

# 塗料・塗装と分析技術

## —表面・局所の分析—

The analytical technologies for coatings and finishes.  
- Surface and microscopic analyses -



分析センター  
第1部  
豊田えみ子  
Emiko  
Toyoda



分析センター  
第1部  
坪内健治郎  
Kenjiro  
Tsubouchi

### 1. はじめに

塗料は種々の素材に塗布・塗装し、素材の保護・美粧だけでなく耐汚染性、滑り性など新たな機能を付与した表面を形成することを目的として使用される。それ故、塗料は樹脂、顔料や種々の添加剤などの有機、無機成分から構成され、層間や下地となる素材表面との相互作用も含む複雑な系である。さらに塗膜形成過程での挙動や耐候性試験における化学変化などの現象を十分に理解することは今日でも課題の一つとなっている。

本稿では、塗料、塗装に関連した種々の現象を明らかにするために適用される表面・局所分析法について概説し、その適用事例を紹介する。

### 2. 分析法の概要

塗料とその関連する分野で用いられる分析法を表1に示した。塗料の構成成分をそれぞれに分離するガスクロマトグラフィー (GC) と液体クロマトグラフィー (LC) は広く普及している分析法で、樹脂、溶剤、添加剤などの成分分析、反応解析、環境分析な

表1 代表的な分析法

分離分析法	ガスクロマトグラフィー (GC) 液体クロマトグラフィー (LC)
組成分析法	元素分析 赤外分光分析 (IR, FTIR) 核磁気共鳴分析 (NMR) 質量分析 (MS) 蛍光X線分析 (FX) 原子吸光分析 (AA) 誘導結合プラズマ発光分析 (ICP - AES)
表面・局所分析法	X線光電子分光分析 (XPS) 電子線プローブマイクロ分析 (EPMA)
形状・形態観察	光学顕微鏡 (OM) 走査型電子顕微鏡 (SEM) 透過型電子顕微鏡 (TEM)

ど広範囲に適用される。塗料・塗膜中の有機物質の組成・化学構造の分析にはフーリエ変換赤外分光分析法 (FTIR)、核磁気共鳴法 (NMR)、質量分析法 (MS) が利用され、また無機成分の分析には蛍光X線分析法 (FX) などX線、電子線を用いた分析法、微量金属類の定量分析には原子吸光法 (AA) や誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES) を用いる。

塗膜の表面・局所分析には形態観察、元素分析、組成、化学構造解析など種々の分析手法を組み合わせで行うが、FTIRに全反射装置を装着したFTIR/ATR法、X線光電子分光法 (XPS)、電子線プローブマイクロ分析法 (EPMA) がある。

塗膜表面や断面、そして欠陥部の形状・形態観察の最も簡便な方法は光学顕微鏡 (OM) による観察である。詳細な観察を目的とした場合には、電子線による帯電防止や固定・染色、超薄切片作成などの前処理を行い、走査型電子顕微鏡 (SEM) あるいは透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いる。新しい観察方法として、多様な観察手法を適用できる走査プローブ顕微鏡 (SPM) を用いた観察事例も多くなっている。

### 3. 表面・局所分析法

塗料だけでなく他の産業分野においても、表面・局所、あるいは界面に関する分析の重要性は高く、多くの解説<sup>1,2)</sup>がなされているので、ここではその概要を紹介する。

表面や局所について正確な定義はなく、また表面、局所に対するイメージも対象とした現象で異なっているが、表面・界面の組成や元素種に関する情報・知見を得るために適用する分析法はFTIR、XPS、EPMAが中心である。そして形状・形態の観察や分析部位を明確にするために、OM、SEMを利用する。表2には組成に関する情報・知見を得るために使用される分析法の特徴を示した。

塗料・塗装の領域では、素材との付着や形成した塗膜の外観評価など、いわゆる表面・界面及び局所に関わる現象解明のため、表面・局所分析だけでなく組成分析などによる、総合的な解析が必要となる場合も多い。

表2 代表的な表面分析法の特徴

分析手法	長 所	短 所
FTIR	<ul style="list-style-type: none"> <li>・非破壊である。</li> <li>・多くの測定手法が確立されている。</li> <li>・組成・構造情報が得られる。</li> <li>・データの蓄積量が多い。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・表面感度がやや低い。</li> <li>・低濃度、微小部への適用はやや困難。</li> </ul>
ESCA	<ul style="list-style-type: none"> <li>・非破壊である。</li> <li>・表面感度が高い。</li> <li>・元素についての構造情報が得られる。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・検出感度が低い。</li> <li>・構造情報にやや乏しい。</li> <li>・微小部への適用が困難。</li> </ul>
EPMA	<ul style="list-style-type: none"> <li>・位置分解能が高い。</li> <li>・検出感度が高い。</li> <li>・面および線分析ができる。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・有機化合物に関する情報が少ない。</li> </ul>

### 3.1 FTIR

組成・化学構造に関して多くの情報が得られる赤外分光分析には、干渉計を利用し干渉スペクトルを測定、これをフーリエ変換して通常の赤外スペクトルを得るFTIR法が広く使用されている。FTIR法は、従来の分散型分光器を用いた赤外分光法に比べ測定時間が短い、感度が高い、波数精度が高いなどの利点がある。特に、顕微FTIR法は表面や塗膜欠陥などの局所分析、微量・微小試料の有力な分析手法となっている。

FTIRには試料の形態に合わせて種々の測定技法が用いられる。その測定技法には全反射法(ATR)、顕微法(透過法、ATR法)、拡散反射法(DRS)、高感度反射法(RAS)などがある。表3にはFTIRによる表面・局所の測定手法とその特徴を示した。

