塗料用樹脂の分子量測定技術に関する研究（続報）

Study on the Method for Measuring Molecular Weight of Paint Resins (Part 2)

分析センター
第1部
桑原和弘
Kazuhiro
Kuwabara

分析センター
第1部
広瀬有志
Yuji
Hirose

報文

要　旨

塗料に含まれる樹脂あるいは添加剤の分子量分布の解析技術は、塗料の開発、製造、品質管理、及びトラブル原因の究明等に重要である。しかしながら、近年の水性化等の塗料の高性能化による塗料成分の多様化に伴い、従来のサイズ排除クロマトグラフィー(SEC)の手法では分析が困難な試料が増えてきた。そこで前報では、SECの測定手法の高度化について記述した。続報として、本報ではSEC用の新たな検出器である蒸発光散乱検出器（ELSD）を屈折率の異なる成分の混合物に適用し、正確な分子量分布や組成分布情報を得た例について述べる。また、従来の検出器である示差屈折率計（RI）検出器と紫外吸収（UV）検出器を併用することにより、塗料全体とその組成成分である芳香族化合物含有成分のそれぞれ分子量分布から組成分布に関する有用な知見を得ることができた。

SUMMARY

The analyses of molecular-weight distribution for the resins and additives in paints are important to promote research & development (R&D), production, control the quality of paint, and trace the cause of trouble. Along with increasing variety of coating ingredients due to higher performance in paints, 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. Therefore, in our previous paper, we reported a new size-exclusion chromatography (SEC) technique to measure molecular-weight distribution. In this continued paper, we report a new detector, evaporative light scattering detector (ELSD), to measure accurate molecular-weight distribution and chemical composition distribution for the sample including various refractive index parameters. Moreover, we also obtained the useful information by comparing the whole molecular-weight distribution and the distribution for the component including aromatic units with the use of refractive index (RI) detector and ultra-violet (UV) detector.

報文

1. 緒　言

塗料に含まれる樹脂および添加剤の分子量分布は、塗料の粘弾性、付着性、強度等の塗膜性能および自然環境への影響（溶出し易い低分子量成分の含有量）を評価する上で重要な情報を与える。また、樹脂および添加剤は、それぞれに特有の分子量分布を有することから、種々のトラブルを発生させた原因物質の解明にも有用である。しかし、水性化等による塗料成分の多様化に伴い、従来のサイズ排除クロマトグラフィー（SEC）の手法では分析が困難な試料が増えている。そこで前報では、測定手法の高度化として、（1）通常の溶離液との屈折率差が小さいために検出が困難な試料、（2）一般の溶離液に不溶な試料、（3）SECカラム中の充填剤ゲルとイオン的な吸着をする試料、（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する検討結果について報告した[1)]。

一方、様々な成分の混合物である塗料では、各々の樹脂の分子量分布が測定できても、それらの混合物では分子量分布の測定が困難な場合がある。例えば、溶離液との屈折率差により検出する従来の示差屈折率計（RI）検出器では、試料と溶離液の屈折率差が小さく検出感度が小さい場合には、前報[1)]で示したように溶離液の屈折率を変えるのが一般的な方法である。しかし、塗料の様に様々な屈折率を有する成分の混合物の場合には、溶離液の屈折率を制御するだけでは全ての成分を正しく測定できないことがあり得る。また、測定中に溶離液の組成を変える手法（グラジエント法）[2)−4)]もRI検出器では適用できない。そこで本報では、分子量分布や組成分布の測定技術の高度化として検出器の活用に関する取り組みを行った。

2. 実　験

SEC装置は東ソー株式会社製HLC-8120GPCおよびHLC-8320GPCを用いた。測定条件は、特に記載が無い場合には、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RI検出器である。換算分子量を求める標準物質としてポリスチレンを用いた。蒸発光散乱検出器（ELSD）の装置は株式会社オルテック製ELSD2000ES、紫外吸収（UV）検出器は東ソー株式会社製UV-8020およびUV-8320を用いた。また、データの再現性を確保するため、25 ℃の恒温室内で測定を行った。

3. 結　果

3.1 SEC測定（従来法）

一般的に、SECに用いられる検出器はRI検出器である[5)、6)]。試料と溶離液との屈折率差を利用し、ほとんどの物質が検出可能であるため広く用いられている。**図1**は試料と溶離液の屈折率の関係を示している。溶離液としてTHFを用いる場合には、シリコーン樹脂との屈折率差がほとんどなく検出は困難となる。この様な場合には、屈折率が高いクロロホルムを用いると屈折率差が大きくなり検出可能となる[1)]。しかし、塗料では屈折率が極端に異なる試料が混合されている場合もある。例えば、比較的屈折率の高いアクリル樹脂と比較的屈折率の低いシリコーンやフッ素系の樹脂との混合物の場合である。

