

# 塗料用樹脂の分子量測定技術に関する研究

Study on Molecular Weight Distribution Measurement for Paint Ingredients



分析センター  
第1部  
桑原和弘  
Kazuhiro  
Kuwabara



分析センター  
第2部  
野田和明  
Kazuaki  
Noda

## Summary

Size-Exclusion Chromatography (SEC) is a useful instrument to analyze molecular-weight distribution of binder resins and additives contained in coating materials. Along with increasing variety of coating ingredients due to, for example, recent intensive development of waterborne paints, however, materials, whose molecular weight distribution cannot be determined with the conventional SEC method, have also been increasing. In this work, we aimed to develop a series of new SEC techniques to measure the following samples: (1) samples, such as alkyl silicate, having little difference in refractive index with that of the conventional SEC's eluent; (2) samples, such as polyethylene terephthalate (PET) and polybutylene terephthalate (PBT), having poor solubility into organic solvents; (3) samples, such as resins for cathodic electrodeposition coatings, may cause ionic adsorption with packed-gels in the SEC column; (4) water-soluble resin samples in case water is more suitable as eluent than organic solvents; (5) samples with ultra-high molecular weight. Through our intensive works all the above stated samples have turned to be successfully measured with satisfactory accuracy.

## 要 旨

SEC (サイズ排除クロマトグラフィー)は、塗料に含まれる樹脂あるいは添加剤の分子量分布を解析する有効な手法である。しかしながら、近年の水溶性等の塗料の高性能化による塗料成分の多様化に伴い、従来のSECの手法では分析が困難な試料が増えてきた。したがって本研究では、(1)通常の溶離液と屈折率差が小さいために検出が困難な試料(アルキルシリケート)、(2)一般の溶離液に不溶の試料(ポリエチレンテレフタレートおよびポリブチレンテレフタレート)、(3)SECカラム中の充填剤ゲルとイオンの吸着をする試料(カチオン電着用樹脂)、(4)有機溶媒よりも水を溶離液とした測定が望ましい水溶性樹脂、(5)通常用SECカラムの分析限界以上の分子量を有する超高分子量の樹脂、に対して測定手法の高度化を行い、従来法では分析困難であった試料に対しても精度良い測定が可能となった。

## 1. 緒言

SEC (サイズ排除クロマトグラフィー) は、分子の大きさ (分子量に依存する) により充填剤ゲルの細孔中へ分子が浸透する程度が異なることを利用して試料を分離する方法である<sup>1),2)</sup>。すなわち、分子の大きさが細孔のサイズより小さいもの (分子量が小さいもの) は細孔内部まで浸透して充填剤ゲル内の移動速度が遅くなり、分子の大きさが細孔のサイズより大きいもの (分子量が大きいもの) は細孔内部に浸透することなく充填剤ゲル内の移動速度が速くなる。そして、分離してきたものを示差屈折計 (RI) などの検出器で検出することによりクロマトグラムが得られる。ポリスチレンなどの分子量が既知の標準物質と比較することにより、平均分子量および平均分子量分布を求めることができる。また共重合体では、示差屈折計とUV検出器を備えた二重検出SECで、分子量による組成分布を調べることもできる。

SECより得られた樹脂と添加剤の分子量分布の情報は、粘弾性、貯蔵安定性、付着性、塗膜強度、および自然環境への影響 (低分子量成分の含有量) を評価する上で重要である。また、塗料中の樹脂および添加剤は、それぞれ特有の分子量分布を有することから、トラブルを生じた原因物質の同定にも用いられる。

しかしながら、近年、塗料中の配合成分が多様化する中、従来の方法では測定が困難な試料も増えている。本報では測定困難な試料として、1) アルキルシリケートなどの低屈折率試料、2) ポリエチレンテレフタレート (PET) およびポリブチレンテレフタレート (PBT) などの一般的な溶離液に不溶な試料、3) カチオン電着用樹脂および顔料分散樹脂のようなカラム中の充填剤ゲルに吸着する試料、4) 有機溶媒よりも水溶液による測定が望ましい水溶性樹脂、5) 通常用カラムの分析限界以上の分子量を有する超高分子量の試料、に対して精度の良い分析法を検討し、確立したので報告する。