拡散反射法(DRS)は測定試料を臭化カリウム(KBr)やヨウ化セシウム(CsI)などの粉末と混合して測定する方法で赤外分光法としては極めて高感度な測定が可能である。KBrやCsIを用いて塗膜表面を研磨し、表面偏在物質を採取する方法が一般的に用いられる。

表3 FTIRの測定法

測定モード	試料の形態、対象	感 度
透過法	気体、液体、フィルムなど	面積 1mmφ、1μg
反射法	正反射	金属表面の薄膜など
	全反射	塗膜などの表面
	拡散反射	粉体など、粗面の試料
顕微法	透過法	微小異物、異常部
	全反射	微小面の異常部
光音響法	黒色物質、塊状物	表面 ~数μm
発光法	金属酸化層、皮膜など	表面 (1μm以下)

### 3.2 XPS

XPSは高真空下( $\sim 10^{-8}$  Torr)で試料表面に軟X線(Al K<sub>a1,2</sub>: 1486.6 keV、あるいはMg K<sub>a1,2</sub>: 1253.6 keV)を照射し、その時に表面から放出される光電子を検出する。放出された光電子のエネルギー値により元素や化学結合状態に関する情報を得ることができる。XPSが表面分析法として注目されるのはスペクトルの基礎理論が確立され、物理的意味が明確であることによる。X線照射により放出される光電子は100Å以下のごく表面層の組成や構造情報を反映しており、表面を構成する種々の元素についてそれぞれ独立に構造情報を得ることができる。

### 3.3 EPMA

形状・形態観察装置であるSEMと元素分析装置とが一体となった形のEPMAは微小部の観察と元素分析が可能であるため、表面・局所の分析に広く使用されている分析法である。SEMと同様に二次電子による形態観察、反射電子の原子番号依存性を利用した組成像の観察と共に、電子線照射によって発生する特性X線を利用して点分析(定性、定量)、線分析(一次元的元素濃度分布)、状態分析(化学結合状態)、面分析(二次元的元素濃度分布)等の元素分析ができる。そのため、被塗物や塗膜の表面や断面の分析に広く使用されている。分光・検出法には波長分散型(WDS)とエネルギー分散型(EDS)とがある。検出法、検出元素種により違いはあるが、大雑把には分析領域は塗膜で数μm×10μm程度であり、検出限界は0.01~0.1%程度である。

EPMAはこの様な特徴から欠陥部の分析に最も広く使用されている分析法である。

### 3.4 形態観察

可視光のもとでの観察には光学顕微鏡が使用され、分析部位の特定や微小な試料の作成手段としてもよく利用される。その他に、位相差顕微鏡、微分干渉顕微鏡などがある。位相差顕微鏡は屈折率や厚さが部分的に異なる透明試料の内部に生じた位相差を明暗の差に変えて観察するもので、相分離構造の観察などに用いる。また、微分干渉顕微鏡は表面の微小な凹凸の観察に利用される。何れの顕微鏡も倍率約1,000倍までの観察が可能である。

SEMは試料表面を電子線で二次元的に走査し、各電子線照射部位から発生した二次電子の強さを輝度に変換し観察画像を作る。塗膜を観察する際には、電子線による帯電を防止するため、カーボンや金などの導電性物質をコーティングして観察を行う。観察倍率は40~300,000倍程度まで可能であるが、塗膜では電子線による損傷などの影響もあり通常10,000倍以下で使用するが多い。

SEMが電子線入射側と同じ側から信号を検出するのに対して、TEMは試料を透過してきた電子線の強さを輝度に変換し、像を作る。そのため、試料は0.1μm以下の超薄切片に切り出すことが必要であり、像のコントラストが弱く観察が困難な試料については染色処理などの前処理が必要となる。SEMより高い倍率での観察が可能である。

最近、SPMによる観察例が紹介されている<sup>3)</sup>。試料と探針(プローブ)間に働く斥力、引力、摩擦力など相互作用を利用して

観察を行う。大気中、溶液中、真空中などの環境で、導電性・絶縁性を問わずnmスケールでの観察ができる特徴がある。SPMの中で試料と探針間に働く原子間力を利用した原子間力顕微鏡(AFM)モードでの観察例が多い<sup>4)</sup>。

#### 4. 分析事例

保護と美粧、新機能の発現などの塗装目的を果たす塗膜の形成に至るまでに、予期せぬ現象や欠陥に遭遇する。塗膜形成過程において起こる溶剤の蒸発、塗液の流動性変化にともなって起こる現象について、多くの解説がなされている。しかし、今日でもその全てが解明されているという状態ではなく、特に欠陥に関連する現象において、その原因を明確にすることはトラブルの早期解決とその抑制のため重要である。ここでは、塗料・塗装に関わる表面・局所分析の事例を中心に紹介する。

##### 4.1 塗膜の表面分析

塗膜の光沢などの外観評価、付与された撥水性、親水性や滑性など塗膜機能の評価が表面分析の対象となる。塗膜表面の形状・形態はSEMによる観察を、表面近傍の組成変化の解析にはXPSやFTIR-ATRを用いた分析を行うことが多い。しかし、膜厚数十 $\mu\text{m}$ に及ぶ範囲までをカバーできる深さ方向の分析はマイクロームによる切り出し<sup>5,6)</sup>、研磨<sup>7)</sup>などの方法で試料を調製し、分析する。最近では、塗膜物性の評価に利用されてきたSAICAS(Surface and Interface Cutting Analysis System)装置を用いて研磨面を作成し、深さ方向分析に適用した例も多い<sup>8,9)</sup>。

