

誘導体化技術による官能基の定量化と分布分析

Analysis on Quantification and Distribution of Functional Groups by Derivatization Techniques



分析センター
第1部
野村英治
Eiji
Nomura

Summary

We applied derivatization techniques to functional groups by using reaction reagents containing highly sensitive elements to EPMA (Electron Probe Microanalyzer) and XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) in order to analyze un-reacted residual functional groups quantitatively. As well known, the residual functional groups in coating films are deeply related to performance and those on the surface can give great influence on adhesion property. The following were obtained results.

① The un-reacted carboxylic groups in polyester-type powder coatings, varying with baking temperature, were quantitatively analyzed by derivatization with 2,2,2-tribromoethanol (TBE). From concentration of bromine atoms, we could accurately evaluate hardening of the coatings. It is clarified that water resistance is strongly depended on the amount of the un-reacted carboxylic groups.

② Hydroxyl groups in automotive primer were derivatized with trifluoro-acetic anhydride (TFAA). By analyzing concentration of the fluorine atoms, we proved incontestable decrease in hydroxyl groups on the coating surface when baked in NO_x (nitrogen oxide) atmosphere. It is presumed that the decrease in hydroxyl groups is one of the reasons to induce poor adhesion on the coating surface.

要 旨

塗膜性能に影響を及ぼす未反応の残存官能基や、付着性に関与する塗膜表面の官能基の定量化を行うため、電子プローブマイクロアナライザー (Electron Probe Microanalyzer: EPMA)、X線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) により、高感度に検出できる標識元素を含んだ反応試薬を用いて官能基を誘導体化し、測定することによって、以下の結果を得た。

① 焼付温度を変えたポリエステル系粉体塗膜中のカルボキシル基をトリブロモエタノール (2,2,2-tribromoethanol: TBE) で誘導体化し、定量した。誘導体化した臭素元素濃度から、硬化性の違いを評価することができ、粉体塗膜の耐水性不良の要因が未反応のカルボキシル基の量にあることが判明した。

② 自動車用中塗塗膜表面の水酸基を無水トリフルオロ酢酸 (trifluoro acetic anhydride: TFAA) で誘導体化し、定量した。誘導体化されたフッ素元素濃度から、NO_x雰囲気焼付を行った場合、塗膜表面の水酸基が減少することが分かった。この水酸基の減少が付着性低下の一因であることが分かった。

1. 緒 言

高機能性の塗料の開発に当たっては、塗装された塗膜がどのような構造になっているのかを知ることが必要である。耐候性に影響のある硬化性（官能基の反応性）の分布や、濡れ性や付着性を支配する塗膜表面の官能基の分布、および塗膜表面、内部の組成分布を解析することは重要である。これらの測定には通常、多くの化学構造の情報が得られる赤外分光法による組成や官能基の解析が一般的であるが、この方法では数%以下の成分を捉えることが難しく、また表面のミクロンオーダーの局所部位や、反対に数ミリ範囲の広い面情報を得ることは難しい。それに対して、EPMAはミクロンオーダーの面分解能を有し、かつ検出感度が非常に高い。また、XPSは深さがナノオーダー以下の極表面層の測定が可能である。しかし、これらの装置は主に元素情報に限定されるために、詳細な官能基の情報を得ることができない。そこで、EPMAやXPSにより高感度に検出できる標識元素をもつ反応試薬で誘導体化^{1)~3)}をした後、この元素を測定することでEPMA、XPSの特徴を生かして高感度で高分解能な官能基の定量、分布の解析を可能とした。本報告では誘導体化技術を適用し、塗膜性能に重要な硬化性、付着性について以下の

- ①ポリエステル系粉体塗膜の硬化性
- ②自動車用中塗塗膜の焼付時の表面組成と付着性に関する検討を行ったので報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

2.1.1 ポリエステル系粉体塗膜

2.1.1.1 ポリエステル系粉体塗膜の作製

基体樹脂のカルボキシル基含有ポリエステル、硬化剤としてのβ-ヒドロキシアリルアミド、表面調整剤を配合した粉体塗料を用いた。この塗料の硬化時の反応を図1に示す。試験塗板は、膜厚を70μmとする静電粉体塗装をし、電気乾燥炉で焼付時間を30分、焼付温度を160℃、180℃、200℃とそれぞれ変えて作製した。