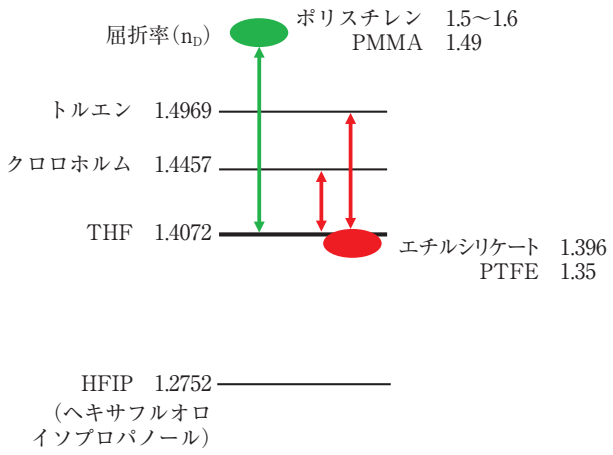


図1　試料と溶離液の屈折率の関係

その測定例を**図2**に示した。THFを溶離液としてアクリル樹脂を測定した場合、屈折率差が十分に大きいのでピークが明瞭に認められる。一方、低分子量のシリコーン樹脂（重量平均分子量が数百程度）を測定した場合は、小さな正のピークと負のピークが混在したクロマトグラムとなる。**図3**に示すようにアクリル樹脂やシリコーン樹脂単独で測定する場合は、溶離液を屈折率差の小さいTHFから屈折率差の大きいクロロホルムに変えることで高感度で測定できる。クロロホルムを溶離液としてシリコーン樹脂を測定するとピーク強度の大きな負のピークとなるので、反転させれば分子量分布が得られる。しかし、アクリル樹脂とシリコーン樹脂の混合物の場合では、クロロホルムより屈折率の大きいアクリル樹脂が正のピークに、屈折率の小さいシリコーン樹脂が負のピークに出現し、正負のピークが重なり合ったクロマトグラムになり、正確な分子量分布が得られない。また近年では、塗料の水性化に伴って用いられる樹脂や添加剤が水溶性である場合が多く、水溶性有機溶媒のTHFには溶けても、非水溶性のクロロホルムやトルエンには溶け難くいケースが多くなっている。したがって、試料に対する溶離液の屈折率と溶解性を考慮して溶離液を選択する必要がある。

3.2 ELSDの検討

屈折率差に依らない検出器としてELSDを検討した[2)−4)]。その検出原理を**図4**に、装置外観を**図5**に示す。カラムで分離後、試料を含む溶離液を噴霧室で噴霧し溶離液を気化させた後、生成した溶質粒子にレーザー光を照射し生じる散乱光により検出する。その散乱強度は溶質の質量に依存する。