塗膜表面近傍での顔料の分布状態は塗膜の外観にも影響することがある。写真1にミニベル塗装での顔料の分布状態をSEMにより観察した例を示す<sup>10)</sup>。写真1aは塗膜表面の同一場所を電子線の加速電圧を変えて観察したもので、低加速電圧(5kV)では顔料の分布状態は殆ど観察されないが、電圧が高くなるに従い顔料の分布による模様(白色部分が顔料)が明確になり、塗膜表面から内部にかけて顔料が均一に分布していないことがわかる。これは塗膜の破断面の観察(写真1b)からわかるように、塗膜表面近傍には0.2 $\mu\text{m}$ 程度のクリアー層が形成され、これより下の部分に模様を描くように顔料が分布していることに対応している。

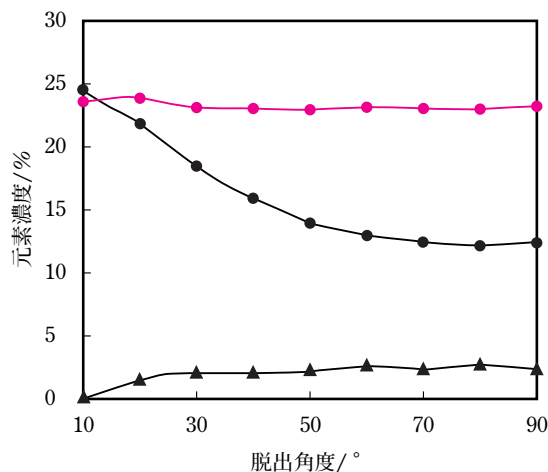


図1 撥水性塗膜中のSiの分布—XPS分析—

塗膜の耐汚染性、あるいは撥水性や滑性などの機能付与のためその機能を有する成分を配合して用いることがある。図1に撥水性を付与するためにシリコンを配合した塗膜でのシリコンの深さ方向の分布を、Siを指標としてXPS(角度分解スペクトル測定)により深さ方向分析した例を示した。XPSでの測定における平均的な分析深さは、約10nm(光電子の脱出角度90°)といわれているが、脱出角度を変化させることによって、さらに浅い層の分析が可能である。正確な分析深さは、J.C.Ashleyが提案した(1)式<sup>11)</sup>を用いて算出できる。

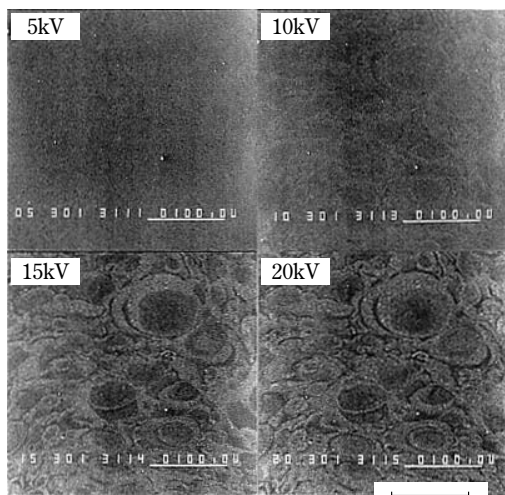
$$d = \lambda \cdot \sin \phi \quad \dots \dots \dots (1)$$

$d$  : 分析深さ (nm)       $\phi$  : 光電子の脱出角度

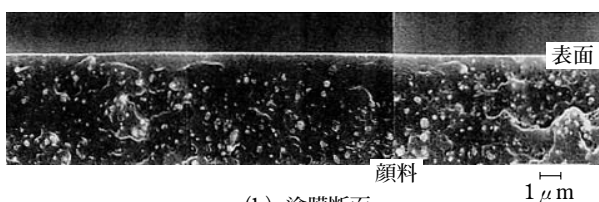
$\lambda$  : 測定条件、試料によって決まるパラメータ

図1の測定において、各種パラメータをもとに計算した $d = 16.6\text{nm}$ であり、極めて薄い表面層を測定していることがわかる。また、家電製品ではマジックインキなどによる汚染防止のため、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を利用する方法が用いられている。メラミン樹脂の表面濃化をFTIR-ATR法を用いて確認した結果が報告されている<sup>12)</sup>。

図2には斜め研磨法により試料を作成し、顕微FTIR/ATR法を用いてPCM用ポリエステル/メラミン樹脂硬化塗膜(膜厚約20 $\mu\text{m}$ )中のメラミン樹脂の深さ方向分析を行った結果<sup>7)</sup>を示した。塗膜表面から塗装素材まで水平距離で2.5mmに斜め研磨し、表