## 2. 実験

SEC装置としてTosoh HLC-8120GPCおよびTosoh HLC-8320GPCを用いた。図1にはSEC装置が設置されている測定室の全景を、図2にはHLC-8320GPCの装置の外観を示す。測定条件について、特に記載が無い場合の通常条件は、溶離液がテトラヒドロフラン (THF)、流速は1 ml/min、カラム恒温槽の温度は40℃、検出器は示差屈折計 (RI) である。また、データの再現性を確保するため、装置の設置場所の室温を25℃一定とした。

## 3. 結果

### 3.1 低屈折率試料

低屈折率試料として、エチルシリケートについて検討した。表1には、各溶離液、ポリスチレン、およびエチルシリケートの



図1 SEC装置が設置されている測定室の全景



図2 SEC装置 (Tosoh HLC-8320GPC) の外観

表1 溶離液および測定試料の屈折率

| 溶離液・測定試料 | 屈折率 (20℃) |
|----------|-----------|
| THF      | 1.4072    |
| クロロホルム   | 1.4457    |
| トルエン     | 1.4969    |
| HFIP     | 1.2752    |
| ポリスチレン   | 1.5~1.6   |
| エチルシリケート | 1.396     |

(HFIP: ヘキサフルオロイソプロパノール)

屈折率を示し、**図3**には試料と各溶離液の屈折率の関係を示す。THFを溶離液としてポリスチレンなどの試料を測定する場合は、屈折率差は0.1以上あり、非常に高感度な測定が可能である。一方、エチルシリケートをTHFを溶離液として測定する場合は、その差は0.0112と小さく検出感度は低くなる。したがって、溶離液としては、エチルシリケートとの屈折率差が大きいクロロホルム、トルエン、およびヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)が適切と考えられる。しかし、HFIPは高価であることから、クロロホルムとトルエンが通常使用可能な溶離液種となる。なお、検出の際には、通常の場合と異なり、ピークが負のピークとして表われるため、検出器のポラリティをマイナス、すなわち反転させることで、THFを溶離液としてポリスチレン等を測定する際と同様な正のピークが得られる。カラム種は、通常の有機溶媒系カラムではなく、耐溶媒性の高い溶媒交換型カラムを使用した。

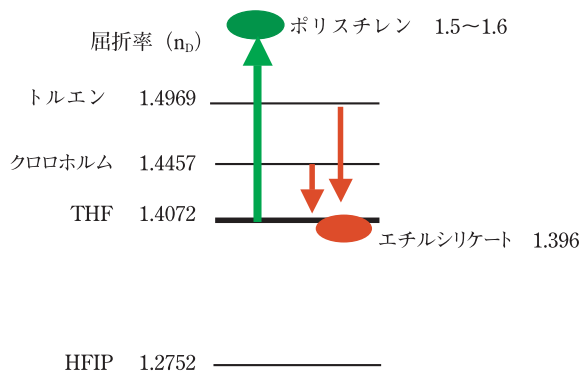


図3 試料と溶離液の屈折率の関係

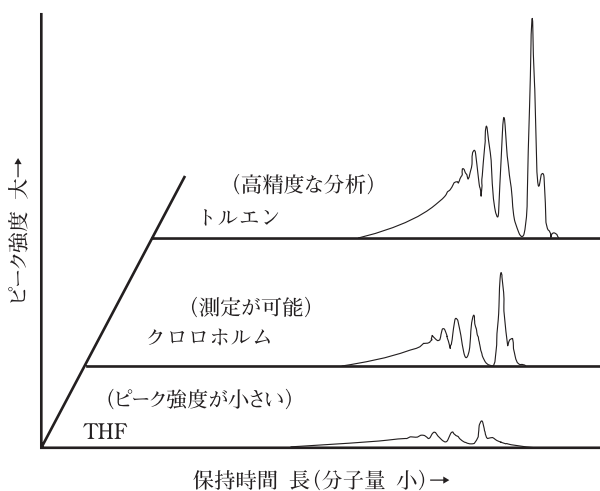


図4 各溶離液を使用した場合のエチルシリケートのクロマトグラム

通常の溶離液であるTHF、およびエチルシリケートとの屈折率差が大きいクロロホルムとトルエンを溶離液として測定した場合のSECクロマトグラムを**図4**に示す。THFでは屈折率差は0.0112であり、小さなピークしか得られない。屈折率差が0.0497となるクロロホルムでは通常に近いクロマトグ