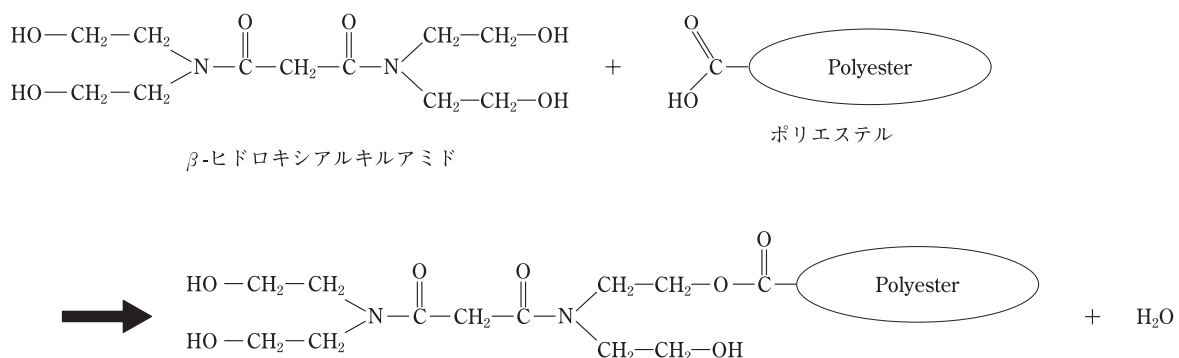


図1 ポリエステル系粉体塗料の硬化反応式

2.1.1.2 トリブロモエタノールによるカルボキシル基の誘導体化方法¹⁾

誘導体化試薬としてトリブロモエタノール (TBE: Aldrich製)、反応触媒としてピリジン(特級: 関東化学工業株式会社製)、脱水剤としてジシクロヘキシルカルボジイミド (dicyclohexylcarbodiimide, DCC: 関東化学工業株式会社製)を用いた。

70 mlバイアル瓶にTBEを70 mg、ピリジンを70 μl、DCCを50 mg加えて、その中に塗板を入れた10 mlバイアル瓶を入れ密栓し反応させた。反応装置の模式図を図2に示す。110℃で2時間反応を行った後、未反応の試薬を除去するために容器を開放したまま110℃で20時間の減圧乾燥を行った。誘導体化の反応式を図3に示す。