(a) 塗膜表面



(b) 塗膜断面

写真1 ミニベル塗装塗膜のSEM像<sup>10)</sup>

新技術



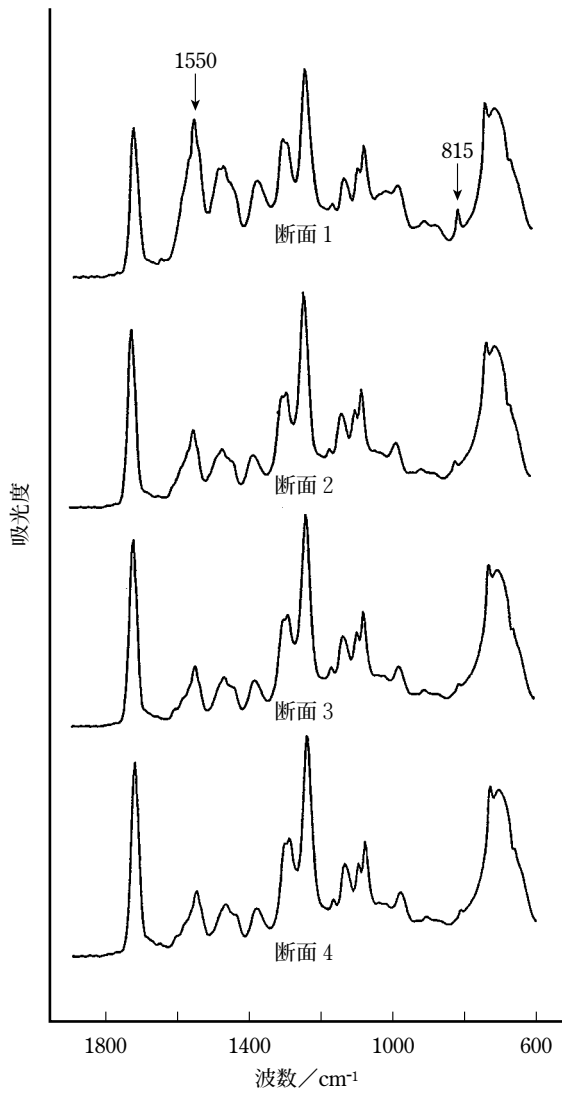


図2 耐汚染塗膜(PCM)中のメラミン樹脂分布  
断面1：塗膜表面→断面4：塗膜内部

面から素材方向に等間隔で測定を行った。図は塗膜表面とその表面から水平に0.5mm間隔(深さ方向では約4 $\mu$ m)ごとに測定した結果である。メラミン樹脂に起因する1550、815 $\text{cm}^{-1}$ の吸収強度が塗膜表面から内部に行くに従い減少し、メラミン樹脂が表面に偏在していることが明確にわかる。

#### 4.2 劣化塗膜の分析

屋外暴露あるいは促進耐候性試験による塗膜の劣化評価には表面の形状・形態変化だけでなく、化学変化も重要な評価項目である。SEMによる形状・形態観察は日常的に行われている。また化学変化については、今日でも評価・解析の研究が進められている。

屋外暴露による塗膜表面の劣化状態はOMやSEMにより観察されている。写真2(a、b)には促進試験前後の塗膜の表面状態をSEMにより観察した例を示す。塗装直後の塗膜表面は薄い樹脂層(写真2a)で覆われ、極めて平滑な表面であるが、促進試験により、塗膜表面の薄い樹脂層は無くなり(写真2b)、その下にあった顔料が表面に現れている。この変化は通常の試験では光沢の変化として検出され、塗膜の化学変化の解析にはFTIR/ATR、XPSなどを適用する。

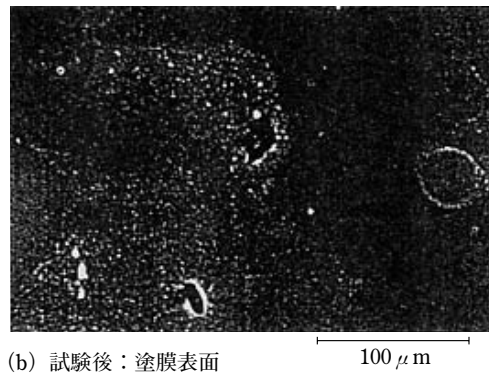
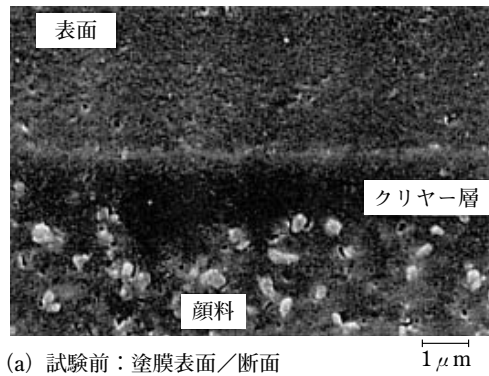
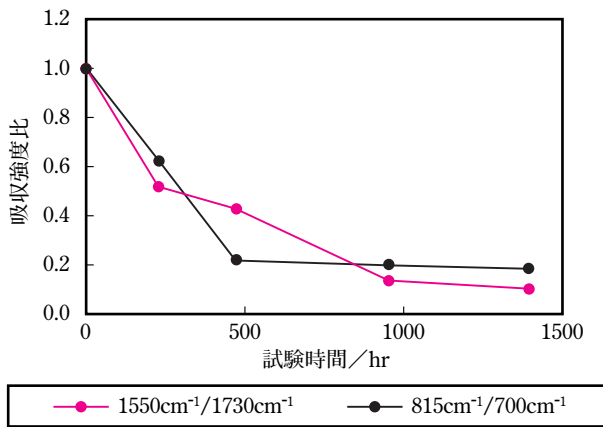


