

塗料からの揮発物質の 分析技術に関する研究

Study on Precise Analysis to Detect Volatiles
Emitted from Coating Materials



分析センター
第1部
波多野直子
Naoko
Hatano



分析センター
第1部
長瀬寿絵
Hisae
Nagase

Summary

Study was made to clarify emission behavior of volatiles emitted from coating materials during from application process to drying process. We examined their analysis by using two types of simple sampling devices, a passive type and an active type, in our experiment. Both types were found to be satisfactory to quantitatively collect the volatiles emitted into inside of a car body during and after paint application carried out in a practical spray booth. Meanwhile, GC/MS system with “double-shot pyrolyzer” equipped for special pretreatment was used to determine the emission behavior of the volatiles during the drying process. With this system, it was possible to quantitatively detect the multiple volatiles continuously while the temperature rose from 40°C to 140°C. Thus we succeeded to clarify the emission behavior of each volatile during the painting and the subsequent drying process.

要 旨

塗膜から揮発する物質の分析をするために塗装時や乾燥過程における揮発成分の捕集・分析技術を研究した。

実際の塗装ブース内で塗装されている車両内部における揮発成分の捕集に関して、簡易的なパッシブサンプラー型捕集装置およびアクティブサンプラー型捕集装置を検討し、両者とも適用可能であることを見出した。

また、塗料の乾燥過程における溶剤の揮発挙動の解析にはダブルショットパイロライザー装置付きGC/MS法を用いた。このダブルショットパイロライザー装置により、捕集した試料を昇温制御しながら加熱脱着して測定することができ、これにより40℃から140℃といった実際の熱硬化型塗料の昇温過程において揮発する溶剤量を連続的に測定し、更に溶剤種ごとの揮発挙動を解析することが可能となった。

1. 緒言

塗料には溶剤が使用されるが、塗膜が形成される過程で発生する揮発性有機化合物(VOC)は環境保護の面から削減が強く求められている。一方、塗料中の溶剤は塗料の流動性、塗装作業性、造膜過程の挙動、仕上り外観など塗料状態から膜形成まで重要な役割を果たしている。したがって、VOCの削減にはこれらの特性や性能を損なわない設計に注意が必要である。

一般的に、塗料用溶剤はガスクロマトグラフィー(GC)により塗料中の含有量として定性定量分析が行われている。また、揮発した溶剤成分は効率よく捕集することで分析が可能である。現在、一般住宅などでは室内大気捕集用カートリッジが使用され、建築用塗膜などではJIS法により定められたデシケータ法やチャンバー法によりホルムアルデヒド放散量やVOC放散速度の評価試験がなされている(写真1)。しかし、大半の溶剤が揮発するのは塗装時や塗膜乾燥時などの塗膜が形成する過程である。このような溶剤の揮発挙動を解析するには、多様な塗装環境から揮発する溶剤成分を効率的に捕集する必要がある。また、自動車用塗料など多くの工業用製品の塗料は焼付け工程が一般的であり、昇温過程の揮発成分を分析する必要がある。本研究では、塗装環境において揮発する溶剤成分の室内大気捕集用カートリッジによる捕集分析法と、塗膜の焼付け乾燥過程の昇温に伴う連続的な揮発成分の分析法について検討を行った。