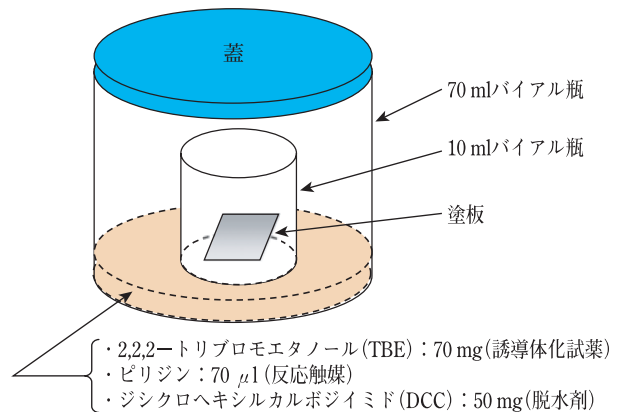


図2 カルボキシル基の誘導体化の反応装置の模式図

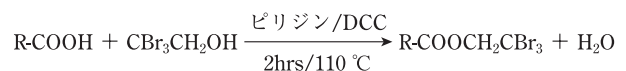


図3 トリブロモエタノールによるカルボキシル基の誘導体化反応式

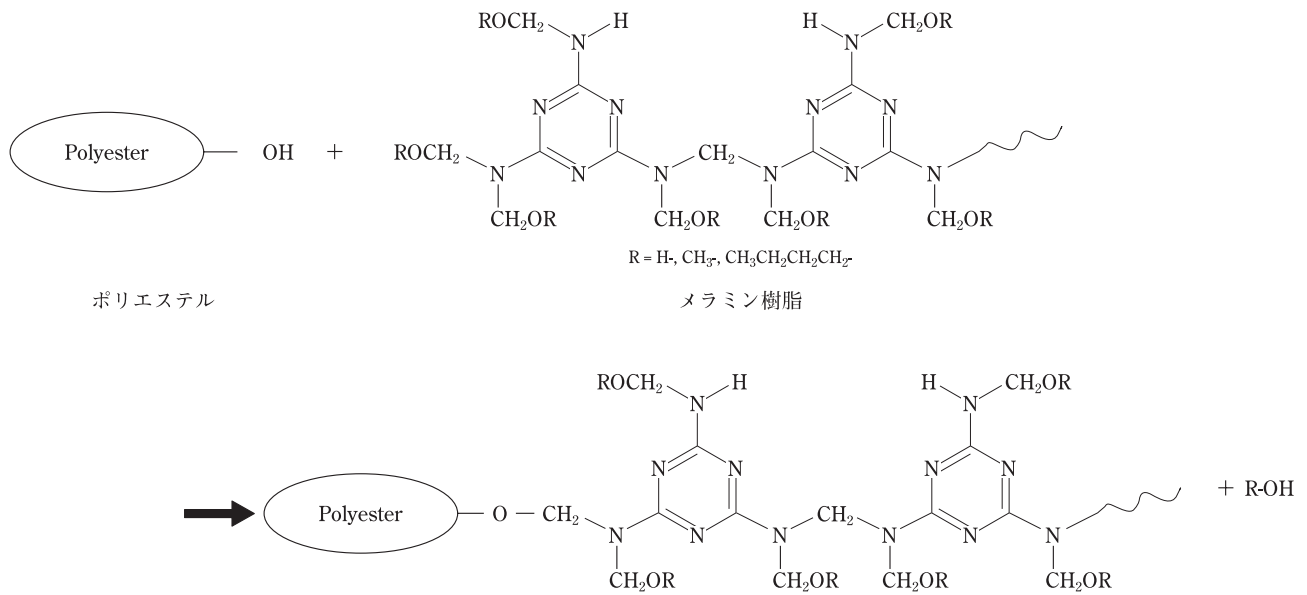


図4 自動車用中塗塗料の硬化反応式

2.1.1.3 誘導体化方法確認用塗板の作製

誘導体化方法の確認用塗板として、基体樹脂にカルボキシル基含有ポリエステル、硬化剤にエポキシ樹脂のみのクリヤー塗料を作製した。アプリケーションでプリキ板上に塗布し、膜厚を約50 μm とした。塗布した塗板は電気乾燥炉で焼付時間を30分、焼付温度を120 $^{\circ}\text{C}$ 、140 $^{\circ}\text{C}$ 、160 $^{\circ}\text{C}$ とそれぞれ変えて試験塗板を作製した。

2.1.2 自動車用中塗塗膜

2.1.2.1 自動車用中塗塗膜の作製

基体樹脂の水酸基含有ポリエステル、架橋剤としてのメラミン樹脂、顔料としてのチタン白、カーボン配合した自動車用中塗塗料を用いた。この塗料の硬化時の反応を図4に示す。銅板に電着塗装した塗板に中塗塗料をエアスプレーで塗装し、大気雰囲気とNO_xガス濃度を30 ppmにした2種類の電気乾燥炉でそれぞれ焼付時間を30分、焼付温度を140 $^{\circ}\text{C}$ 、160 $^{\circ}\text{C}$ とし、塗板を作製した。中塗塗膜の膜厚は35 μm とした。作製した中塗塗板は表面分析用に用いた。基盤目付着力試験用には、上記で作製した中塗塗板に自動車用ベースコート、酸/エポキシ樹脂硬化系トップコートクリ

ヤーをエアスプレーで複層塗装し、焼付時間を30分、焼付温度を140 $^{\circ}\text{C}$ として塗板を作製した。ベースコート、トップコートクリヤーの膜厚はそれぞれ15 μm 、40 μm とした。