写真2 暴露試験での塗膜表面の変化

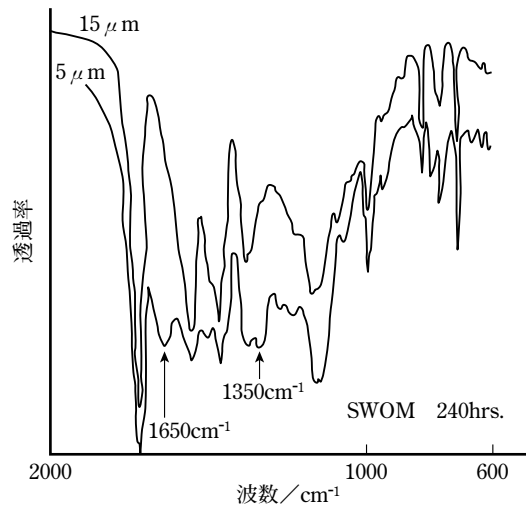
図3(a、b、c、d)にはアクリル/メラミン樹脂塗膜の促進耐候性試験(SWOM試験)塗膜を分析した結果を示した<sup>13)</sup>。塗膜の組成変化は、IR分析ではメラミン樹脂の特性吸収1550、815 $\text{cm}^{-1}$ 、アクリル樹脂については1730、700 $\text{cm}^{-1}$ を選び、その吸収強度比、熱分解GC法(Py-GC法)ではメラミン樹脂から生成するブタノール(n-BuOH)とアクリル樹脂に起因するスチレン(St)のピーク強度比を指標とした。

図3a)に示す塗膜の表面近傍のIRスペクトルより、試験時間とともにメラミン樹脂が減少し、図3b)に示したスペクトルより塗膜表面ではメラミン樹脂の減少が進行し、新たに1650、1350 $\text{cm}^{-1}$ に吸収が出現している。この変化より、塗膜中のメラミン樹脂はその大部分が加水分解により溶出、一部が自己縮合などにより残留していることがわかる。図3c、d)には試験塗膜(1400時間)を表面より順次研磨して得た塗膜粉を用いてIR法、Py-GC法により深さ方向分析を行った結果を示した。これらの結果より、試験開始から480時間の間に塗膜表面のメラミン樹脂量は急速に減少し、1400時間後ではメラミン樹脂の減少は表面から約10 $\mu$ の深さにまで達している。メラミン樹脂の基本的な反応を図4)に示したが、これらの反応は酸性触媒だけでなく、光によっても促進される<sup>14)</sup>。酸性条件下での塗膜の化学変化については酸性雨との関連で詳細な報告がなされている<sup>15)</sup>。

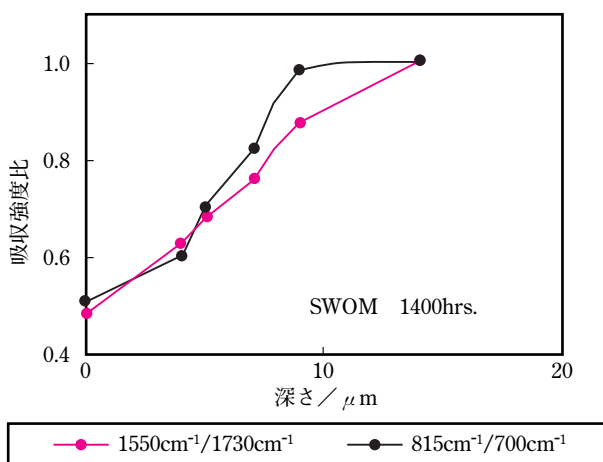
耐候性付与を目的として配合される紫外線吸収剤(UVA)、光安定剤(HALS)の塗膜中における分布解析は深さ方向分析の重要な対象である。これらの添加剤はターゲットとなる元素を含んでいない、配合量が数%以下と少ないなどの制約のため、測定は極めて困難な対象である。最近、マイクロトームを用いて塗膜を約2.5cm $\times$ 3cm、厚さ5 $\mu$ m毎に切り出し、IR、UV-Vis、あるいはHPLCにより深さ方向分析を行った結果が報告<sup>16、17)</sup>された。切り出