ラムが得られるが、低分子量域と高分子量域のベースラインに近い部分の精度がまだ不十分である。トルエンを用いた場合の屈折率差は0.1009となり、明瞭なピークが得られた。

以上より、通常の測定条件(溶離液はTHF)では屈折率差が小さく検出感度が低いエチルシリケートは、クロロホルムあるいはトルエンなどの屈折率の高い溶離液を用いることにより高精度の測定が可能となった。

### 3.2 一般溶離液に不溶な試料

次に、THF、クロロホルム、トルエンなどの一般的な溶離液に不溶な試料の測定技術について検討した。従来は加温などを行い、溶解した成分のみを測定していたが、本報では試料の溶解性がより良好な有機溶媒を選定して溶離液として用いた。その溶離液の選定の際には、以下の条件が必要とされる：

- ・ 試料の溶解性が良好である
- ・ 試料との屈折率差が大きい
- ・ 安全性が高い
- ・ 常温で液体である
- ・ 粘度が低く、装置に負荷がかからない
- ・ 不純物を含有しない
- ・ 低価格である

PETおよびPBTは一般的にHFIPに可溶である。しかし、HFIPは非常に高価な溶媒であり、溶離液の交換から一試料の測定までの溶媒使用量は約1.2lであり、分析に20万円以上必要となる。

したがって、HFIPとクロロホルムとの混合溶媒による溶解性試験を行った(**表2**)。PETとPBTは、HFIP:クロロホルム=1:1で十分に溶解した。また、30℃に加温することで、HFIP:クロロホルム=1:2でも良好に溶解した。

表2 HFIP/クロロホルム混合溶媒におけるPETとPBTの溶解性試験結果

|     | HFIP | HFIP/クロロホルム |       | 30℃加温 |
|-----|------|-------------|-------|-------|
|     |      | (1:1)       | (1:2) |       |
| PET | △    | ○           | ×     | ○     |
| PBT | ○    | ○           | ×     | ○     |

0.1wt%溶液、室温、24時間静置。

×：2層に分離 △：一部残存 ○：溶解

以上より、カラム恒温槽を40℃とし、オートサンプラーの温度を30℃以上にし、HFIP:クロロホルム=1:2の混合溶離液で、PETおよびPBTの測定が可能であった。**図5**にPETに対する測定結果を示すが、精度の高い分子量分布図が得られた。HFIP単独で用いた場合に比べ、1/3以下のコストで測定が可能となった。

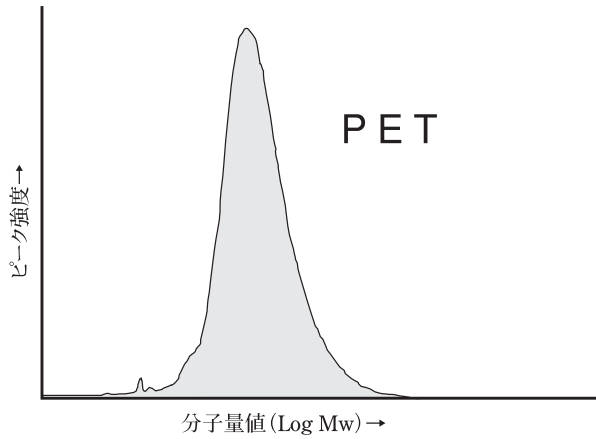
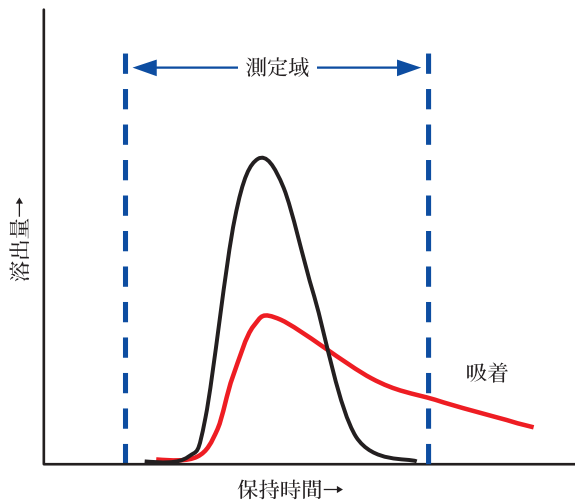