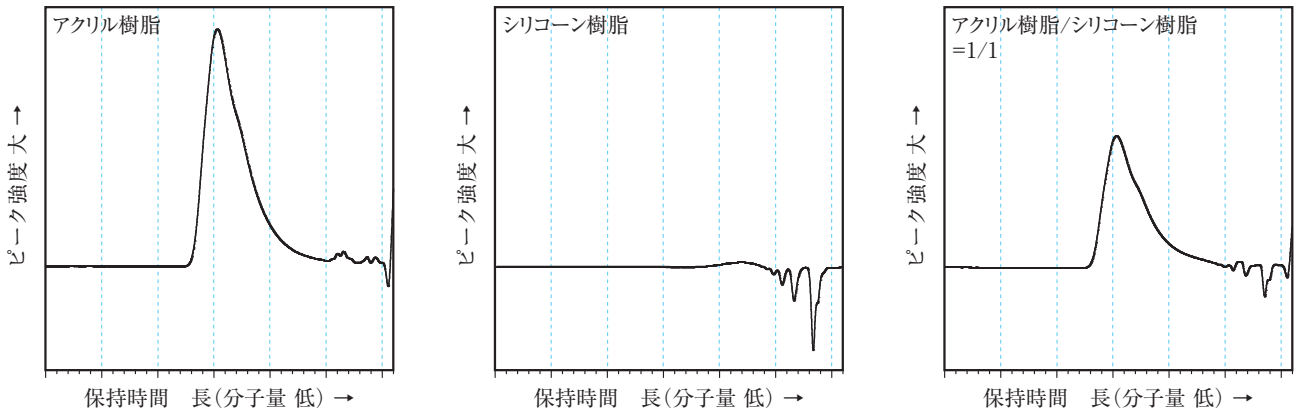


図２ モデル樹脂のSECクロマトグラム（検出器：RI、溶離液：THF）

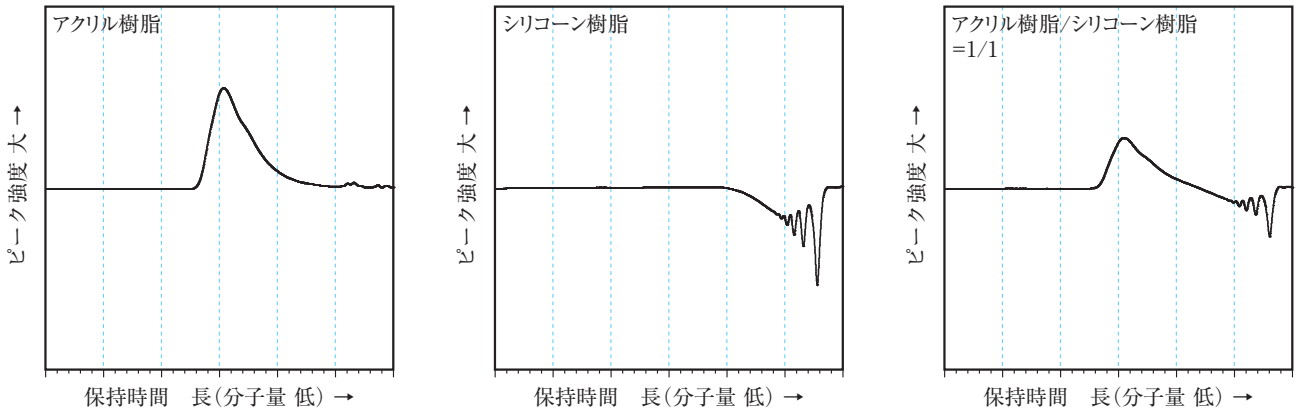


図３　モデル樹脂のSECクロマトグラム（検出器：RI、溶離液：クロロホルム）

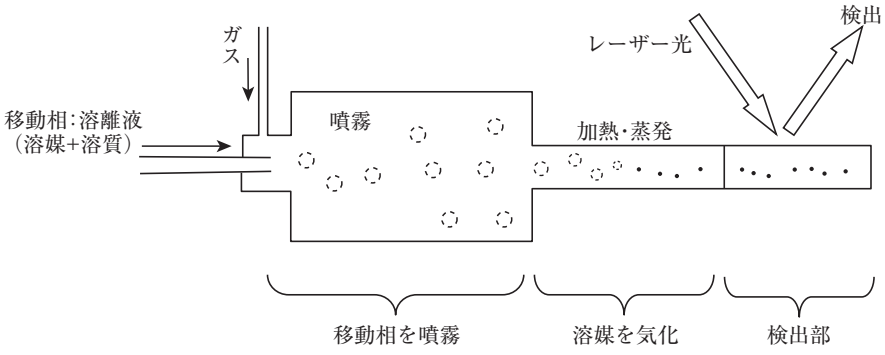


図４　ELSDの原理

図５　ELSDの外観

ELSDは試料の屈折率に依らず、溶質が不揮発性であれば検出可能である。

アクリル樹脂、シリコーン樹脂およびアクリル樹脂とシリコーン樹脂の混合物質の測定結果を**図6**に示す。アクリル樹脂とシリコーン樹脂のいずれも正のピークとなり、その混合物に対しても分子量分布を得ることができた。しかし、不揮発性および半揮発性の試料を選択的に測定するELSDでは、揮発性の高い低分子量のシリコーン樹脂では検出感度が低くなり、強度が小さくなるため定量が困難であった。

ELSDでは試料濃度とピーク強度の関係は、RI検出器やUV検出器のような光の物質による吸収を表すランベルトーベールの法則には従わない。ELSDでは化合物を微粒子にし、その散乱光を検出するが、散乱光の強度は微粒子のサイズや形、粒子の数が影響を及ぼし、試料濃度をx、ピーク強度をyとすると、便宜上は二次式$y = ax^2 + bx + c$あるいは両対数の一次式$\ln(y) = b \ln(x) + \ln(c)$であらわされることが知られている（ここでa、b、cは実験条件によって決まる係数）[2)−4)]。**図7**および**図8**に今回のアクリル樹脂とシリコーン樹脂に対