2.1.2.2 無水トリフルオロ酢酸による水酸基の誘導体化方法²⁾

誘導体化試薬として、無水トリフルオロ酢酸 (TFAA : ACROS ORGANICS社製) を用いた。

図2と同様の装置を用いて、TFAAをスポイドで15滴入れ、塗板が入った瓶を入れた後に密栓した。室温で60分間反応させ、反応後は栓を開放して、室温で1時間の減圧乾燥を行った。誘導体化の反応式を図5に示す。

2.1.2.3 誘導体化方法確認用塗板の作製

誘導体化方法の確認用塗板として、基体樹脂に水酸基含有ポリエステル、メラミン樹脂のみのクリヤー塗料を作製した。アプリケーションで電着塗板に塗布し、膜厚を40 μm とした。塗布した塗板は電気乾燥炉で焼付時間を30分、焼付温度を120 $^{\circ}\text{C}$ 、140 $^{\circ}\text{C}$ 、160 $^{\circ}\text{C}$ とそれぞれ変えて試験塗板を作製した。

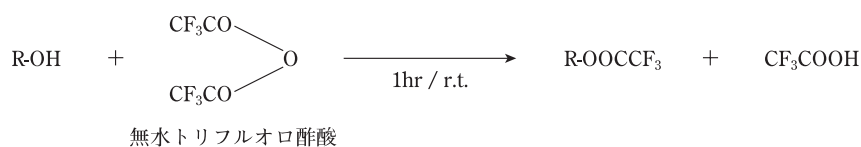


図5 無水トリフルオロ酢酸による水酸基の誘導体化反応式

2.2 分析法

2.2.1 電子プローブマイクロアナライザー(EPMA)による分析

2.2.1.1 電子プローブマイクロアナライザー (EPMA)

EPMA装置は日本電子株式会社製JXA-8100を用いた。外観を図6に示す。



図6 日本電子株式会社製 JXA-8100の外観

EPMAは細く絞った電子線を試料に照射して、そこから発生する特性X線を分光して、その波長から元素を同定し、強度(エネルギー)から濃度を測定する装置である。特性X線と同時に放出される二次電子線から試料表面の形態像が得られる。原理を図7に示す。ホウ素(B)からウラン(U)までの元素の分析が可能である。電子線を細く絞っているので空間分解能は約 $1\mu\text{m}$ と高く、また電子線を走査することで面分布情報も有する。よって微小領域の分析と数mm範囲の元素分布の情報を得ることが可能である。

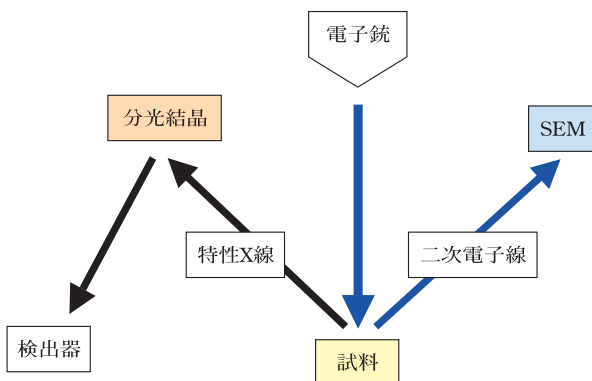


図7 EPMA(波長分散型)の原理

測定条件としては加速電圧を15kV、照射電流を40nA、電子線のプローブ径を $1\mu\text{m}$ とした。

EPMA装置で測定するために試料を導電処理した。装置は日本電子株式会社製JEE-400を用いて、塗板および標

準試料の臭化カリウム(日本分光株式会社製)に膜厚20~30nmのカーボン蒸着膜を施した。

2.2.1.2 定量分析法

EPMAの定量分析で未知試料の元素の重量濃度を求めるには、未知試料に含まれている元素の特性X線強度と、同一の元素を含み化学組成が既知の標準試料の特性X線強度を測定する。その相対強度(強度比)と重量濃度は以下の関係にある。

$$K_x = \frac{I^{\text{unknown}}}{I^{\text{standard}}} \approx \frac{C^{\text{unknown}}}{C^{\text{standard}}} \quad (1)$$