図5 HFIP：クロロホルム=1：2の混合溶離液を用いたポリエチレンテレフタレート(PET)の分子量分布図



黒線部：正常な場合  
赤線部：カラム中の充填剤に測定試料が酸・塩基相互作用により吸着した場合

図6 クロマトグラムの比較

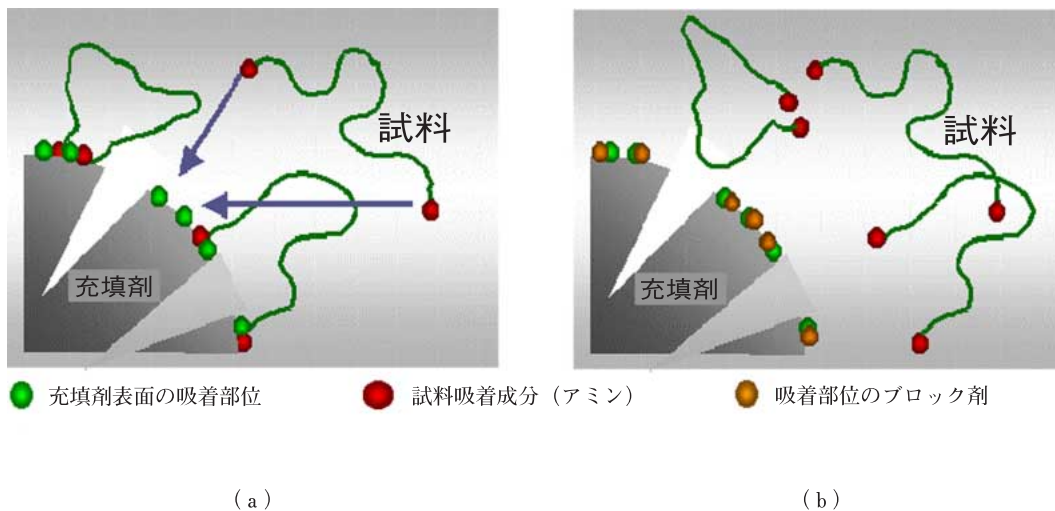


図7 (a) 測定試料がカラム中の充填剤と酸・塩基相互作用により吸着を起こした場合  
(b) 溶離液にアミン系成分を予め添加し、測定試料の吸着を防止した場合

### 3.3 カラム吸着性試料

カラム吸着性試料として、カチオン電着用樹脂に用いられるアミン付加型エポキシ樹脂について検討した。本試料は通常の測定を行った場合、クロマトグラムがブロードな形となり、ベースラインが測定前の位置まで戻らない(図6)。この原因は、溶出時間を決定するパラメータとして、分子量以外にカラム中の充填剤との吸着力が働いているためである。すなわち、充填剤表面に存在する部位(酸・塩基サイト)が、試料中の吸着部位(本試料の場合はアミンと考えられる)と酸・塩基相互作用による吸着をすることによるものである。この現象は、顔料に対する顔料分散樹脂や分散剤の機能と類似している。したがって、図7に示すように、溶離液にあらかじめ充填剤に吸着するアミン系成分を添加し、吸着部位をブロックすることで、測定試料の吸着を防止する検討を行った。

