13.5×10^4	1,552	331

* Data supplied by the manufacturer

** Brookfield viscosity : 30 rpm at 20°C

Fig. 6 Dewatering of clay-based colors (40% solid content) containing one part CMC. CMC 1 : MW = 4.7×10^4 — 5.4×10^4 , CMC 2 : MW = 10×10^4 — 11×10^4 , CMC 3 : MW 12.8×10^4 — 13.5×10^4 .

3.1.3 水溶性バインダーの種類と添加量の影響

カラーの脱水には浸透液体の粘度が影響を与える。クレー配合カラーに CMC を添加すると図 6 のように浸透は顕著に遅くなる、すなわち保水性が向上することが分かる。CMC は表 1 に示すように CMC 1 → CMC 3 の順に分子量が高いグレードのものであり、2%水溶液と 40%カラーの粘度もその順になっているが、固形分 30%のカラーでは CMC 1 と CMC 2 では脱水曲線にほとんど差がなく、分子量の一番高いもののみが保水性向上の効果が見られる。固形分 40%のカラー（図 6）では表 1 の分子量、水溶液とカラーの粘度の差が大きい割に脱水量の差は大きくない。このような知見はカラーに配合する薬品の選択において有用であると考えられる。また図 7、図 8 は CMC 1 とでん粉の添加量と脱水量との関係を示す。従来から知られているように両方とも添加量が増加するとカラーの脱水が遅くなり保水性が向上する。これは水溶性バイン

Fig. 7 Effect of CMC addition on dewatering of clay-based colors. **Fig. 8** Effect of starch addition on dewatering of clay-based colors.

ダーの添加量が増加するとともに浸透液体の粘度が上昇することによって考えられる。

3.1.4 カラーの pH と分散剤の添加量の影響

図 9 はカラーの pH が脱水曲線に及ぼす影響を示す。アルカリ側 (pH 9.1, pH 10.5) の方が酸性側 (pH 4.9) より脱水が遅い。この挙動は表 2 に示すカラー粘

Fig. 9 Dewatering versus, contact time at different pH.

Table 2 Effect of pH on clay-based color viscosities.

pH	4.9	7.15	9.1	10.5
Viscosity (cps) *	120	93	70.8	74.8

* Brookfield viscosity : # 2 rotor 30 rpm at 20°C

** Clay color : Solid content 40%, CMC 1 part

度のpH依存性に対応している。クレー粒子はpHが低くなると、+電荷の端面と-電荷の層面がつながって、edge-face型の結合を生ずることが知られており、これにより粒子の有効体積が増加して粘度が上昇する。逆にpHが高くなると、端面と層面にOH⁻基の吸着が起こり、層面の-電荷もこれに対応して増大し、粒子間の反発力が大きくなってedge-face型の結合が壊れ、1次粒子に分散するため粘度が低くなると考えられる⁹⁾。

しかしここで観察している脱水現象においては、クレー粒子は原紙表面で捕捉されて堆積層を作り、その層が液体浸透に対するバリアとなる。したがってこの過程に関係する粘度は表2に示したカラー全体の粘度ではなく、クレー粒子を除いた水溶液部分の粘度である。図9の挙動は、酸性側でクレー粒子同士のedge-face型の結合による凝集物（いわゆるcard house構造）ができると堆積層が空隙の多い構造となり、液体の通過に対する抵抗が小さくなるためアルカリ側より脱水が早くなると考えられる。

図10は分散剤添加量と脱水量との関係を示す。分散剤を0.3%添加した時が脱水が一番遅く、1.0%添加した時が一番脱水が早い。これは前報¹¹⁾に報告したように、カラーへの分散剤の添加には最適量があり、それを超えるとかえって再凝集が起こるので、上記のpH

Fig. 10 Dewatering versus contact time at different dispersant concentration.

の場合と同様に堆積層の構造への影響によって脱水が早くなるためと考えられる。

3.1.5 電気伝導度法による保水性測定

表3はCMCの添加量と電気伝導度法による保水性との関係を示すが、本測定方法と同じ傾向を示し、CMCの添加量の増加に伴って保水性が向上した。表4は添加したCMCの分子量と電気伝導度法の結果との関係を示す。3種のCMCの間で大きな差がみられず、とくにCMC1とCMC2はほとんど同じ保水値を示し脱水量の測定結果と相関性がみられた。

Table 3 Effect of CMC addition on water retention as obtained by conductivity test.