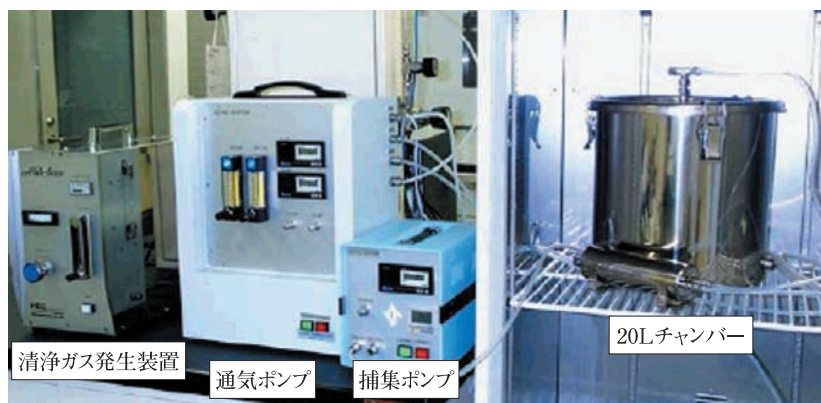


写真1 チャンバー捕集装置

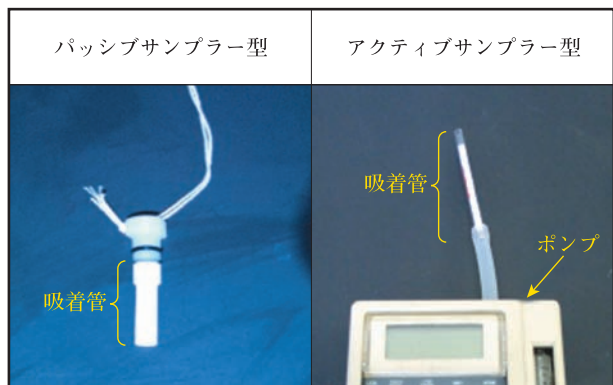


写真2 パッシブサンプラー型(スペルコ製)とアクティブサンプラー型(スペルコ製)の捕集装置

2. 実験

2.1 塗装環境中の揮発成分の分析法

2.1.1 塗装環境

塗装ブース内において自動車補修の塗装工程における密閉された車両内部の揮発成分の測定を検討した。

2.1.2 試料

使用した塗料はトルエン、キシレンおよびエチルベンゼンを含む従来タイプの溶剤型塗料Aとトルエン、キシレンおよびエチルベンゼンを含まない環境対応タイプの溶剤型塗料Bを用いた。

2.1.3 揮発成分の捕集方法

塗装工程で発生する揮発成分は吸着剤(Tenax TA)によって捕集した。吸着剤を使用した捕集装置は塗装環境中の有機溶剤が吸着剤に拡散することで捕集できるパッシブサンプラー型(スペルコ製)と、ポンプを使用して強制的に吸着剤に吸着させて捕集するアクティブサンプラー型(スペルコ製)について検討を行なった(写真2)。パッシブサンプラー型の捕集装置は車両内部の高さ50cmの地点に設置し、30分間捕集した。アクティブサンプラー型はポータブルポンプに取り付け、200ml/minの流速により10分間捕集した。

2.1.4 捕集成分の分析法

パッシブサンプラー型およびアクティブサンプラー型の捕集装置によって吸着された揮発成分の分析は加熱脱着装置(パーキンエルマー製 Turbo Matrix ATD)が取り付けられたガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)(パーキンエルマー製 Clarus500)を用いた。吸着剤に捕集された成分は加熱脱着装置により280℃で脱離させGC/MSにより、トルエン、キシレン、エチルベンゼンの検量線を使用して捕集量の定量を行った。

2.2 昇温に伴う乾燥硬化過程の揮発成分の分析法

2.2.1 試料

使用した塗料はアクリル-メラミン樹脂硬化系水性ベース塗料を用いた。

2.2.2 分析法

連続的な揮発成分の測定は加熱脱着装置(ダブルショットパイロライザー装置 フロンティアラボ製PY-2020)が取り付けられたGC/MS(Agilent製GC6890、MS5973)を用いて行った(写真3)。ダブルショットパイロライザー装置は任意の昇温制御が可能であり、昇温時の加熱により揮発した成分はカラム温度を250℃に設定したGC装置で液相をコー

ティングしていない金属不活性化チューブ（フロンティアラボ製UADTM-2.5N）から連続的に質量分析計（MS）により検出した。ダブルショットパイロライザー装置の昇温温度は自動車用の水性塗料の乾燥温度に近似した40℃から140℃までに設定し、連続的な揮発成分の挙動について分析を行った。