充填剤の吸着部位をブロックする添加アミンとしてトリエチルアミンとトリエタノールアミンを用い、アミン付加型エポキシ樹脂を測定試料として表3のような条件で測定し、添加量を変えた際の充填剤への吸着効果を調べた。図8には例として、トリエタノールアミンを0.05 wt%、0.1 wt%、および0.3 wt%添加した場合のクロマトグラムを示すが、0.3 wt%までは添加量が多いほどピーク強度が大きくなる。検討の結果、溶離液にトリエタノールアミンを0.5 wt%以上添加することで充填剤への吸着を防止できることが分かった。

表3 THF溶離液へのアミン添加量と試料の吸着挙動の関係

| 添加量(wt%)   | 0    | 0.05 | 0.1  | 0.3  | 0.5  | 0.7  |
|------------|------|------|------|------|------|------|
| トリエチルアミン   | 試料吸着 | 試料吸着 | 試料吸着 | 試料吸着 | 吸着防止 | 吸着防止 |
| トリエタノールアミン | 試料吸着 | 試料吸着 | 試料吸着 | 試料吸着 | 吸着防止 | 吸着防止 |

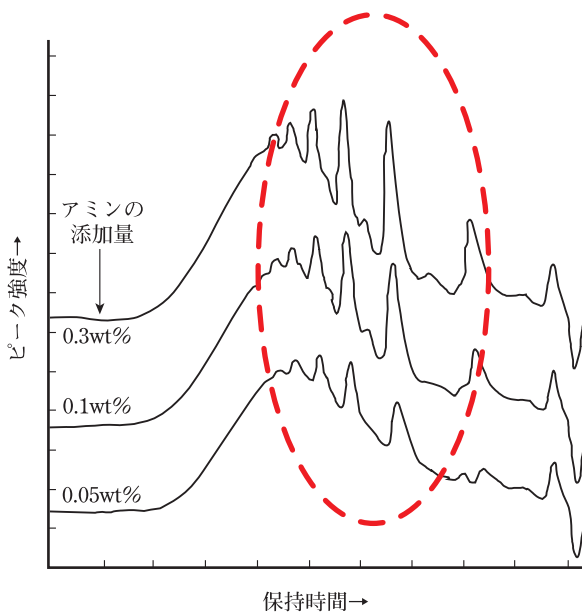
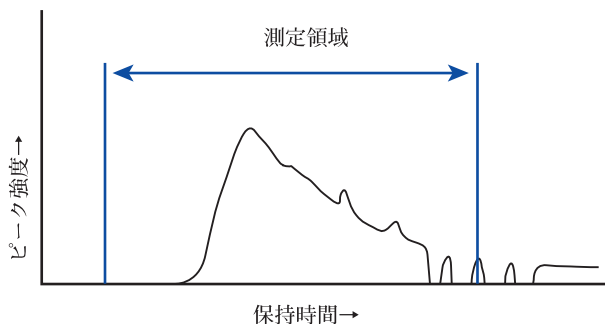
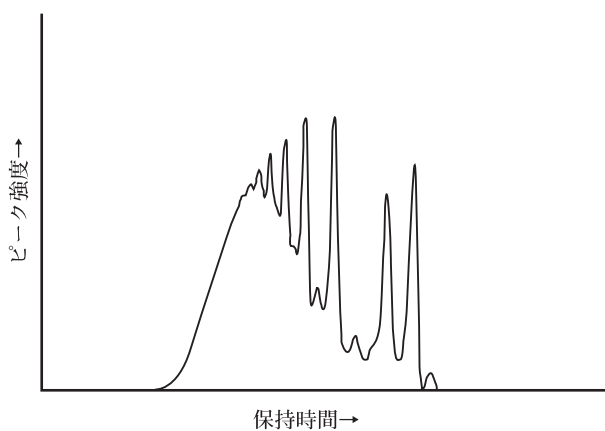


