

# 汚れ防止シリーズ 第4編

## 塗膜表面における 付着・偏在成分の分析

Series-How to Prevent Staining  
Analysis of Dirt / Locally Gathering Substances on  
the Coating Surface



技術研究所  
第2部  
山本陽一郎  
Yoichiro  
YAMAMOTO



技術研究所  
第2部  
不二山東雄  
Azumao  
FUJIYAMA

### 1. はじめに

塗膜に要求される機能は素材の保護と美粧であるが、これらの機能をより高めるべく開発研究が進められている。本シリーズ<sup>1)~3)</sup>でテーマとなっている汚れ防止機能も高機能化の一つである。

汚れ防止機能を有する塗料の開発においては、汚染物質自体の出所や構造解明はもちろん必要であるが、またそれによって塗膜が受ける影響を明確にすることも重要である。

塗膜と汚染の関係については、第1編<sup>1)</sup>にまとめられているので参考にさせていただきたい。本編においては、塗膜の表面に付着した汚染物質や偏在成分に注目した分析について、測定例を挙げながら概説していく。

### 2. 分析手法

汚染は塗膜を形成するまでの製造環境や形成後に使用する環境において起こる。汚染に対して使用される分析手法<sup>4)~6)</sup>は塗膜の表面や断面(深さ方向)の分析が可能な走査型電子顕微鏡(SEM)、電子線マイクロアナライザー

(EPMA)、赤外分光法(IR)、X線光電子分光法(XPS)等が中心となる。もちろん、測定対象とする汚染物質が気体あるいは液体状のものであれば、ガスクロマトグラフや液体クロマトグラフ等を使用するが、ここでは除外する。

分析例を取り上げる前に、使用する評価法についてまとめる(表1)。

#### 2.1 SEM<sup>5)</sup>

電子線で試料表面を二次元的に走査し、各電子線照射位置から発生する2次電子量を輝度に変換しモニター上に作像するものである。観察倍率は実用上50000倍程度まで、信号発生深さは約5nmである。塗膜表面の汚染物や表面形状の観察に用いる。

一方、反射電子組成像(発生深さは約1μm)を利用して塗膜表面における元素組成変化を観察できる。

#### 2.2 EPMA<sup>6)</sup>

この装置はSEMと電子線を照射した際に発生する特性X線を検出する元素分析装置が一体となっており、塗膜の表面や断面における元素(B~U)の分析に利用する。分析目的に応じて、点分析(定性・定量分析)、線分析(一次元

表1 汚染分析に使用される分析機器の特徴

名称	略称	入射粒子	検出粒子	分析領域		検出感度
				横方向	深さ方向	
走査型電子顕微鏡	SEM	電子	2次電子	2nm	5nm	
電子線マイクロアナライザー	EPMA	電子	特性X線	>1μm	1~10μm	0.01%
フーリエ変換型顕微赤外分光法	顕微FTIR	赤外線	赤外線	~10μm	1~2μm	1%
X線光電子分光法	XPS	X線	光電子	>30μm	1~10μm	0.1%
グロー放電発光分光装置	GDS	イオン	光	>2mm	数10nm	1ppm
蛍光X線分光法	XRF	X線	特性X線			0.1%
X線回折法	XRD	X線	回折X線			数%

元素分布)面分析(二次元元素分布)の各検出法を使い分ける。

特性X線の分光検出方法には波長分散型(WDS)とエネルギー分散型(EDS)の2種類があるが、1wt%以下の微量成分の場合にはWDS型を用いる。分析領域は直径1 $\mu$ m以上、深さは1~10 $\mu$ m程度である。WDS型の検出下限は約0.01%である。

### 2.3 IR

試料に赤外光を照射し、分子振動のうちの双極子モーメントの変化を起こす振動に起因する吸収エネルギーを測定して、定性・定量分析を行う方法である。

バルク成分の測定には透過法(KBr錠剤あるいはKBr板附着法)、塗膜の表面組成(汚染物を含む)の測定には全反射法(ATR:分析深さ1~2 $\mu$ m)を使用する。微量あるいは微量成分の測定には、顕微法<sup>7)</sup>(透過法とATR法:直径約10 $\mu$ m以上)を用いる。

塗膜表面における付着成分や偏在成分については溶剤抽出、KBr粉末によるかき取り、そのまま測定するATR等を用いる。一方、塗膜の深さ方向の組成分布の測定には、ウルトラマイクロームによる塗膜の薄切<sup>8)</sup>、斜め研磨、段階研磨<sup>9)</sup>の各手法を利用する。

### 2.4 XPS<sup>10)~13)</sup>

軟X線を試料表面に照射すると光電子が発生する。試料内部で発生した光電子は試料中の他の原子によって妨害を受け、表面から飛び出して来るまでには至らないが、ある深さまでに発生した光電子は飛び出してくる。この飛び出した光電子の運動エネルギーは、元素や電子軌道に特有の値をもっている。したがって、この運動エネルギー(化学結合エネルギー)に換算して使用して測定することによって、深さ約10nmまでの分析が可能となる。詳細な化学構造解析には、結合状態の違いによって、各元素に特有なピークがシフトする性質(化学シフト)を利用して行う。

塗膜表面の樹脂組成や偏在する未硬化樹脂成分の定量分析には、価電子帯スペクトルを利用する方法<sup>13)</sup>がある。

分析領域は直径30 $\mu$ m~数mmで深さ約10nm(光電子脱出角変化法により更に浅い領域の分析が可能)で、検出下限は約0.1%である。

### 2.5 その他

汚染物の平均元素組成の分析には蛍光X線分析装置、素材表面の結晶性物質(腐食生成物等)の同定にはX線回折計、塗膜内の深さ方向の元素分布測定には高周波グロー放電発光分光装置、PPMオーダーの微量金属の定量分析には高周波プラズマ発光分析装置を使用する。