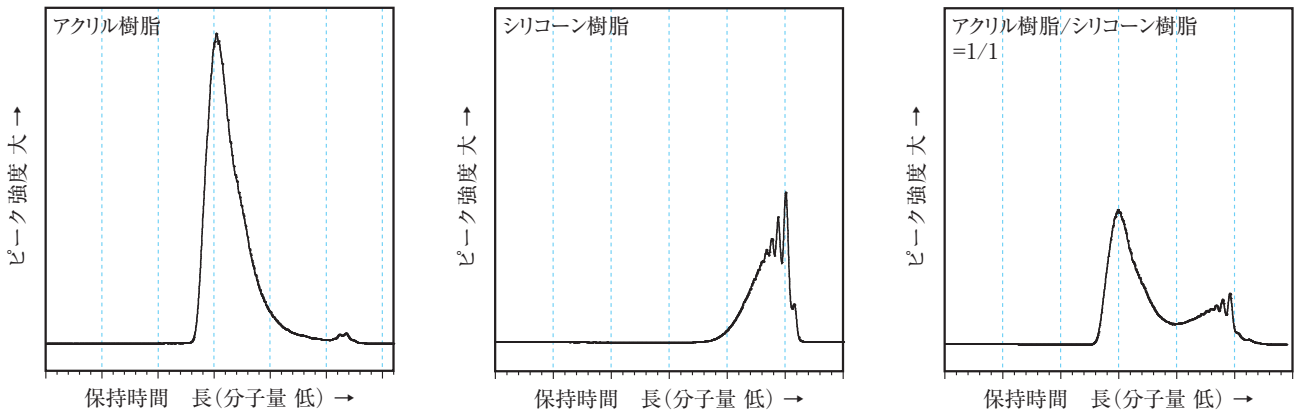


図６　モデル樹脂のSECクロマトグラム（検出器：ELSD、溶離液：THF）

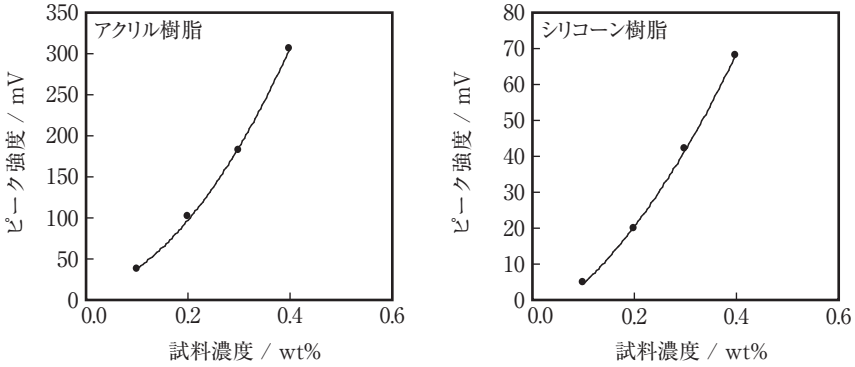


図７　ELSDにおける試料濃度とピーク強度の関係（二次式）

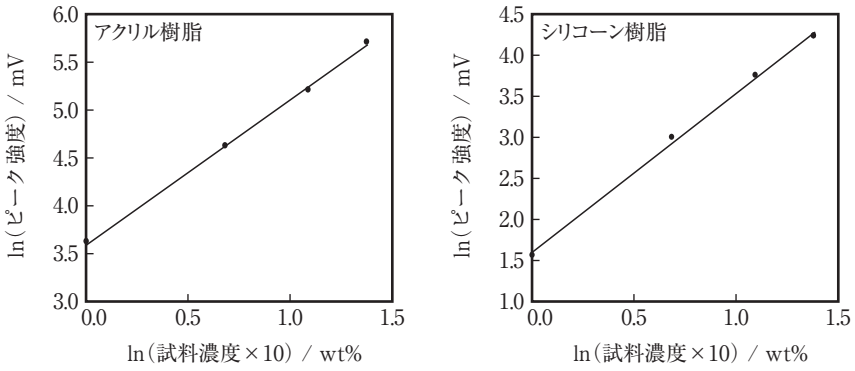


図８　ELSDにおける試料濃度とピーク強度の関係（両対数の一次式）

する濃度とピーク強度の関係を示す。濃度とピーク強度の関係は二次式および両対数の一次式であらわせることが確認できた。

3.3 ELSDを用いた分子量分布測定

3.3.1 フッ素系の添加剤

屈折率の異なる成分の混合物である実際の試料として、フッ素系の添加剤のSEC測定について検討した。フッ素系の添加剤は屈折率が低く、また様々な成分の混合物である場合も多く、フッ素系の成分と他の有機化合物との混合物では、従来のRI検出器では試料全体の分子量分布を把握できない場合がある。