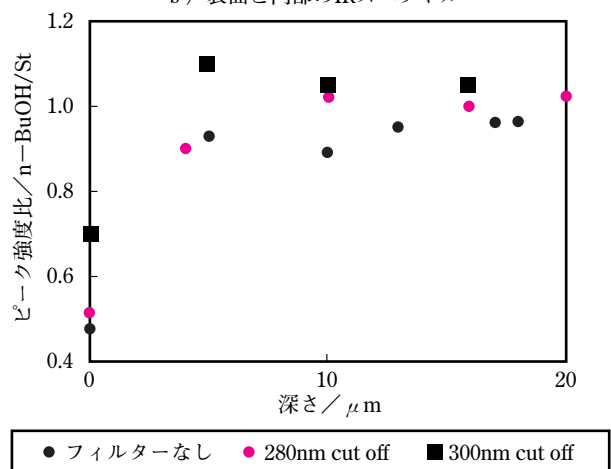
a) 表面の組成変化



b) 表面と内部のIRスペクトル



c) 深さ方向の組成変化 -IR法-



d) 深さ方向の組成変化 -Py-GC法-

図3 耐候性試験塗膜の深さ方向分析結果<sup>13)</sup>

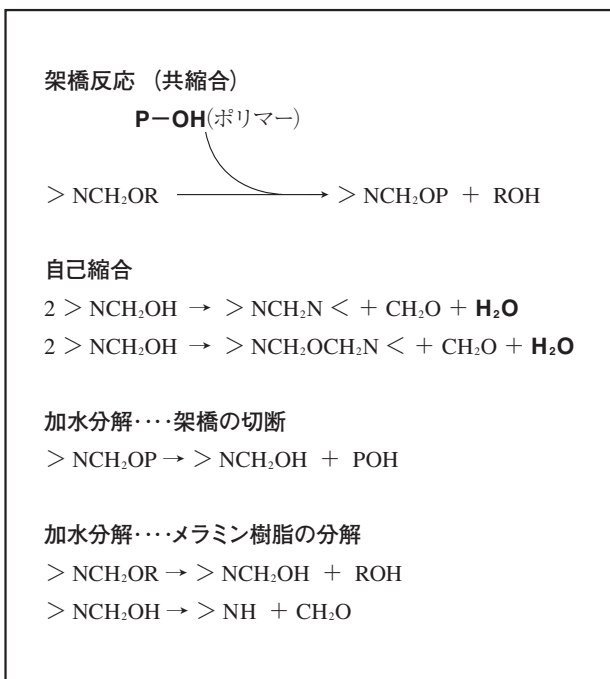


図4 メラミン樹脂の反応

した塗膜片はフッ素系溶媒に湿潤し光学測定 (IR、UV-Vis) ,あるいは塩化メチレン抽出しUV-Vis測定を行った。HALSについては過酸化物を用いて酸化し、生成したニトロオキシド ( $>NO\cdot$ ) を電子スピン共鳴 (ESR) により定量する方法<sup>17)</sup>が用いられた。

#### 4.3 塗膜の欠陥

代表的な塗膜欠陥として、ハジキ、ブツ、ワキ、ピンホールなどが挙げられる。これらの欠陥は塗装外観だけでなく、素材を保護するという目的をも損なう。塗膜欠陥の分析においては原因物質の特定だけでなく形態の特徴を明確にすることが重要であり、数多くの分析事例が報告されており<sup>18-20)</sup>、また成書もある<sup>21)</sup>。欠陥の形態については多くの例が紹介されているが<sup>22)</sup>、代表的な例を写真3に示す。

##### ・ハジキ (Cissing) 、凹み (Cratering)

ハジキ、凹みは塗膜欠陥の中でも最も多く見かけられる欠陥である。ハジキは塗料中、塗布塗料表面あるいは素材表面に付着した低い表面張力を有する汚染物質の存在によって発生する。

ハジキ部の断面を模式的に示すと図5のようになり、低い表面張力の汚染物質により塗膜の形成過程での流動性が局部的に変化した結果、塗膜の欠陥として残る。一般的には低表面張力の物

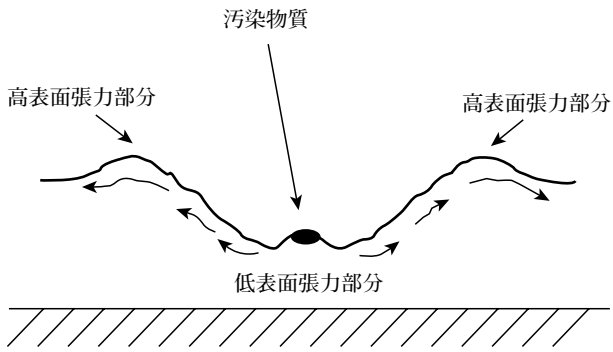


図5 ハジキの模式図

質としてシリコンやフッ素化合物が考えられ、塗料成分と比較して、その表面張力の違いが大きい物質によって汚染されるとハジキが発生する。

ハジキは極めて微小微量の分析対象であるため、試料に損傷を与えないOMでの詳細な観察の後、EPMAによる分析を行うことが多い。この方法によりハジキの形状と共にハジキの部分に存在する特徴的な元素を明らかにし、原因となった成分を推定する。図6には含フッ素系の物質によるハジキの分析例を示した。ハジキの中心に認められる微細な繊維状の物質が原因物質であると推定し、EPMAによる元素分析と顕微FTIRにより分析した例である。シリコンの場合にはSi元素が、フッ素化合物の場合にはF元素がハジキ部にどのように分布しているかによって、その原因を