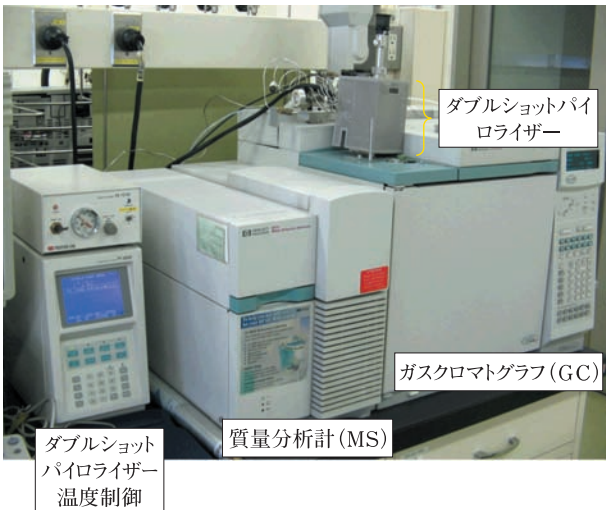


写真3 ダブルショットパイロライザー付きGC/MS装置

アクティブサンプラー型の捕集装置により、これらモデル環境での各溶剤濃度の測定を行った（図1、2）。捕集装置間の測定値には高い相関が認められ、パッシブサンプラー型の拡散による捕集速度が一定であることが示唆される。このパッシブサンプラー型の捕集装置を用いて塗装環境の揮発溶剤濃度測定を実施した。自動車塗装ブースにおいて従来型塗料Aと環境対応型塗料Bを塗装した時の車両内部のトルエン、エチルベンゼン、キシレンの捕集濃度を図3と図4に示した。従来型塗料Aを塗装したときの車両内部の各溶剤濃度が高く、塗装時に揮散するトルエンやキシレン等の溶剤が密閉されている車両内部に寄与していることが認められた。また、トルエン等の有機溶剤を使用していない環境対応型塗料Bにおいて微量のトルエンとキシレンが検出された。この理由として塗装前においてもトルエンとキシレンが検出されていることから塗装ブースの環境による影響あるいは内装の部品からの放散による影響と考えられる。

パッシブサンプラー型とアクティブサンプラー型捕集装置によって得られた捕集濃度は良く一致した測定値を示した。このことから、拡散を利用する簡便なパッシブサンプラー型の捕集装置により塗装時など制約された環境における揮発溶剤の濃度を測定することが可能となった。

3. 結果および考察

3.1 塗装環境中の揮発成分の分析

パッシブサンプラー型捕集装置を用いた揮発成分の測定は分子拡散を利用しており、トルエン、エチルベンゼンの捕集速度は40ml/min、36ml/minである（資料提供：シグマアルドリッチジャパン株式会社）。トルエンおよびエチルベンゼンの濃度が異なるモデル環境においてパッシブサンプラー型と

3.2 昇温に伴う乾燥硬化過程の揮発成分の分析

ダブルショットパイロライザー装置による試料の加熱によって揮発した溶剤は、GC装置の金属不活性化チューブから質量分析計に導入され、揮発成分を連続的に分析した。質量分析計の測定ではm/z40からm/z400のスキャンモードによるトータルイオンクロマトグラム（TIC）により、昇温時の全溶剤量の揮発挙動の測定が可能であった（図5）。さらにこの揮発した数種の溶剤の質量スペクトルにおいて図5に示す特徴的なイオン(m/z)について検出する選択的イオンモニタ