図9に、SECによるクロマトグラムを示す。溶離液をTHFとし、RI検出器を用いた場合は、試料がTHFよりも屈折率が大きい成分と小さい成分の混合物であるため正負のピークが混在し、正常なクロマトグラムが得られなかった。また、溶離液をクロロホルムに替えてもやはり正負のピークが混在している。そこでELSDを用いたところ、アクリル樹脂由来のピークとフッ素系樹脂由来のピークの両方が認められ、正常なクロマトグラムが得られた。さらに、ポリスチレンを標準物質として作成した検量線を用い、**図10**に示すような分子量分布が得られた。

3.3.2 水溶性シリコーン含有樹脂

水溶性のシリコーン含有樹脂は、フッ素系の添加剤と同様に屈折率の低いシリコーン成分が混在する試料である。更に、水溶性試料であり溶離液として、通常、SECで使用するTHFやクロロホルムが使用できない。そこで、溶離液として水とメタノールの混合溶媒を使用し、実験室スケール及びパイロット工場スケールで合成された水溶性のシリコーン含有樹脂の測定結果を**図11**に示す（水溶性の試料に対応したSECカラムを使用。測定温度は40 ℃）。この場合には、水系の試料であるため、ポリエチレングリコールを標準物質として換算分子量を求めた。合成原料由来と考えられる低分子量のシリコーン成分から重合が進行した高分子量成分まで幅広い分子量域の測定が可能であり、スケールアップによる分子量分布の変動がほとんどないことがわかった。

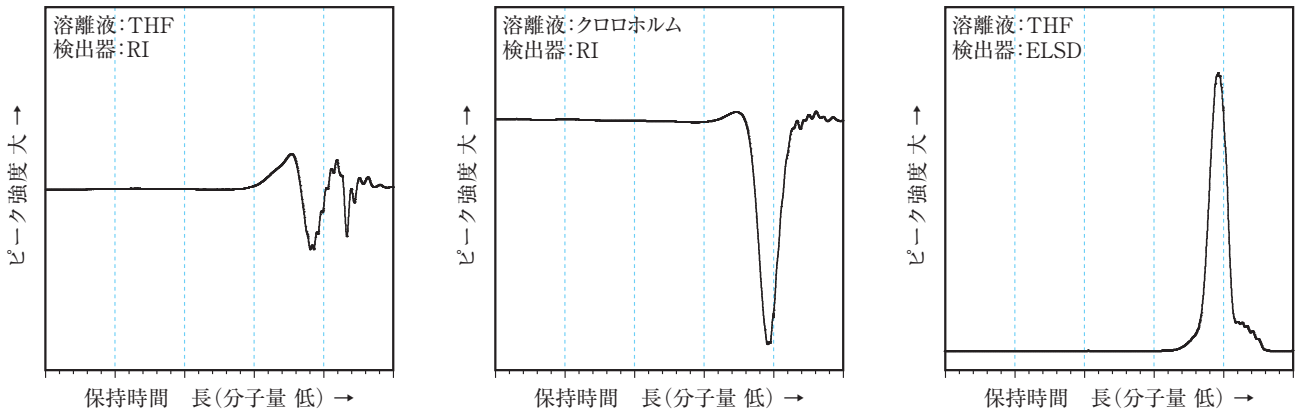


図９　フッ素系添加剤のSECクロマトグラム

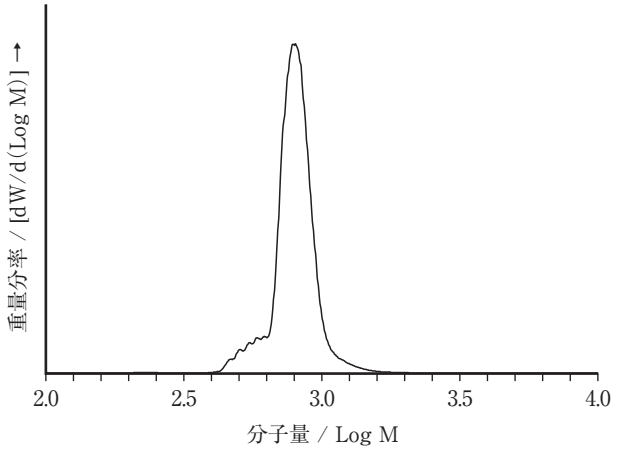


図10　フッ素系添加剤の分子量分布

3.4 液体クロマトグラフィー（HPLC）への適用

ELSDを用いたHPLCの測定法について検討した。HPLCで一般的な逆相モードでの分析では、分離能を高めるために測定中に溶離液の溶媒組成を変化させるグラジエント法が用いられる[2)−4)]。しかし、RI検出器では測定中に溶離液の組成が変わると屈折率差が変化するため、試料のピークを検出できない。また、RI検出器とともに従来から用いられているUV検出器では、UV吸収を有しない試料は検出できない。その点、ELSDでは試料のピーク強度は溶離液による屈折率の変化や試料のUV吸収に依存しない。