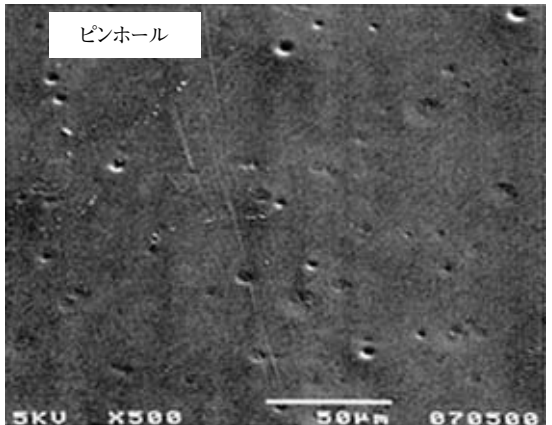
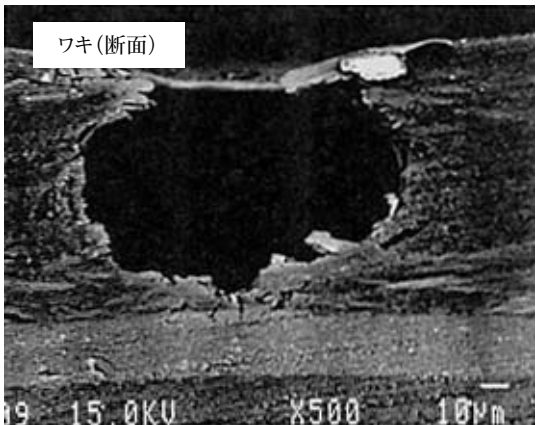
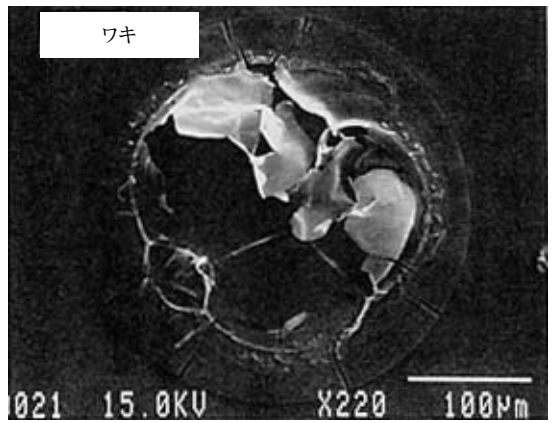
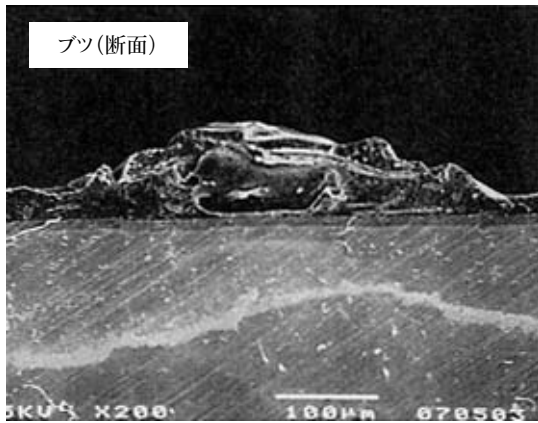
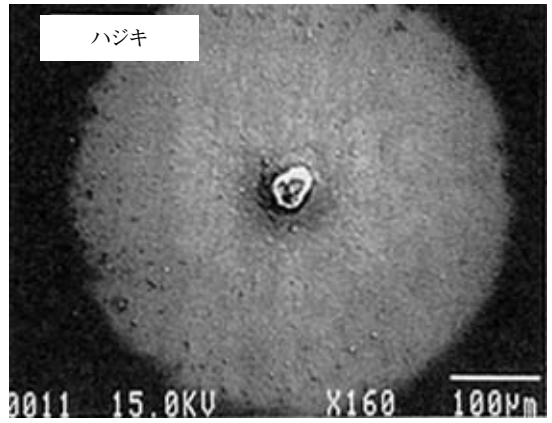
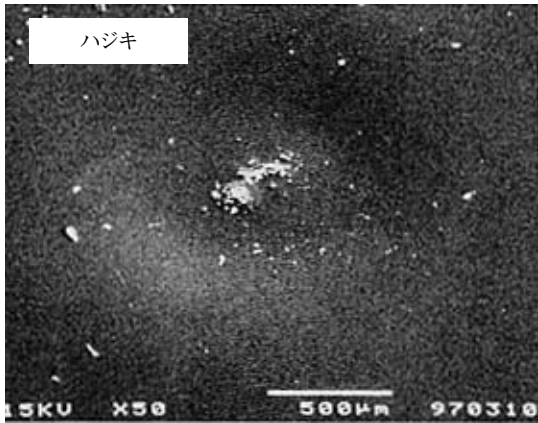
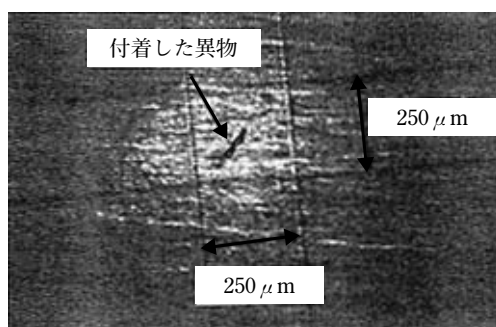


写真3 塗膜欠陥事例

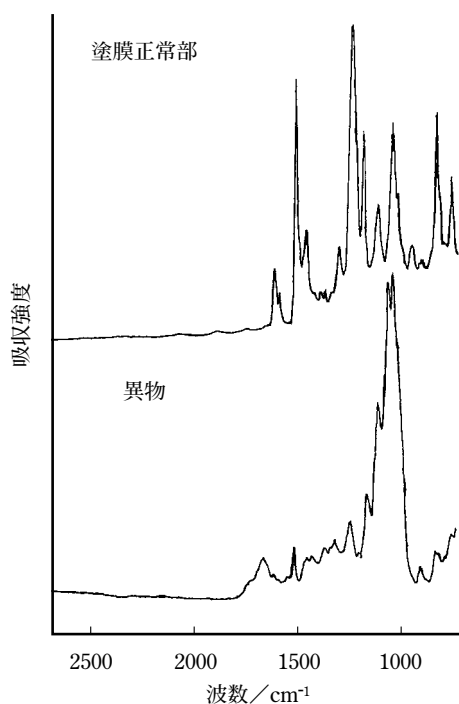
新技術



(a) 顕微鏡写真



(b) 顕微FTIR/ATR



(c) EPMA (元素分析)