図8 トリエタノールアミンを0.05wt%、0.1wt%、および0.3wt%添加した場合のクロマトグラム赤破線の囲み部分のピーク強度の変化に注目した



(a) THF溶離液



(b) 0.5wt% トリエタノールアミン添加THF溶離液

図9 アミン付加型エポキシ樹脂のクロマトグラム  
(a) アミンを添加しないTHF溶離液系  
(b) アミンを添加したTHF溶離液系

図9にはアミン付加型エポキシ樹脂の測定結果を示す。アミンを添加しない通常のTHF溶離液系では(図9(a))、高分子側成分(溶出時間が短い側の成分)の立ち上がりは良好であるが、溶出に時間がかかり、通常の測定時間内にベースラインが測定前のレベルに戻らなかった。一方、アミンを添加した溶離液系においては(図9(b))、各成分のピークの分離が明瞭であり、通常の測定時間内にベースラインが測定前のレベルに戻った。

以上より、0.5wt% トリエタノールアミンを添加したTHFを溶離液とすることにより、アミン付加型エポキシ樹脂を測定する技術を確立した。

### 3.4 水溶性試料

塗料の水溶性に伴い、水溶性試料に対するSEC測定の需要は増大しているが、従来はTHFを溶離液として、THFに可溶性成分のみ測定を行っていた。しかし、本来は水を溶媒とする水溶性試料では、SEC測定においても水を溶離液とすることが望ましい。

本報告では水溶性試料として、ポリアクリル酸ナトリウムを用いて溶出挙動を解析した。溶離液は水であり、カラムはポリマーゲルタイプの水系カラムを用いた。図10には、酸性あるいは塩基性下におけるポリアクリル酸ナトリウムの電離状態を示す。ポリアクリル酸ナトリウムは弱イオン性基であるカルボキシル基を有し、pH=3の水溶液中では平衡状態が-COOH型に移行し疎水性が増大するため、カラム中の充填剤との疎水性(酸・塩基)相互作用による吸着が生じる。図11にはpH=3で得られたクロマトグラムを示すが、試料と充填剤との吸着作用により、正常な位置にピークがあらわれなかった。また、pH=7のリン酸緩衝液においても、溶出挙動は正常となるが安定性に乏しく、平衡状態の僅かな変動により吸着が発生し、ピーク面積に再現性がみられなかった。

一方、pH=10で測定すると平衡状態はCOO<sup>-</sup>型となり(図10)、親水性が増大して充填剤との吸着は抑制され、正常なクロマトグラムが得られる(図11)。以上より、水溶性のポリアクリル酸ナトリウムでは、カルボキシル基を解離して親水性を増大させることで、溶離液を水とした系において分析が可能となった。

### 3.5 超高分子量試料

最後に、超高分子量試料に対する測定手法の高度化について述べる。図12には、通常測定用のカラムおよび超高分子量試料用のカラムにおける、保持時間と測定可能な分子量範囲を示す。分子量値が約50万までは通常用いている測定用カラムで十分であるが、分子量値が100万を超える成分を含む試料に対して精度の高い結果を得るには、超高分子量試料用のカラムを用いる方がよい。

また、超高分子量の試料は、溶離液への溶解に長時間を有することより、溶解条件の最適化も必要となる。図13には、溶解に最適な試料濃度および溶解日数の検討を行った結果を示す。試料濃度が低く溶解日数が長いほど、溶解性