## 3. 分析例

塗膜は使用される環境によって、多くの汚染物が付着する(写真1)。通常、これらの汚染物を水洗除去した後、塗膜への影響を中心に分析を実施する。

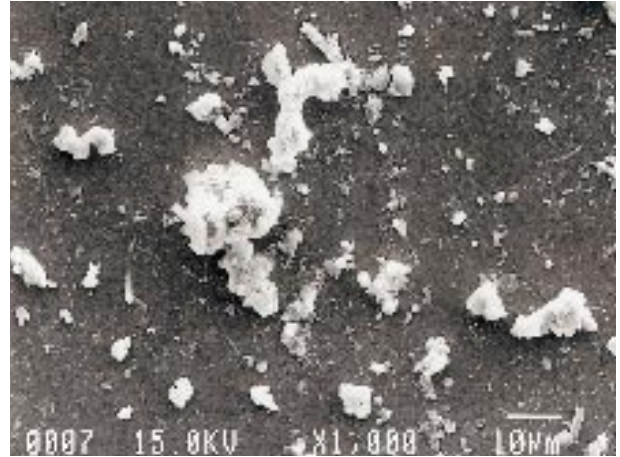


写真1 塗膜表面に付着した汚染物の2次電子像(平塚屋外2ヶ月ばくろ後)

### 3.1 大気汚染

#### 3.1.1 酸性雨

日本において、酸性雨問題が注目されるようになったのは1973年以降である。1984~1987年度平均では、日本全国でPH4台がほとんどである。降水中の化学物質濃度は、東京丸の内1973~1977年を例にとると、 $SO_4^{2-}$ が3.4mg/lと最も多く、ついで $NO_3^-$ 1.8mg/l、 $Cl^-$ 1.5mg/lとなっている。 $SO_4^{2-}$ は都市・工業地帯の大気汚染(汚染物質: $SO_2$ )、 $NO_3^-$ は自動車の排気ガスによるものと考えられている<sup>14)</sup>。

酸性雨が塗膜に付着すると、表面にシミが発生する。そこで、シミの分析とその防止技術の一例を示す。

#### (1) 酸性雨によるシミの分析

SEMによるシミの観察手法について示す。写真2、3は促進耐候性試験(DPW)を行ったアクリル/メラミン系クリアー塗膜に発生したシミの2次電子像と反射電子組成像を例として示したものである。2次電子像においてはシミは全く観察されていないが、反射電子組成像では白く明瞭に観察されている。このようにシミの観察には反射電子組成像が有効であることがわかる。この反射電子組成像は観察部位の平均原子番号の違いを視覚化するものである。したがって、無機元素を含む汚染物質が付着し、平均原子番号が大きくなるシミの観察には適した方法といえる。

つぎに、酸性雨によるシミの組成分析例を示す。写真4は酸性雨によってアクリル/メラミン系クリアー塗膜に発生したシミの2次電子像である。この場合には、シミの部分が浸食されているので、2次電子像でも観察できる。このシミの輪郭

部分に注目して、XPSとEPMAによる組成分析を行った。得られた結果は図1～3に示している。



写真2 シミの二次電子像 (DPW1500時間後)

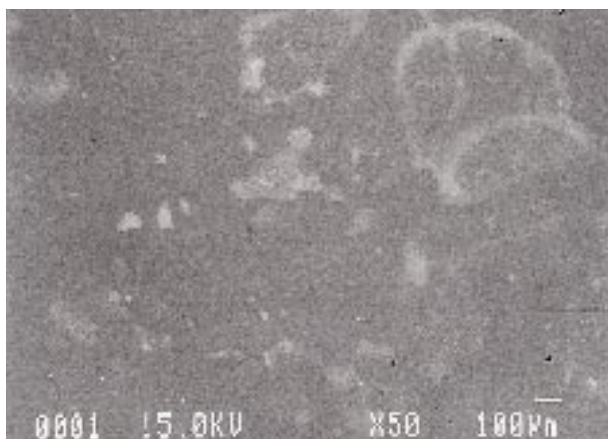


写真3 シミの反射電子組成像 (DPW1500時間後)



写真4 酸性雨によるシミの二次電子像

図1～2はシミ輪郭部のXPSスペクトルであり、図3はEPMAによるSの分布像と線分析結果を示したものである。これらの結果から、シミ輪郭部には $\text{SO}_4^{2-}$ 、Na、Cl、Si(無機シリカ)等が汚染物として付着している。一方、 $\text{Ni}$ 強度が減少していることから、浸食は塗膜表層部のメラミン樹脂が加水分解を受け流失したために起こったものと考えられる。