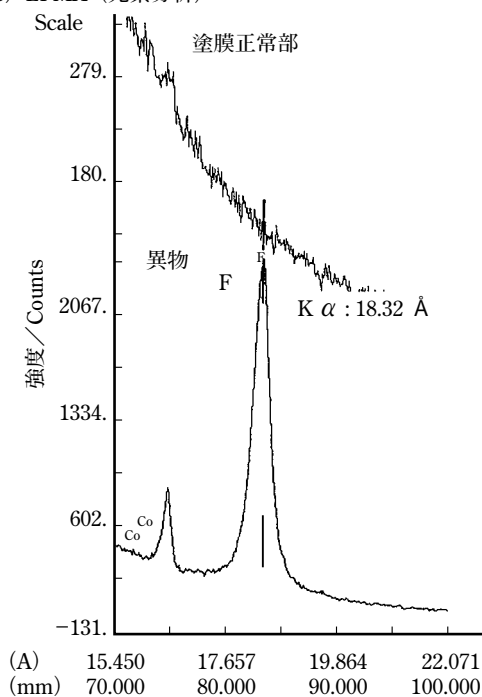


図6 塗膜附着物の分析

知ることができる。ゴミ、埃が低表面張力成分であったり、その成分を吸着していたらハジキの原因となることもある。

#### ・ブツ (Hump、Cluster)

ブツは高光沢仕上げを要求される塗装においては最も注意が払われる。ブツの発生は主に塗装後の塗膜形成過程で、ゴミ、埃などの異物が塗装された表面に付着して起こる。ブツの原因として、塗料の貯蔵中に生成する顔料凝集ブツや樹脂のゲル化物、混入した繊維クズなどの異物があり、その他に環境から持ち込まれる砂埃や下地調整における付着物、ダストクズ等の小片、そして乾燥炉内のヤニなど多くの物質がある。ブツの由来を明らかにするために適用される分析法は形状の観察とともにブツを構成している元素を分析できるEPMAが広く適用されている。

#### ・ワキ (Popping)、ピンホール (Pinhole)

この欠陥は目視観察によって容易に判別でき、欠陥そのものは揮発成分によるものであるが、原因には不明なことも多い。ワキ、ピンホールは塗装後、流動性を失う塗膜形成の後期に発生すると

考えられる。即ち、塗装初期には溶剤により十分な流動性を持つため、この欠陥が発生しても流動により修復されるが、流動性を失う後期では欠陥として残ると推定される。また、原因となる成分が揮発性成分であるため塗膜に残留せず、分析的な原因解明は観察した欠陥の形状からの推定となる。

ワキは塗膜形成過程で塗膜中に閉じこめられた溶剤や反応によって生成した揮発性の成分によって引き起こされる。最も典型的な例が水性塗料において認められるワキである。その他には、湿気硬化型ウレタン塗料やメラミン樹脂硬化系塗料の場合にみられる。

ピンホールは形状的にはワキの微小な形態であるが、プラスチックや電気防食鋼板など塗料素材中の微量の揮発成分が原因で起こる。プラスチック素材の場合、成形加工の際に取り込まれた空気が素材中でポイドを形成し、そのポイド中の空気が塗料を塗装されたとき、塗料中の溶剤によりあるいは乾燥時の熱により移動することによってワキあるいはピンホールの欠陥となって残る。ワキが塗膜表面まで達し、破泡した時は形状的にはハジキと見間違えられる場合がある。ハジキとの判別はその断面の形状による。

## 5. まとめ

塗料・塗装に関わる表面・局所分析について紹介した。これらの分析法を適用することにより、塗膜の形成過程で起こる溶剤の蒸発、焼付け硬化過程で起こる塗膜の性能に関わる種々の現象や欠陥およびハジキ、プツと呼ばれる微小な塗膜欠陥などの多くについて、その原因を明らかにすることができる。しかし、流動性や成分間、塗料／素材間の相互作用が変化する場合などについては、その原因の解明に至っていない現象もある。塗膜形成過程での複雑な現象解明には、分析的アプローチとレオロジカルなアプローチなどが必要である。

## 参考文献

- 1) 黒崎和夫：“表面・局所分析の実際”、講談社 1989年刊
- 2) 黒崎和夫、佐藤公隆：“局所分析”、講談社 1984年刊
- 3) 繁野雅次：'99色材解析講座（色材協会） p.48 (1999)
- 4) 福井洋一、立川光石、土屋和代、鈴木祥一郎：1998年色材研究発表会講演要旨集、p.53
- 5) 江崎泰男、村瀬 篤、長沢一彦：日本分析化学会第34年会講演要旨集、p.362 (1985)
- 6) a) 西岡利勝、西川：分析化学、38 T59 (1989)  
b) 西岡利勝：02-2高分子表面研究会（第10回研究発表会）資料：p.15 (2002)
- 7) 山本陽一郎、不二山東雄：塗料の研究、No.130 48(1998)
- 8) 5th International Symposium on Wertherability (5th ISW) , p.97 (2002)
- 9) 02-2高分子表面研究会（第10回研究発表会）資料、p.11,13 (2002)
- 10) 山本陽一郎：塗料の研究、No.118 12 (1990)
- 11) J.C.Ashley : J.Electron Spectr., 28 177 (1982)
- 12) T.Hirayama、 M.W.Urban : Prog.Org.Coat., 20 81 (1992)
- 13) 矢部政実、土居依男、平山直子、坪内健治郎：塗料の研究、No.120 8 (1991)
- 14) A. D. English、 H. J. Spinelli : J. Coatings Techn.,56 (711) 43(1984)
- 15) a) 森 完爾、舘 和幸、松村正隆：色材、71(10) 619 (1998)  
b) 森 完爾、舘 和幸、松村正隆、浅井幹雄：色材、71(11) 741 (1998)
- 16) K.Adamsons : J.Coat.Techn., 74 (924) 4 (2002)
- 17) J.L.Gerlock、 A.V.Kucherov、 and M.E.Nichols : J.Coat.Techn., 73 (918) 45 (2001)
- 18) T.J.Veneri、 J.A.Kramer : J. Coatings Techn.,66 (829) 23 (1994)
- 19) G.D.Cheever : J. Coatings Techn., 58 (742) 25 (1986)
- 20) D.J.Skrovanek : J. Coatings Techn., 61 (769) 31 (1989)
- 21) William C. Golton : “Analysis of Paints and Related Materials : Current Techniques for Solving Problems” , 1992 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS , Philadelphia, PA.
- 22) a) 田中丈之：塗装工学, 18(2) 62 (1983)  
b) 田中丈之：塗装工学, 18(3) 106 (1983)