ここで K_x は元素Xの相対強度、 I^{unknown} は未知試料に含まれる元素Xの特性X線強度、 I^{standard} は既知の標準試料に含まれる元素Xの特性X線強度、 C^{unknown} は未知試料に含まれる元素Xの重量濃度、 C^{standard} は既知の標準試料に含まれる元素Xの重量濃度である。相対強度と重量濃度は比例関係にあるが、実際には未知試料と標準試料は化学組成の違いや他の物理現象を受けるため、補正が必要であり、次式のように表される。

$$\frac{C^{\text{unknown}}}{C^{\text{standard}}} = G \times \frac{I^{\text{unknown}}}{I^{\text{standard}}} \quad (2)$$

ここでGは補正係数であり、補正計算としてはZAF補正が一般的に利用されている。

ZAF補正は3種類の補正を組合わせたもので、原子番号補正(Z: atomic number correction)、吸収補正(A: absorption correction)、蛍光補正(F: fluorescence correction)の個々に補正係数を算出する。この補正計算から、未知試料に含まれる元素Xの重量濃度 C^{unknown} は次式で求められる。

$$\begin{aligned} C^{\text{unknown}} &= G \times C^{\text{standard}} \times K_x \\ &= G_z \times G_A \times G_F \times C^{\text{standard}} \times K_x \end{aligned} \quad (3)$$

ここで G_z は原子番号補正係数、 G_A は吸収補正係数、 G_F は蛍光補正係数である。

TBEによる誘導体化試薬の標識試料として臭化カリウム(KBr)を用い、検出X線はBr元素の $L\alpha$ 線とした。

2.2.2 X線光電子分光法(XPS)による分析

XPS装置はKratos製AXIS-HSiを用いた。外観を図8に示す。



図8 Kratos製AXIS-HSiの外観

XPSは高真空中で試料表面に特定エネルギーの軟X線を照射し、試料から放出された光電子の結合エネルギーから元素の種類や比率を測定できる装置である。原理を図9に示す。検出可能な元素はリチウム(Li)からウラン(U)であり、試料表面から数nmの深さ領域の分析が可能である。また、化学結合状態が異なると結合エネルギーが僅かに変化するため、その情報から有機物の官能基分析(C-O、C=O結合の定量)ができる特色を有する。

測定条件は、X線源はAl-K α 線、12 kV-15 mAで出力し、測定室内の真空度は 6.7×10^{-5} Paとした。

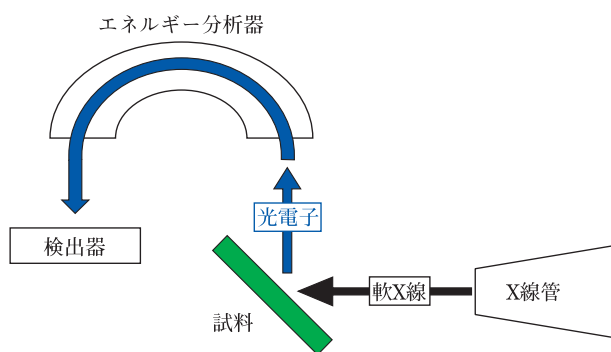


図9 XPSの原理

3. 結果及び考察

3.1 ポリエステル系粉体塗膜

3.1.1 ポリエステル系粉体塗膜の硬化性

ポリエステル系粉体塗料は、優れた塗膜性能から道路関連資材や門扉、フェンスなどの屋外向け用途に広く使用されている。したがって、耐候性、耐水性等は重要な塗膜機能であり、塗膜の硬化性が不十分である場合、十分な機能を得ることができない。硬化性は通常、ゲル分率で評価するが、多官能の架橋剤で架橋した場合、硬化性の違いはゲル分率

の差には現れにくい。また、塗膜中の未反応の官能基が塗膜性能に影響を及ぼす可能性がある。そこで硬化性の違いを調べるために、誘導体化技術を適用して、未反応のカルボキシル基の残存量を定量した。