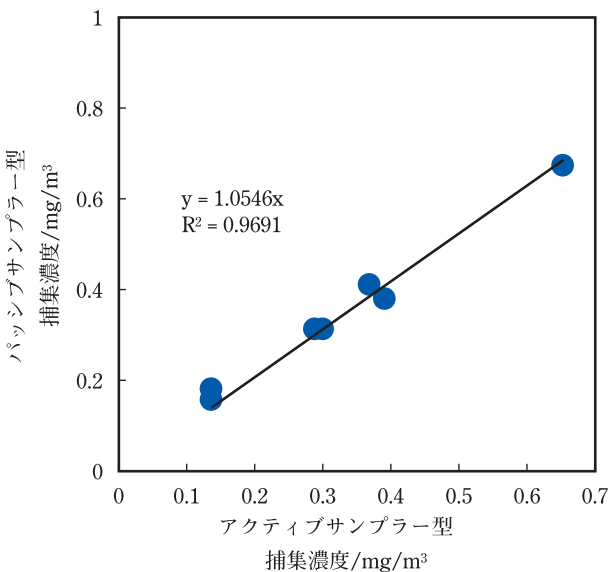


図1 トルエンのパッシブサンプラー型およびアクティブサンプラー型捕集濃度相関図

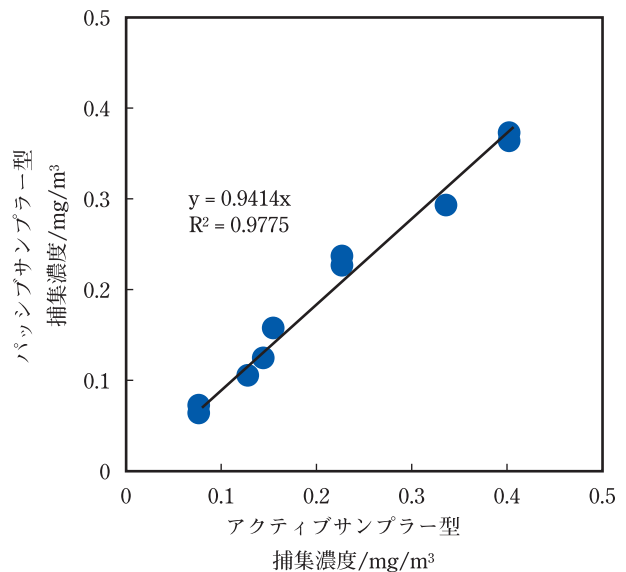


図2 エチルベンゼンのパッシブサンプラー型およびアクティブサンプラー型捕集濃度相関図

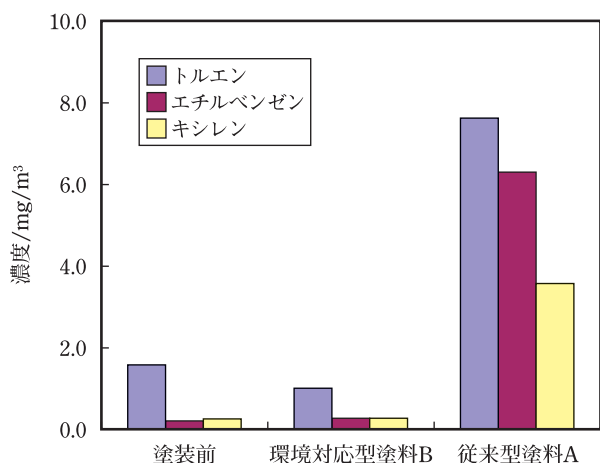


図3 パッシブサンプラー型捕集による車両内部の捕集濃度

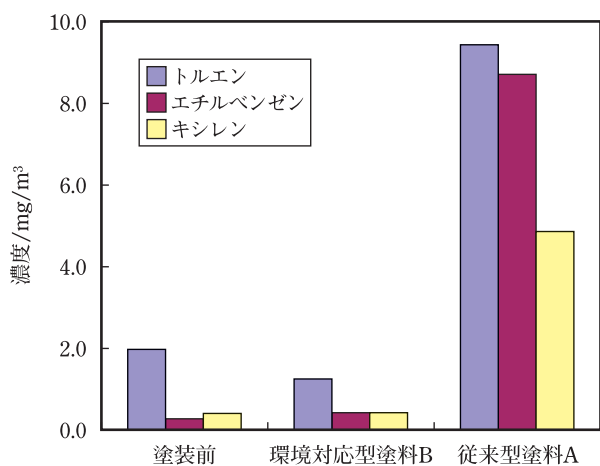


図4 アクティブサンプラー型捕集による車両内部の捕集濃度

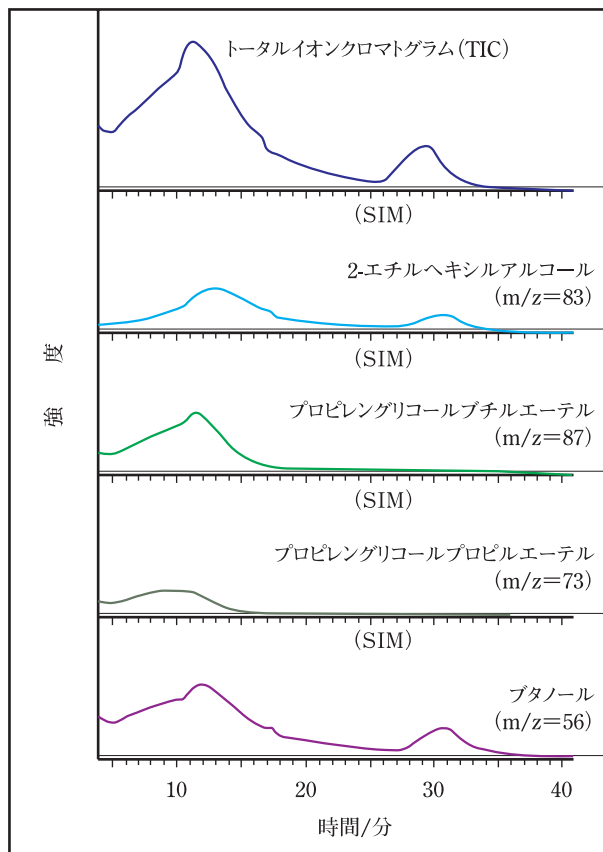
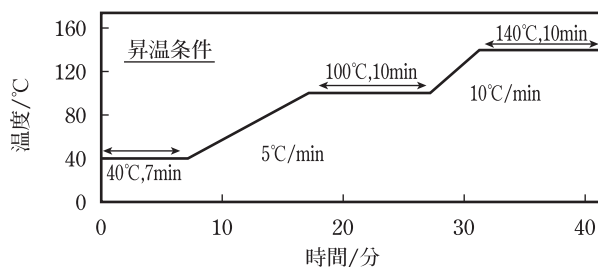


図5 自動車用水性塗料における昇温過程での溶剤の揮発挙動

リング (SIM) することにより、ブタノール、2-エチルヘキシルアルコール、プロピレングリコールブチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテルの個別の揮発挙動の測定が可能であった。

図5のクロマトグラムから各溶剤の挙動を比較すると、水性塗料に含有するメラミンの変性アルコール種であるブタノールや2-エチルヘキシルアルコールは、他の溶剤よりも検出時間が遅く昇温温度の高い段階で揮発し、塗膜乾燥過程の後半まで存在することがわかった。

ダブルショットパイロライザー装置が取り付けられたGC/MS分析により、塗膜が形成される焼付け工程の昇温時の有機溶剤の揮発挙動を解析する分析法を確立した。

4. まとめ

パッシブサンプラー型およびアクティブサンプラー型の捕集装置により、多様な塗装環境で揮発する成分を効率的に捕集し、塗装時の溶剤の揮発挙動を分析する技術を確立した。また、焼付け乾燥過程の塗膜形成時の揮発成分は、ダブルショットパイロライザー装置が取り付けられたGC/MSにより分析が可能となり、昇温過程における溶剤の揮発挙動の解析法を確立した。

今後、環境保護や人体への影響の観点からVOCの削減や監視が強く望まれる中で、塗装現場における放散量の分析法や塗膜の乾燥硬化過程の溶剤揮発挙動のモデル的な精密分析が重要になると考える。