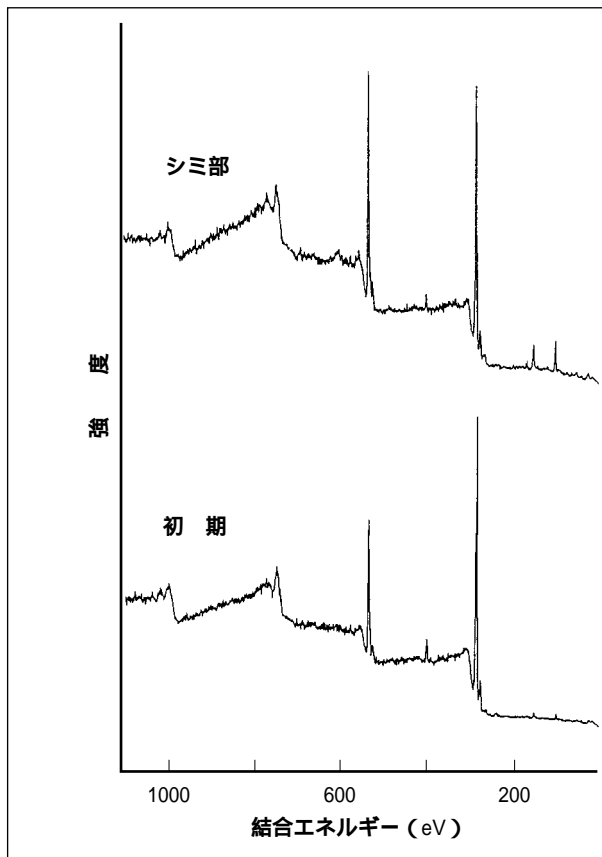


図1 シミ輪郭部のXPSスペクトル

## (2) 酸性雨防止技術

納車までの自動車塗膜の汚れや酸性雨の影響を防止するために、塗装後に一時保護フィルム「ラップガード」を塗布する方法が利用されている。これはもちろん納車の際に簡単に剥離することができるフィルムである。

「ラップガード」に要求される基本機能は、通常は塗膜にしっかり付着して汚染物の付着を防止するが、不要になった場合には容易に剥がせるものである。この機能の制御には、XPSによる剥離面の離型剤量の分析が有効である。離型剤には有機シリコン系の化合物が使用されることが多いので、Si濃度に注目した分析を実施すれば良い。尚、自動車用上塗り塗膜の表面には種々の表面調整剤等が偏在している場合があるので、これらも考慮に入れる必要がある。

### 3.1.2 塗膜中に浸透した塩素イオンの分析

海洋建築物用塗膜には、海塩粒子の飛来(本シリーズ第1編表1の分類参照)や海水浸漬による塩素イオンの浸透を防ぎ、素材の腐食を防止する高耐久性の保護機能(防食機能)が要求される。これらの塗膜における塩素イオンの浸透性評価にはEPMAが使用されている。