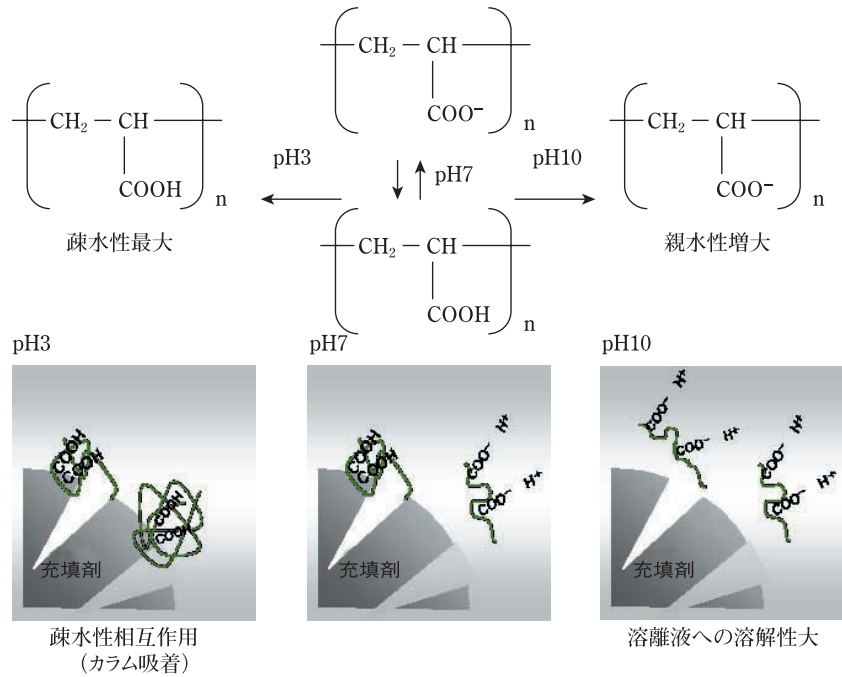


図10 各pHにおけるポリアクリル酸ナトリウムと水系カラム中の充填剤との相互作用

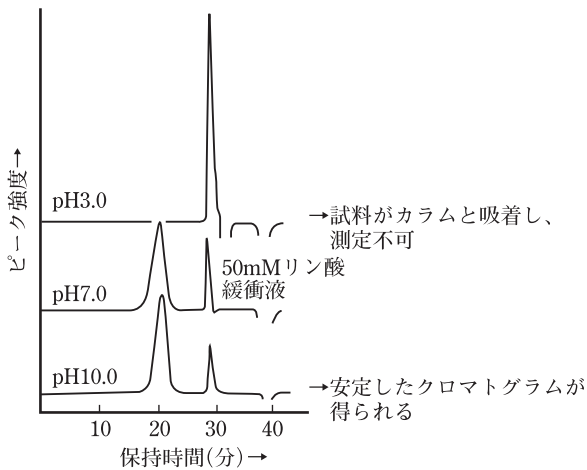


図11 溶離液(水)のpHを変化させた場合のポリアクリル酸ナトリウムのクロマトグラム

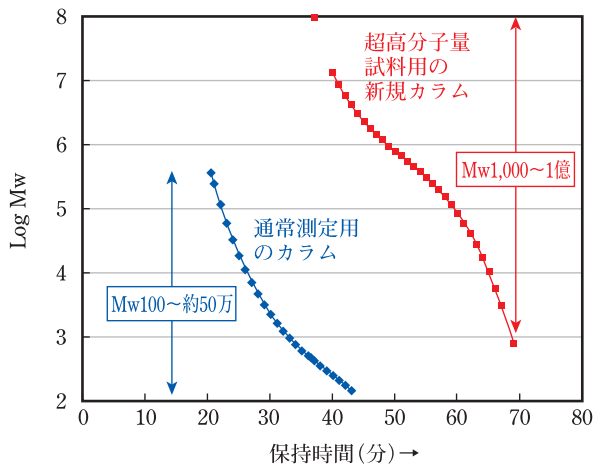


図12 通常測定用のカラムおよび超高分子量試料用のカラムにおける試料の保持時間と測定可能な分子量範囲

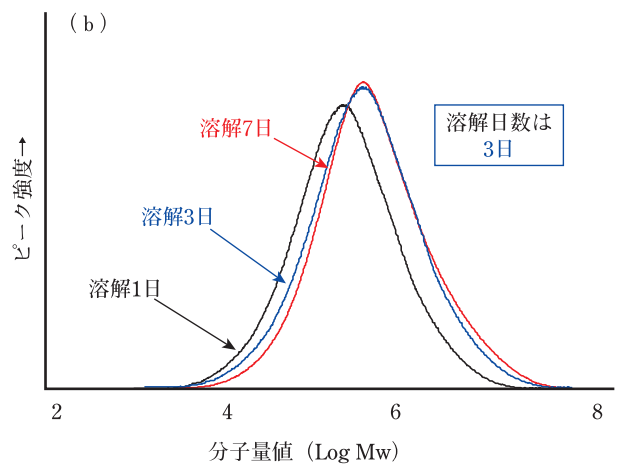
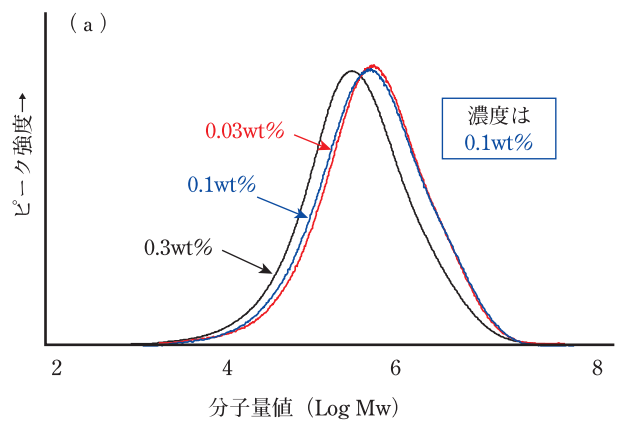


図13 超高分子量試料の測定における試料の前処理の条件検討結果  
(a) 試料濃度の検討結果  
(b) 溶解日数の検討結果

は良好となるが、検出感度に関しては試料濃度は高い方が望ましく、また分析工数の短縮化の観点からは溶解日数は短い方がよい。検討を行った結果、試料濃度が0.1wt%、溶解日数が3日の条件で試料は十分に溶解し、精度の高い結果が得られることが分かった。

図14には、分子量の異なる4種類の超高分子量アクリル系樹脂に対して、上記の測定条件でSEC測定を行って得られた分子量分布図を示す。超高分子量成分を有する試料に対して高精度の結果が得られ、試料間の比較が可能となることが確認された。