3.1.2 カルボキシル基の誘導体化方法の確認

カルボキシル基を誘導体化する方法として、酸-塩基反応とアルコール-エステル反応を利用する2つの方法があり、前者は硝酸銀水溶液³⁾、後者はTBE¹⁾が用いられる。今回は後者の方法で誘導体化が可能か、確認検討を行った。2.1.1.3に記載したポリエステル/エポキシ樹脂のクリアー塗膜のTBEによる誘導体化後のBr元素濃度の変動量のEPMAでの測定結果を図10に示す。塗膜の焼付温度の上昇に対するBr元素濃度が減少していることから、塗膜中のカルボキシル基とエポキシ基の架橋反応が進行していることが分かった。この結果から誘導体化が進行することが確認できた。

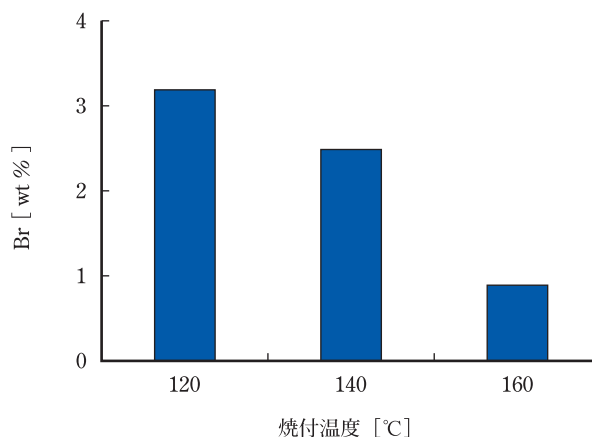


図10 TBEで誘導体化したクリアー塗膜の焼付温度に対するBr元素の重量濃度

3.1.3 ポリエステル系粉体塗膜表面のカルボキシル基の誘導体化

確認検討のクリアー塗料に対するTBEによる誘導体化方法で良好な結果を得ることができたので、実際のポリエステル系粉体塗料に適用した。

TBEによるポリエステル系粉体塗膜表面の誘導体化後のBr元素濃度の変動量とゲル分率と耐水性試験の結果を図11に、その時のBr元素分布の結果を図12に示す。塗膜の焼付温度が高くなるにつれて、Br元素濃度が塗膜中で均一に減少することが確認できた。これはポリエステルのカルボキシル基と β -ヒドロキシアリルアミドの水酸基の架橋反応が進行し、カルボキシル基が減少しているためである。この結果から、ゲル分率の差が約0.5%と小さい値であっても耐水性に違いがある試料について、誘導体化方法を用いることにより、未反応の官能基を精度よく定量でき、硬化性の差を評価できることが分かった。

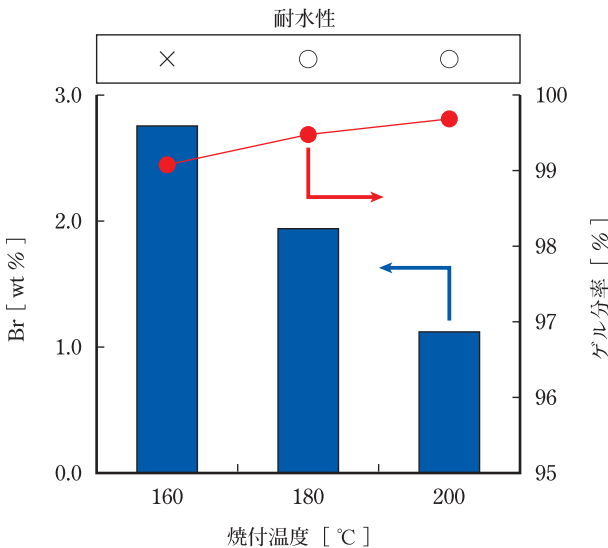
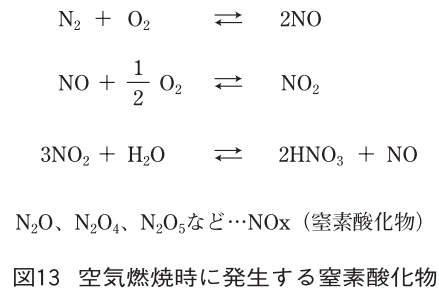