重防食塗装システムはシンクリッチプライマーの上層にエポキシ塗料を厚塗りして塩素イオンの浸透を防止している。

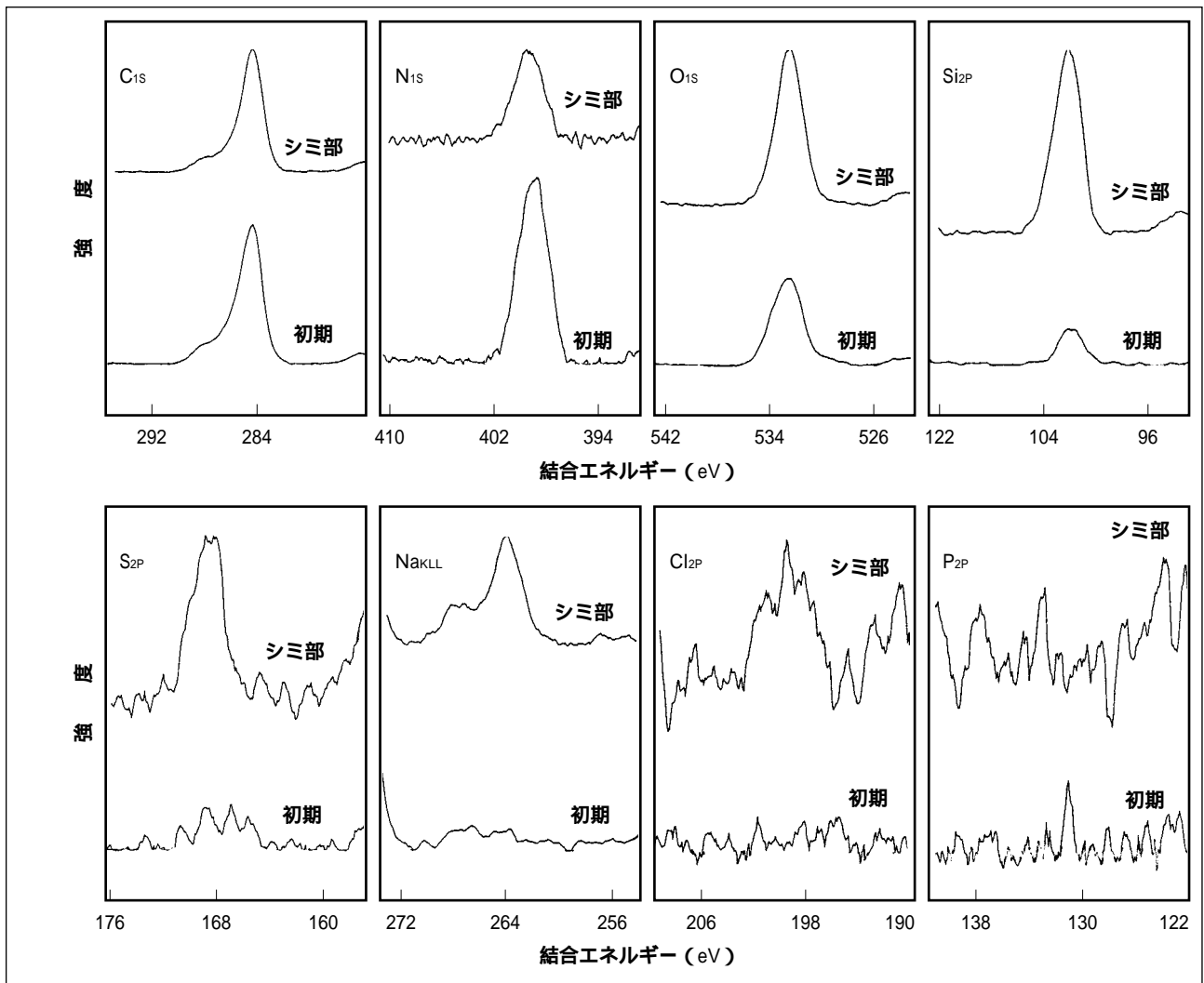


図2 シミ輪郭部のXPSスペクトル

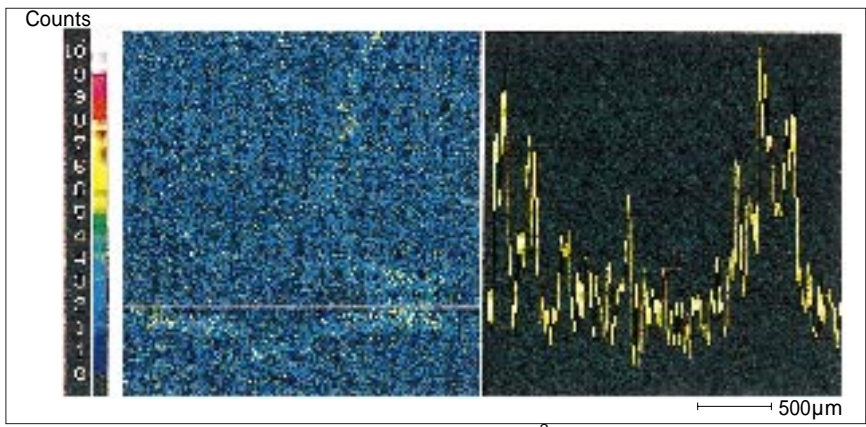


図3 シミ部におけるS( SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> )の分布

しかしながら、時間の経過と共に塩素イオンは浸透し、やがて素材に到達する。過去の海水浸漬試験において、塗膜下で発生した錆中には必ず塩素イオンの存在が確認されている。塩素イオンが素材に到達すると直ちに寿命が尽きる訳ではないが、一応それまでの期間を耐久寿命としている。塩素イオンの浸透度の測定から、要求する寿命に対する

初期の塗装膜厚をほぼ設定できる。

図4は弊社「ナブコバリアー5M」の海水浸漬後の塗膜断面のEPMA線分析結果である。4.5年浸漬すると2年浸漬したものより塩素イオンは深く浸透している。10年間海水浸漬試験を行い、経時的に塩素イオンの浸透度を測定したものが図5である。得られた結果から、最小自乗法にて回帰式を求めると

$$Y = 206 \log X - 12.6$$

Y: 浸透度( µm )