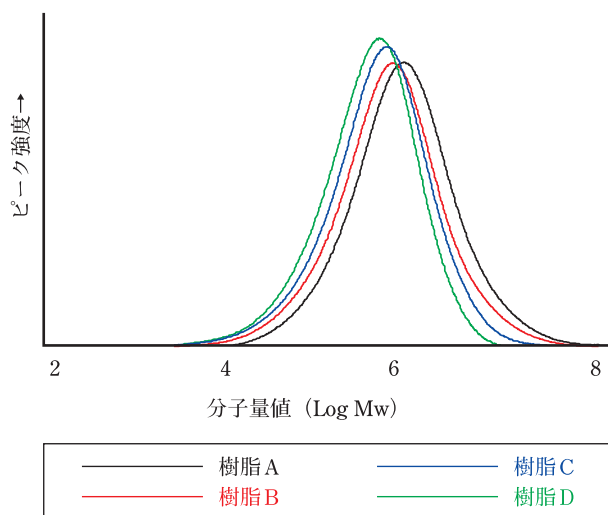


図14 4種類の超高分子量アクリル系樹脂の分子量分布図

#### 4. まとめ

SEC測定において、精度向上が必要とされる下記の試料の分析技術を確立した。

- (1) 低屈折率試料(アルキルシリケート)  
試料との屈折率差の大きいトルエン溶離液による測定
- (2) 一般溶離液不溶性試料(PET, PBT)  
HFIPとクロロホルムの混合溶離液による測定
- (3) カラム吸着性試料(カチオン電着用樹脂)  
アミンを溶離液に添加し、充填剤表面の吸着部位をブロックして測定
- (4) 水溶性試料(ポリアクリル酸ナトリウム)  
水系カラムを用いるとともに、溶離液のpHを調整して試料の親水性を高めることにより測定
- (5) 超高分子量試料(超高分子量アクリル系樹脂)  
超高分子量試料用のカラムを用いるとともに、最適な試料濃度および試料溶解時間で前処理して測定

#### 参考文献

- 1) 森 定雄：“サイズ排除クロマトグラフィー：高分子の高速液体クロマトグラフィー”、共立出版(1991)
- 2) 泉 美治、小川雅彌、加藤俊二、塩川二郎、芝 哲夫  
監修：“第2版 機器分析のてびき”、化学同人(1996)