図12に、グラジエント法による逆相モードのHPLCで界面活性剤を測定した結果を示す。カラムとしてODS（オクタデシルシリカ）を用いた。溶離液としてA液は水/アセトニトリ

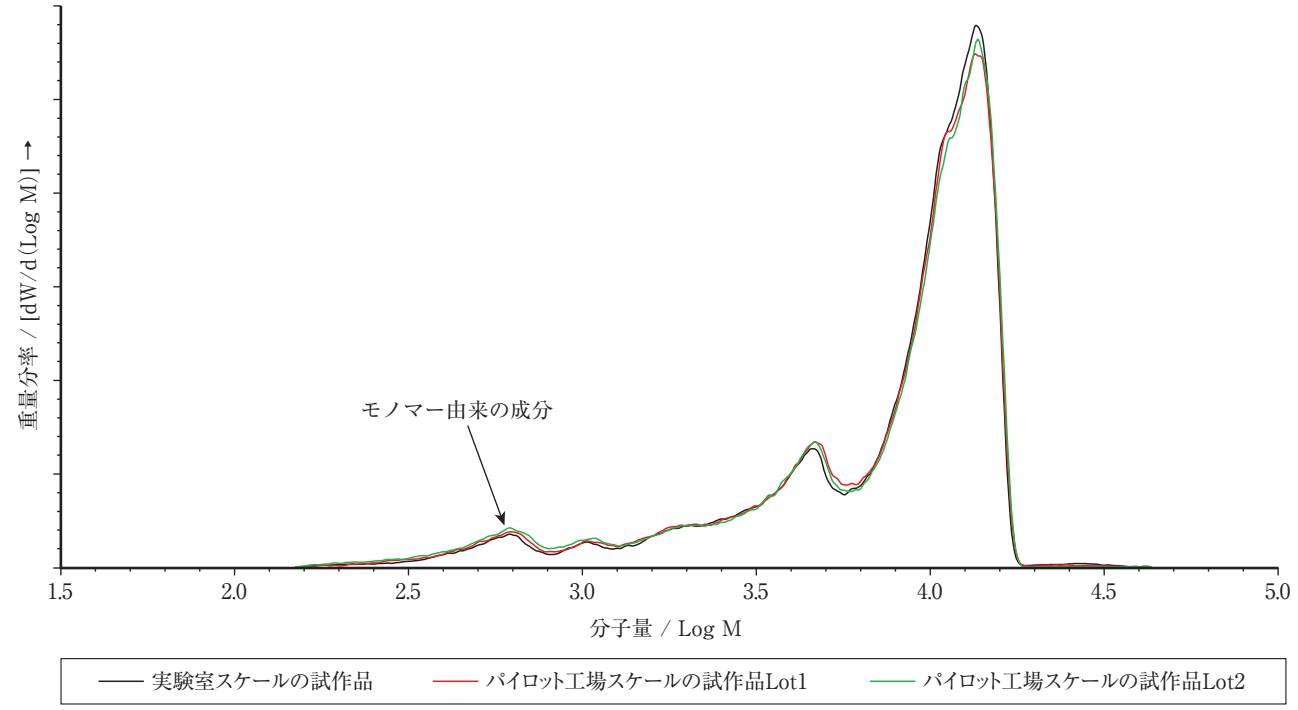
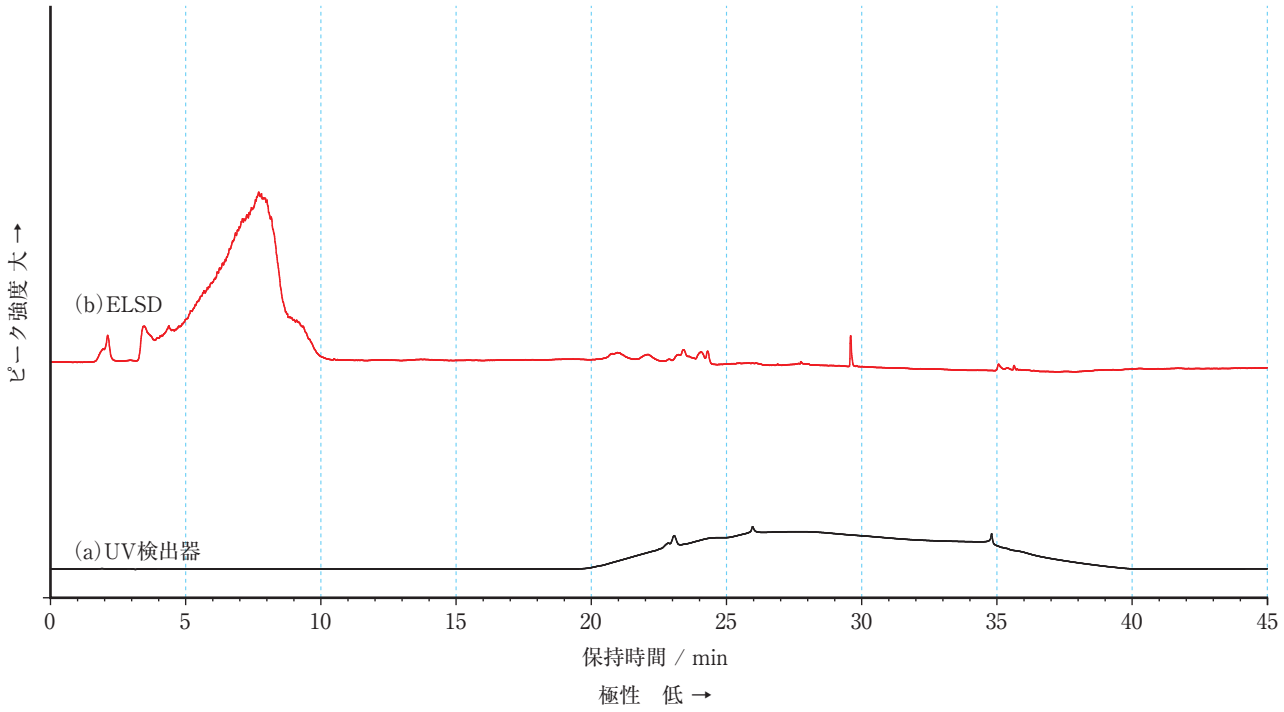