図11 TBEで誘導体化したポリエステル系粉体塗膜の焼付温度に対するBr元素の重量濃度、ゲル分率*1)、耐水性*2)

- * 1) ゲル分率
ポリプロピレン板に塗装した塗膜を剥がし、アセトン/メタノール=1/1組成の還流させた溶液中で6時間浸漬した後の重量残存率
- * 2) 耐水性試験
①沸騰水2時間浸漬後の白化、ツヤビケの目視確認
②50℃、相対湿度98%の耐湿試験機に240時間静置後、
基盤目付着力試験 (2mm間隔100マス (JIS K5600-5-6)) を実施し、評価



通常の電気乾燥炉 (大気雰囲気) と、NO_xガスの濃度を30ppmで流入した電気乾燥炉 (NO_x雰囲気) を用い、それぞれ焼付を行った自動車用中塗塗膜の基盤目付着力試験の結果を表1に示す。NO_x雰囲気では、140℃焼付塗膜でも付着不良であることが確認された。これは塗膜表面に付着阻害物質が付着し、弱境界層を形成したため、あるいは塗膜表面の水酸基が減少したための中塗/ベースコートで界面剥離したと考えられる。そこで中塗焼付後に塗膜表面に存在する未反応の水酸基の定量化を行った。

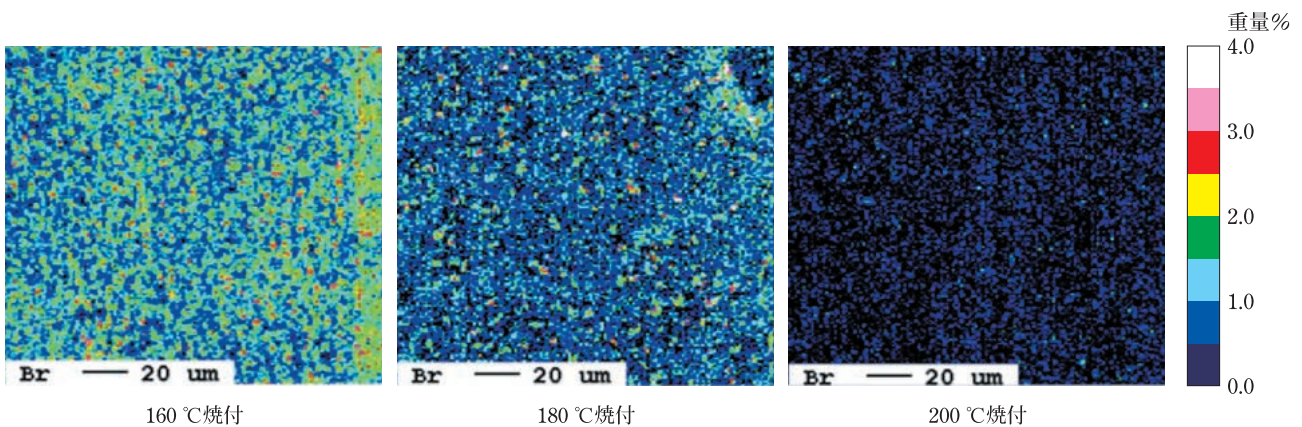


図12 TBEで誘導体化したポリエステル系粉体塗膜表面の焼付温度に対するBr元素分布

3.2 自動車用中塗塗膜

3.2.1 自動車用中塗塗膜の表面組成と付着性

自動車の塗装ラインの乾燥炉には空気を燃焼してその燃焼ガスを直接送り込む直接炉と、空気を燃焼したガスを熱交換ユニットを用いて、温めた空気を送り込む間接炉がある。直接炉の場合は空気を燃焼することで生じる窒素酸化物 (以後、NO_x) (図13) が炉内雰囲気中に含まれる。このNO_xは、塗膜表面に付着して表面組成を変化させ、付着不良等のトラブルを引き起こす可能性があり、十分な塗料設計のための危険予知が必要である。

表1 焼付条件に対する付着力試験の結果

焼付温度 [°C]	炉内雰囲気	基盤目試験*)
140	大気	○
160	大気	○
140	NO _x	×: 中塗/ベース界面剥離
160	NO _x	×: 中塗/ベース界面剥離