X: 浸漬年数

となる。

塩素イオンの浸透防止対策として、ガラスフレークを塗膜中にに入れて、浸透速度を50µm/5年まで低下させた「カンペグラスSE」が開発されている。

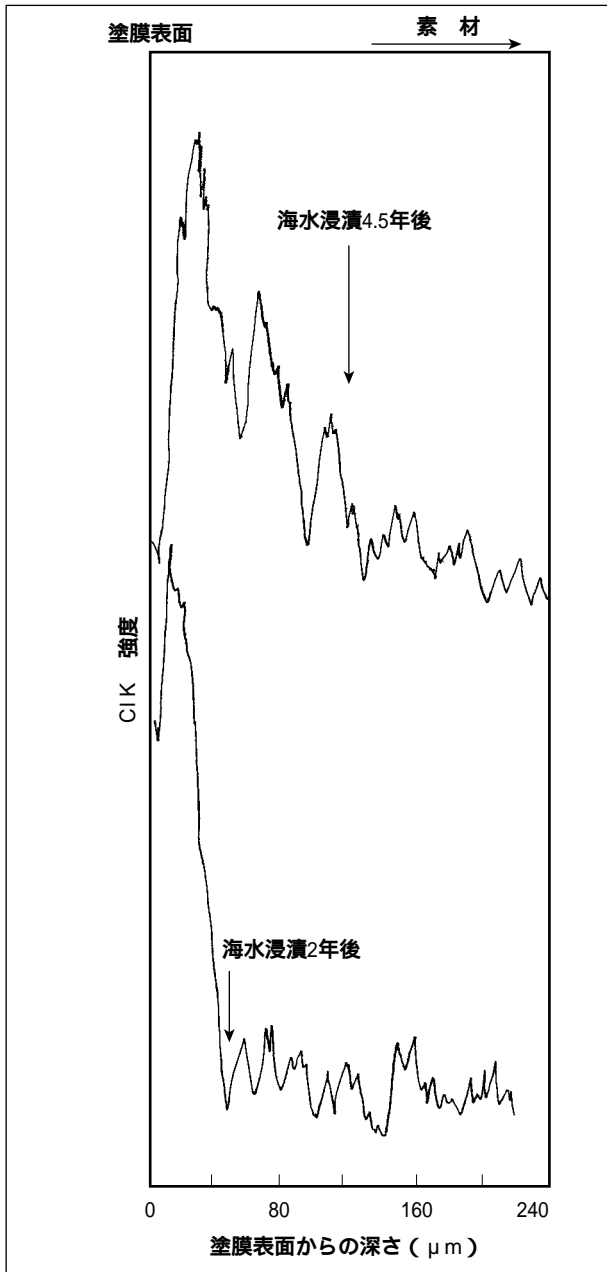


図4 「ナブコバリヤー5M」に浸透した塩素イオンのEPMA線分析

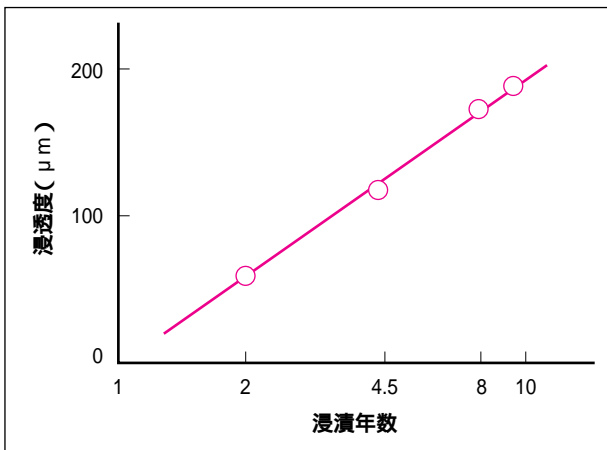


図5 塩素イオンの浸透度と海水浸漬年数

### 3.2 生物汚染

#### 3.2.1 海洋生物付着防止塗膜の分析

船舶の船底外板や火力・原子力発電所の冷却用水の取水路壁面に使用される塗膜には、海洋生物が付着し、冷却効率を著しく低下させることが知られている<sup>2)</sup>。

これらの防止に多く使用されているのは、防汚塗料を用いる方法である。一般的な防汚塗料は、塗膜中の防汚剤(銅化合物、有機硫黄化合物等)が塗膜表面から徐々に溶出し、その毒性によって海洋生物の付着を防止している。

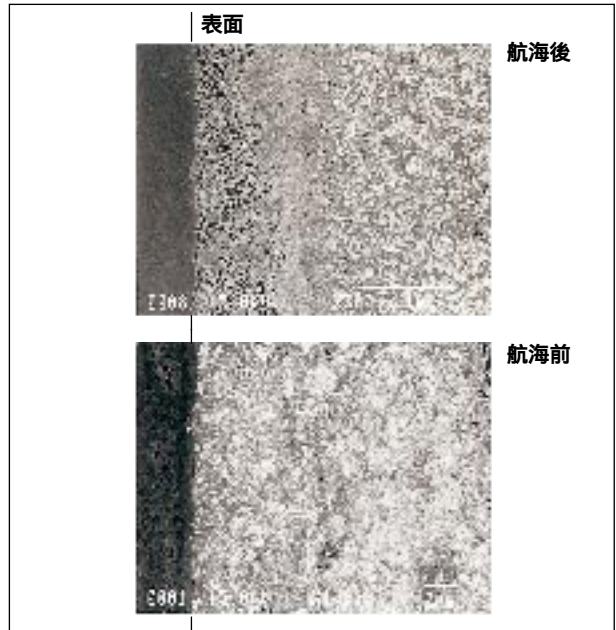


写真5 船底塗膜断面の反射電子組成像

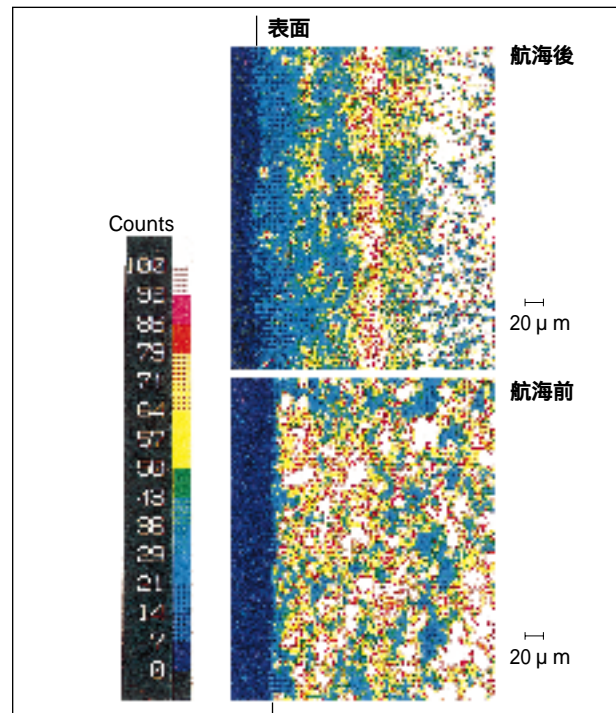


図6 船底塗膜における防汚剤(亜酸化銅)の残存性評価

亜酸化銅の防汚効果を利用した船底塗膜のEPMAによる分析例を示す。写真5と図6はそれぞれ航海前と航海後の塗膜断面の反射電子組成像とCuの分布を示したものである。写真5の白色物が亜酸化銅である。航海後の塗膜には銅化合物が溶出して空隙(スケルトン層)ができています。図6のCuも塗膜表面側(海水に浸漬した面)が消失している。このような塗膜では、Cuの溶出速度が遅くなり海洋生物が付着する。したがって、船底塗膜の寿命はCuが塗膜表面から海水中に溶出する速度がある一定値を下回るまでの期間となる。延命対策として、防汚剤の溶出と共に塗膜も表面から徐々に流失させ、スケルトン層の生成を回避する自己磨耗型塗料が開発されている。

### 3.2.2 鳥糞の分析

鳥類、昆虫類の糞等の付着によって、塗膜は膨潤、シミ、ワレ、ハガレ等を起こす。分析手法としては、EPMA、FTIR、イオンクロマト、発光分光分析等が使用されている。鳥糞の組成には採取する場所や鳥の種類等によって差はあると考えられるが、K、Na、Ca、Cl、P、種々の酸イオン等が含まれている。