図11　水溶性シリコーン含有樹脂の分子量分布



カラム：ODS（オクタデシルシリカ）
溶離液組成：A液（水 / アセトニトリル = 7/3）　B液（THF）
グラジエント条件（B %）：0 min（10 %）→ 15 min（10 %）→ 20 min（100 %）→ 30 min（100 %）→ 35 min（10 %）→ 45 min（10 %）

図12　界面活性剤の逆相系HPLCクロマトグラム

ル=7/3の 混合溶媒を、B液はTHFを 用い、グラジエント条件を測定開始時からの時間経過に伴うB液の体積分率（%）で示すと、0 min（10 %）→ 15 min（10 %）→ 20 min（100 %）→ 30 min（100 %）→ 35 min（10 %）→ 45 min（10 %）である。逆相モードのHPLCでは試料が極性により分離され、極性が低い成分ほど保持時間は長くなる。検出器としてはELSDと従来のUV検出器を用いた。

図12のクロマトグラム（a）に示されるように、UV検出器では界面活性剤の成分がクロマトグラム上のピークとして検出されなかった。これは試料の界面活性剤がUV吸収（検出波長254 nm）を有しないためである。さらに、溶離液由来のベースラインのうねりが保持時間20 ～40 minに認められるが、これは保持時間とともに溶離液組成が変化し、溶離液のわずかなUV吸収の違いがベースラインに反映されるためである。

一方、クロマトグラム（b）に示されるように、ELSDでは、保持時間5～10 minに表われる界面活性剤の主成分とともに、ベースラインが安定していることにより主成分以外の微量な様々な成分（3 minおよび20～30 minのピーク）も検出されている。これまでUV吸収を有しない界面活性剤に対しては、グラジエント法によるHPLCでの分析は困難であったが、検出器としてELSDを適用することより、界面活性剤に含有される様々な成分をも分析できた。

3.5 芳香族化合物を含む成分の分子量分布（RIとUV検出器の併用）

RI検出器は屈折率の低いシリコーン系やフッ素系の試料に対しては注意が必要であるものの、多くの塗料用樹脂（エポキシ樹脂やアクリル樹脂等）の分子量分布を把握するために幅広く用いられている[5),6)]。また、UV検出器はUV吸収の選択性を利用すると、UV吸収を有する芳香族化合物等を含む成分のみの情報を得ることができる。この2種類の検出器を併用すれば、試料全体の分子量分布と、芳香族化合物を有する成分の分子量分布を同時に比較することが可能であり、組成分布に関する有用な情報が得られる。