*) 基盤目試験: 2mm間隔100マス (JIS K5600-5-6)

3.2.2 水酸基の誘導体化方法の確認

水酸基の誘導体化が可能か、2.1.2.3に記載したポリエステル/メラミン樹脂のクリアー塗膜で検討を行った。TFAAによる140℃焼付のクリアー塗膜の誘導体化前と誘導体化後をXPSにより測定したC_{1s}のスペクトルを図14に示す。誘導体化前には検出されなかったCF₃に由来する293.5 eVにおける結合エネルギーのピークが誘導体化後に検出されたことから、水酸基の誘導体化が進行することを確認できた。このピーク強度から水酸基の定量を行った。

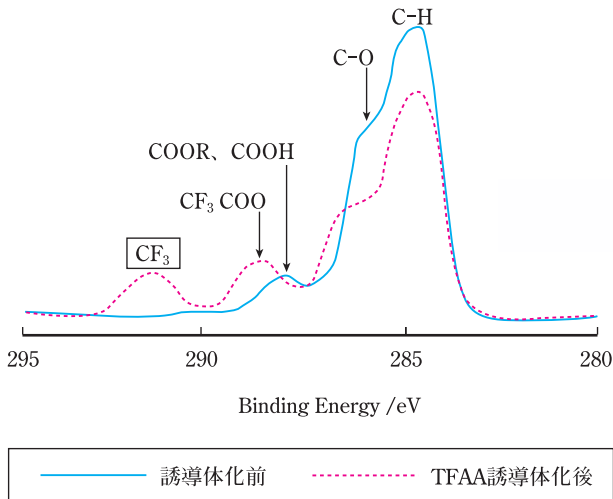


図14 自動車用中塗塗膜のTFAA誘導体化前後のC_{1s}スペクトル

3.2.3 自動車用中塗塗膜表面における水酸基の誘導体化

焼付条件を変えた中塗塗膜のTFAAによる誘導体化後のF元素濃度の変動量をXPSで測定した結果を図15に示す。大気雰囲気での140℃と160℃焼付塗膜ではF元素濃度に殆ど変化は認められなかった。一方、NO_x雰囲気ではF元素濃度が減少していることから、塗膜表面の水酸基が減少していることが分かった。水酸基が減少した原因は、NO_xが酸触媒として作用し、メラミン樹脂と水酸基の硬化を促進させたためと考えられる。このことにより、中塗/ベースコートの付着力が低下して剥離したと推定する。

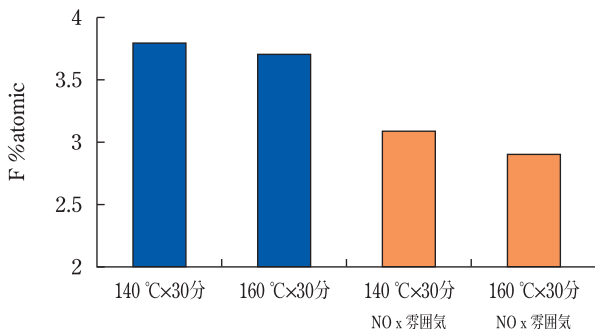


図15 TFAA誘導体化した自動車用中塗塗膜の焼付条件に対するF元素濃度

以上のことから、水酸基をTFAAで誘導体化することで、塗膜表面の水酸基を定量化でき、水酸基の量が付着性へ寄与することが判明した。

4. 結論

塗膜中の官能基の誘導体化技術によって、ポリエステル系粉体塗膜の硬化性や、自動車用中塗塗膜のNO_x雰囲気焼付での塗膜表面における組成分布の解析に活用できることが確認できた。これらの誘導体化技術は塗料開発やトラブルの未然防止に大いに役立つ技術であると考えられる。

参考文献

- 1) 村瀬 篤、光岡拓哉、杉浦元保、荒川年美：分析化学、**46**[1]、37-43 (1997)
- 2) 山本陽一郎、坪内健治郎：塗料の研究、**126**、10-14 (1996)
- 3) 土居依男：塗料の研究、**115**、15-19 (1988)