### 3.3 人為汚れ

#### 3.3.1 手垢によって発生した塗膜のフクレ

塗料は機能の異なる塗膜を何層も塗り重ねて使用する。汚染を受けた為に、最表面の塗膜に発生したフクレについて実施した分析例を示す。

通常環境においてはフクレは発生しないが、水蒸気にさらしておくと指紋状のフクレとなる。フクレ部の塗膜をナイフで切り取ると、内部には液体が存在していた。そこで、切り取った塗膜を乾燥させ、塗膜内側に凝固した付着残渣物を分析した。この残渣物の2次電子像を写真6に、そしてEPMAによる分析結果を図7に示している。

残渣物はNaとClを主成分とするものである。この結果を基に原因を検討したところ、塗装工程のなかに素手で取り扱う作業があり、人間の手から付着した成分であることが解明できた。

#### 3.3.2 マジック汚染防止技術

本シリーズ第3編<sup>3)</sup>では、ポリエステル/メラミン系エナメル塗膜におけるマジック汚染の実態を調査し、その対策には塗膜表面にメラミン樹脂を濃化(偏在)させ、メラミン樹脂の自己縮合によって解決する方法が報告されている。そこで、顕微FTIR/ATRを用いたメラミン樹脂の深さ方向分布測定例を示す。

試料はポリエステル/メラミン系エナメル塗膜(膜厚約20μm)を用いた。この塗膜を表面から素材まで水平距離で約



写真6 フクレ内側に付着した汚染物の2次電子像

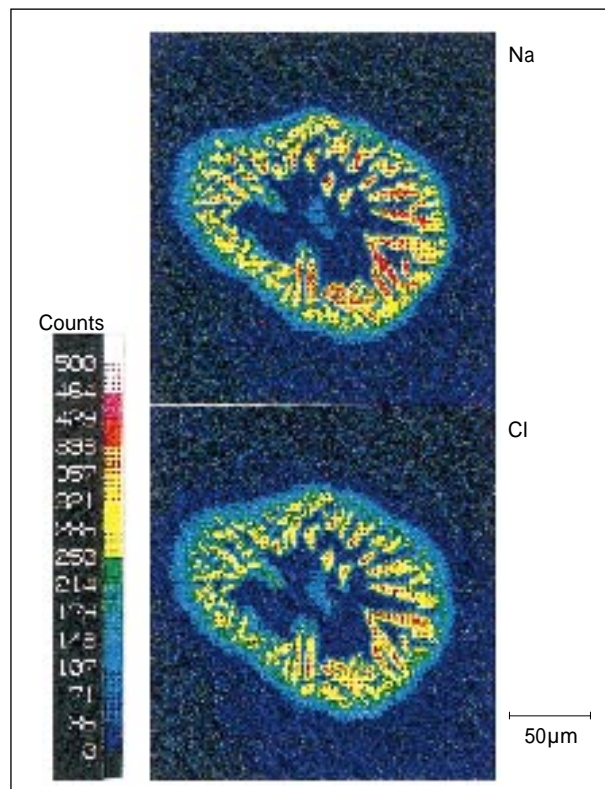


図7 フクレ内側の付着した汚染物のNa、Cl分布像

連載

2.5mmに斜め研磨し、表面側から素材方向に等間隔で測定を行った。

得られたスペクトルを図8に示している。これは塗膜表面から測定を開始し、表面 / 断面境界部、その後塗膜表面と水平に0.5mm(深さ方向では約4 $\mu$ m)毎に測定を行った結果である。メラミン樹脂由来の815と1550 $\text{cm}^{-1}$ の各バンドは塗膜表面では強く検出され、塗膜下層部へいく程弱くなっている。この結果はメラミン樹脂が塗膜表面に偏在していることを示している。