Amount of CMC (%)	Water retention(sec)**
0	43
0.5	64
1.0	72
1.5	82

* Clay color : Solid content 40%

** Contact time required to reach 10 mA in the conductivity test.

Table 4 Effect of thickner on water retention as obtained by conductivity test.

Thickner	Water retention (sec)
CMC 1	71.7
CMC 2	71.5
CMC 3	77.4

Clay color : Solid content 40%, CMC 1 part

電気伝導度法は液体吸収測定法に比べ原紙によるカラーの脱水量を直接、自動的に測定することができず、測定結果の再現性も悪いのでコーティングカラーの保

水性の機構をよりよく理解するためには液体吸収測定法が有効であると考えられる。

3.2 原紙による脱水の機構

原紙によるカラーの脱水は原紙の細孔による毛管吸収によるものである。走査電顕観察によれば、本実験に用いた塗工用原紙は非常に薄く下塗りを施したものであった(写真1)。図11は水銀圧入法で求めたこの原紙の孔径分布曲線である。細孔径は $0.1\mu\text{m}$ 以下から $10\mu\text{m}$ 以上まで分布しているが、これらの細孔は直径が $20\sim 100\mu\text{m}$ の太い毛細管(マクロポア)と $1\mu\text{m}$ 以下の細い毛細管(ミクロポア)の二つに分けて考えられる¹⁰⁾。原紙への液体の浸透機構は模式的に図12のように原紙構造により示すことができる。コーティングカラーはマクロポアには各成分の比率をほぼ保ったまま浸透するが、ミクロポアの中に浸透するときは顔料粒子が濾別され、水、バインダーなどが選択的な浸透すると考えられている¹¹⁾。マクロポアへのカラーの浸透とミクロポアによる毛管脱水効果がカラーの紙表面での物性に大きく影響を及ぼす。

Photo. 1 Scanning electron micrographs of base paper.

Fig. 12 Schematic model of pore system of paper.

Fig. 11 Pore size distribution of base paper by mercury intrusion method.

4. 結 論

- (1) 液体吸収測定装置を改良して, カラーから原紙への液体浸透現象を直接追跡することが可能となった。
- (2) 顔料の種類・粒子径, 水溶性バインダーの種類と添加量などが吸収曲線に及ぼす影響が明らかになった。
- (3) カラーの脱水挙動は顔料粒子の分散状態に敏感であり, カラーの pH と分散剤の添加量はカラーの保水性を支配する重要な因子である。
- (4) この測定方法では測定中に圧力やせん断力をかけることはできないが, コーティングカラーの保水性についての理解を深める上で有用な方法と思われる。

謝 辞

本研究の試料を提供して頂きました白石工業株式会社, 日本ゼオン株式会社に深く感謝致します。また実験を行うに当たり貴重な助言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, パルプ学・製紙学研究室の磯貝明博士, 特種製紙㈱の松田裕司氏に厚く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 小山 章, 鶴見道夫, コーティング時報, No.178号 (1988) (発行: 旭化成㈱)

- 2) Stinchfield, J. C., Clift, R. A., Thomas, J. J., Tappi 41 (2) : 77 (1958)
- 3) Taylor, D. L., Dill, D. R., Tappi 50 (11) : 536 (1967)
- 4) Hentschel, H. and Bischof, P., Das Papier 25 (5) : 249 (1967)
- 5) Beck, U., Goossens, J. W. S., Rahlwas, D., and Wallpott, G., 1983 Coating Conference Proceeding, TAPPI PRESS, Atlanta, p.47
- 6) Soemers, N. H., Tappi 53 (4) : 640 (1976)
- 7) Engstrom, G. and Rigdahl, M., 1985 Coating Conference Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta, p.35
- 8) Sandas, S. E., Salminen, P. J., and Eklund, D. E., Tappi 72 (72) : 207 (1989)
- 9) 李 鎔奎, 尾鍋史彦, 白田誠人, 佐藤一宏: 紙パ技協誌, 45 (6), 685 (1991)
- 10) Jones, S. W., Hetherington, L. E., Tappi, 63 (4) : 137 (1980)
- 11) 李 鎔奎, 空閑重則, 尾鍋史彦, 白田誠人: 紙パ技協誌, 45 (10), 1144 (1991)
- 12) 室井宗一, 紙塗工, 高分子刊行会, p.131 (1986)
- 13) Kent, H. J., ECHO No.8, 2 (1985)

(受理: '91.6.20)