図13はRI検出器とUV検出器（検出波長254 nm）を併用して測定した、標準エポキシ樹脂（ビスフェノールA型エポキシ樹脂）と変性エポキシ樹脂（ポリエステルおよびアクリル樹脂成分を含む）の分子量分布を示している。標準エポキシ樹脂では、RI検出器とUV検出器で分子量分布が同じであることから樹脂成分中での芳香族化合物（ビスフェノールA骨格）の分布は均一であることが分かる。一方、変性エポキシ樹脂ではRI検出器とUV検出器で分子量分布が異なっており、特に分子量10,000以下（Log Mが4.0以下）の分子量域では芳香族化合物が多く検出されており、変性されていないビスフェノールA型エポキシ樹脂が存在することがわかる。RI検出器とUV検出器を比較することで、どの分子量域に芳香族化合物等のUV吸収のある成分が多く存在するかを明らかにでき、製品開発や品質管理に有用な情報が得られた。

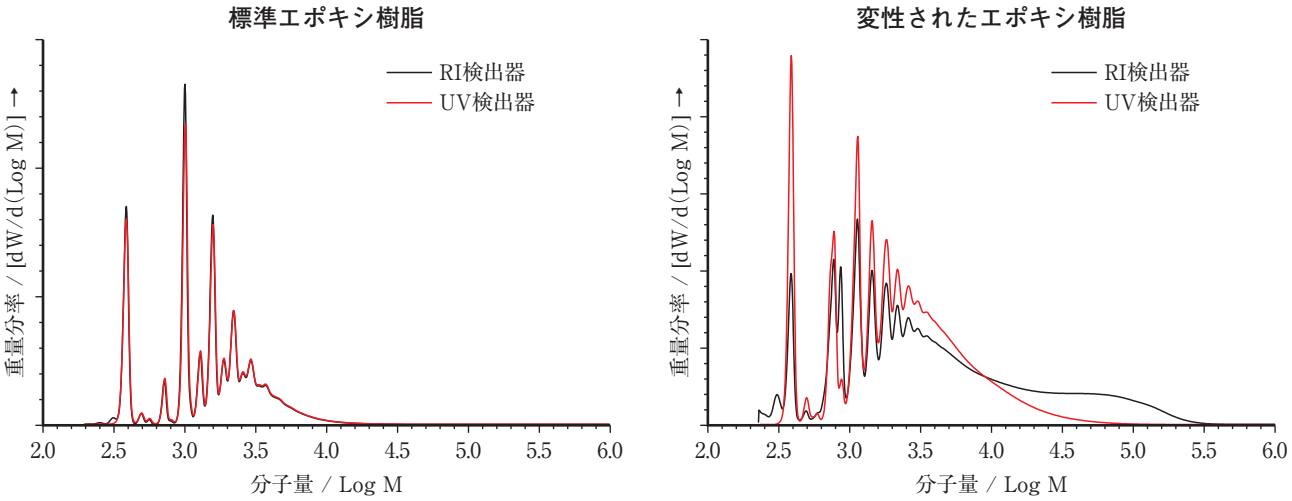


図13　エポキシ樹脂の分子量分布

4. まとめ

（1）ELSDはSECで分離された成分を含む溶離液を気化させた後、その溶質にレーザー光を照射し生じる散乱光により検出する。本検出器の利用により、従来、RI検出器で測定が困難であった屈折率が大きく異なる物質同士の混合物の分子量分布も測定可能となった。

（2）ELSDは測定中に溶離液の組成を変化させ、分離能を高めるHPLC手法（グラジエント法）を用いても検出可能であった。

（3）従来の検出器であるRI検出器とUV検出器を併用すると、試料の 全成分と 芳香族化合物等のUV吸収を有する成分の分子量分布とを比較し、組成分布に関する詳細な情報が得られた。

参考文献

1）桑原 和弘、野田 和明：塗料の研究、**150**、9-15 (2008)

2）三浦　誠、上野　勝、三浦　徹、渡邉裕之、三枝朋樹：関税中央分析所報、〔48〕、21−23 (2009)

3）寺田英敏、山部恵子、山口忠行、三上元重、三上博久：島津評論、**65**〔1−2〕、83−92 (2008)

4）東海 直治、山村 伸吾：科学と工業、**80**〔12〕、597−601 (2006)

5）泉 美治、小川雅彌、加藤俊二、塩川二朗、芝 哲夫監修：“第2版　機器分析のてびき”、化学同人(1996)

6）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)