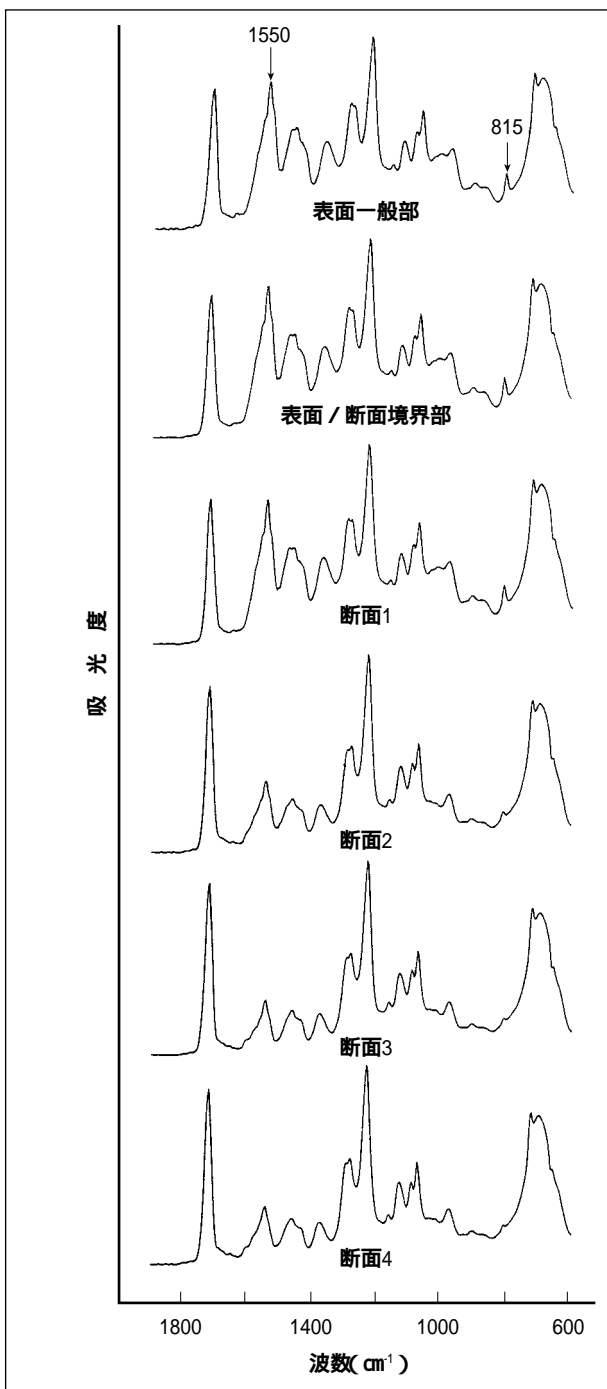


図8 顕微FTIR/ATRによるメラミン樹脂の深さ方向分析

### 3.4 その他

#### 3.4.1 金属素材の脱脂処理と油汚染

塗膜を作製する過程においても、被塗物表面の汚染によって目的とする機能が充分発揮できない場合がある。ここでは、被塗物として金属素材をとりあげる。金属素材には防錆油(あるいはプレス油)が付着しており、これが原因で塗膜の付着性が悪くなり素材の保護機能が低下する。この防錆油を除去するために種々の脱脂処理が施されている。ここでは一例として、種々の脱脂後に残存する防錆油量のXPSによる測定結果を示す。

金属素材にはSPCC鋼板を用い、この鋼板をそのままあるいはサンドペーパーで研磨した後、下記の3種類の脱脂処理を行った。

通常の処理:シンナー刷毛洗い後、石油ベンジンとガゼで2回拭く

超音波洗浄処理:通常処理後、アセトン中で10分超音波洗浄し、アセトン洗浄する

アセトン還流処理:通常処理後、アセトンを用いて30分還流し、アセトン洗浄する

これらの脱脂処理後の表面をXPS測定し、防錆油残存性を評価した。

残存性の尺度としては、防錆油による $\text{C}_{1s}$ スペクトルと金属素材の $\text{Fe}_{2p}$ スペクトルの面積比を用いた(図9)。防錆油が金属素材に多く残っていれば、この値は大きくなる。図9から、通常の脱脂処理( )では防錆油が多く残存していることがわかる。また、アセトン還流処理( )では防錆油はかなり除去されるが、それでも完全除去までには至らない。サンドペーパーで研磨したのも同様の傾向を示すが、その量はかなり少ないことがわかる。ただし、本測定に使用した $\text{C}_{1s}$ スペクトルには素材成分のC(炭化物)が含まれているので注意を要する。

#### 3.4.2 水浸漬試験における汚染

アルミフィンにはクーラーに使用されている冷却用部品である。何枚ものフィン間に空気を通過させて、冷却効果を出すものであるが、フィン間に水や汚染物質が付着すると冷却機能が落ち、エネルギーの浪費となる。そこで、このフィンの表面を親水化して、付着した水が空気の通過を妨げないような親水化対策が取られている。

親水機能の評価手段として、水接触角が使用されている。ここでは水浸漬試験によって水接触角がばらつく原因について示す。図10はある3種類の塗膜について浸漬前と同一容器に浸漬した(乾湿3サイクルを実施)後の塗膜表面で得られたXPSスペクトルである。

塗膜(A)と(B)は浸漬前にはNが検出されないが、塗膜(C)は検出されている。Nは塗膜成分に含まれるものであるが、

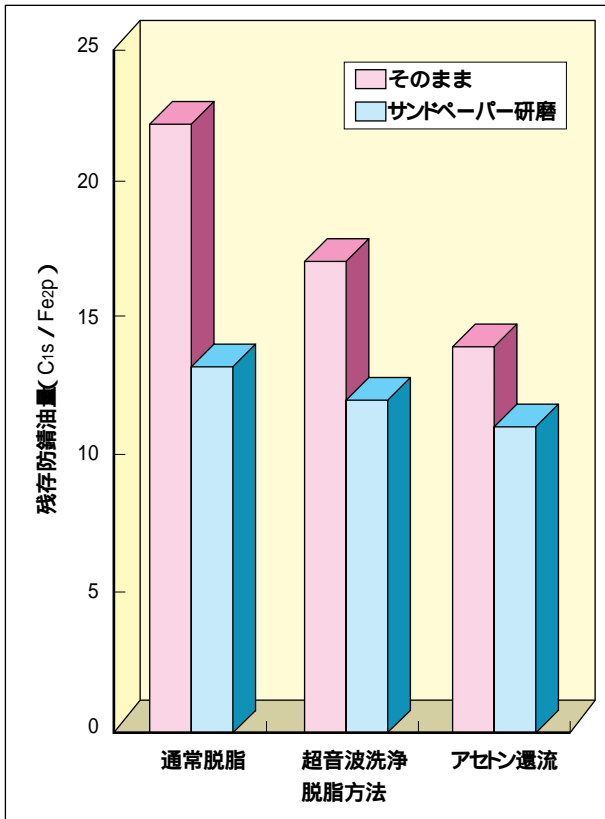


図9 脱脂方法とSPCC鋼板の残存防錆油量

浸漬後の塗膜(A)と(B)にはNが検出されている。これは塗膜(C)に含まれるN成分が、水中に溶出した後、再び塗膜(A)と(B)に汚染物として付着したものと考えられる。

したがって、水浸漬試験で水接触角データがばらつく原因の一つとして、同時に浸漬試験を行う他の塗膜から溶出する成分の付着による影響もであると推定される。

#### 4. おわりに

汚染に関する分析は、より微量な成分の詳細な構造解析が必要になっていくことが予想される。本編で対象とした汚染に関する分析例は、日常実施された分析結果の一部をとりあげたものであるが、ここでは紹介しきれない他の分析手法を利用した結果も数多くある。

また、汚染防止機能を有する塗膜の開発においても最適な分析手法が必要不可欠となる。それらの要求にタイムリーに対応していくためには、汚染に関する情報と新規の分析手法に関する情報の収集が必要であり、また目的に即した分析手法の開発が重要となってくる。

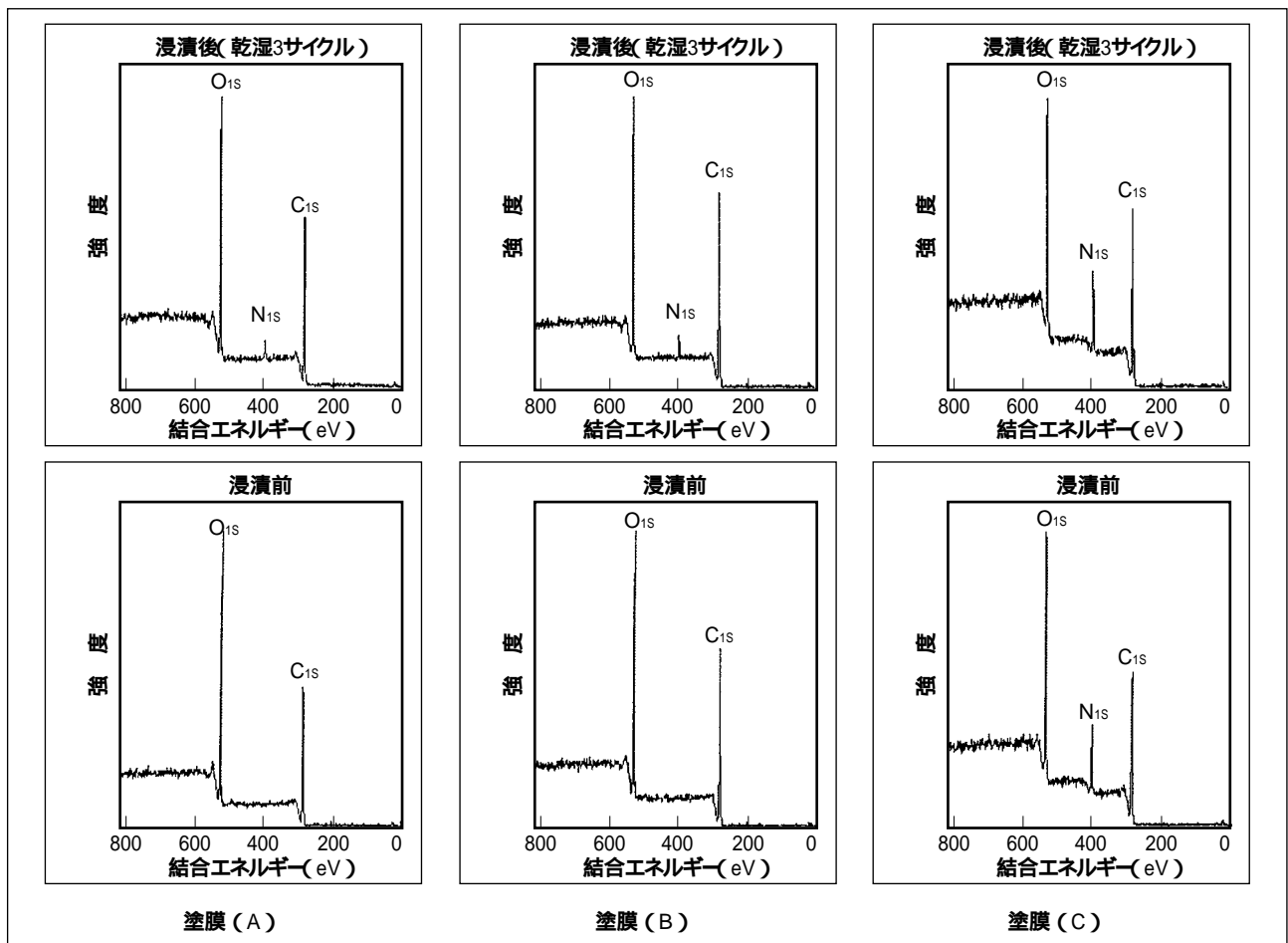


図10 XPSによる水浸漬試験中に付着する汚染物の分析



## 引用文献

- 1) 宮田信義: 塗料の研究、No.127、p.52(1996)
- 2) 平賀憲一: 塗料の研究、No.128、p.44(1997)
- 3) 田中正一: 塗料の研究、No.129、p. 49(1997)
- 4) 山本陽一郎: 第5回表面局所分析講座、 p.32(1990)
- 5) 山本陽一郎: 塗料の研究、No.118、p.12(1990)
- 6) 山本陽一郎: 第9回表面局所分析講座、 p.11(1994)
- 7) 池田昌彦、内原博: ふんせき、4、p.268( 1995)
- 8) 西岡利勝、西川孜、寺前紀夫: 高分子論文集、46、  
p.801(1989)
- 9) 坪内健治郎、土居依男、矢部政実、平山直子:  
塗料の研究、No.120、p.8(1991)
- 10) 土居依男: 塗料の研究、No. 120、p.14 (1991)
- 11) 三木哲郎: ふんせき、2、p.35(1994)
- 12) 山本陽一郎: 塗料の研究、No.126、p.10(1996)
- 13) 山本陽一郎: 色材協会誌、70、p.717(1997)
- 14) 古明地哲人: 第13回防錆防食技術発表会要旨集、  
p.97(1993)