

# 塗料・塗膜の分析技術 (1)

## ～塗料の分析概論～

Analytical Technologies for Coating Materials and Films (Part 1)

— Introduction to Analytical Technologies for Coating Materials —



分析センター  
第2部  
河島順子  
Junko  
Kawashima

総説・解説

### 1.はじめに

塗料は多くの種類の原材料の混合物であり、目的に応じた適切な原材料を組み合わせることで、商品価値を高めるための物体の保護・美観と特殊機能を付与することができる。求められる特殊機能としては、遮熱性・耐熱性などの熱的機能、加工性・滑り性などの機械的機能、消臭・耐汚染性などの化学的機能や防カビ性などの生物的機能と多岐に渡る。また、これらの特殊機能は、塗料を塗って形成された塗膜において発現しなければならない。塗料や塗膜の特殊機能の本質を知るためには、塗装工程や物体(被塗物)上の塗膜の形成過程での化学変化や使用条件の環境下で起こる劣化現象などを解明する必要がある。このような多成分混合系からなる特殊機能を有した塗料の組成や塗膜形成における化学変化などを把握するには、広範囲な分析技術が必要とされる。

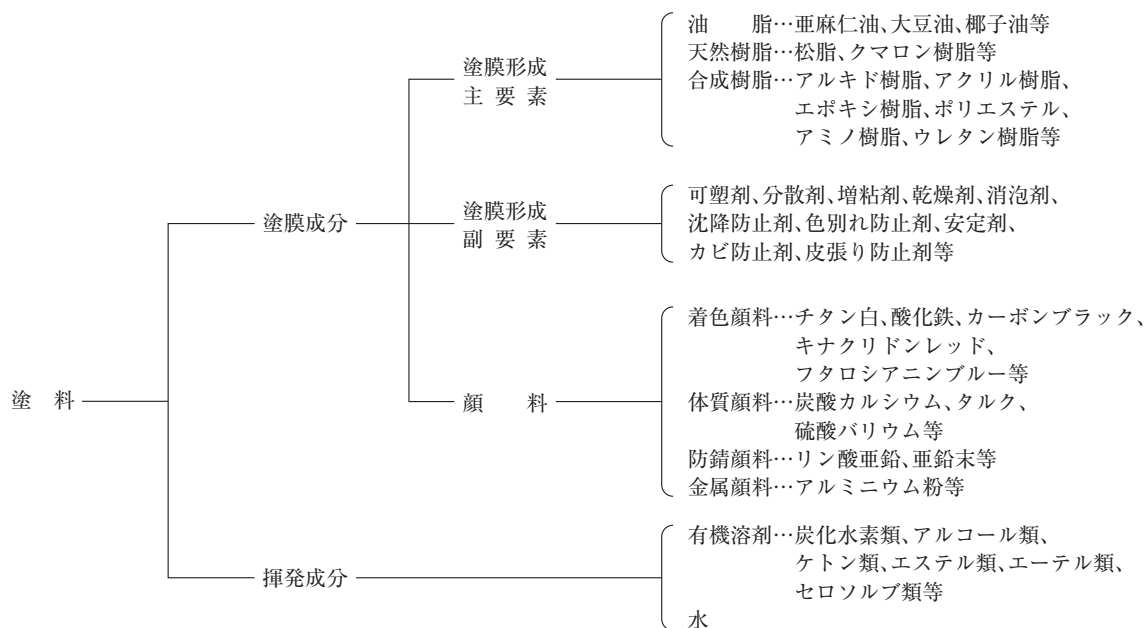
本号では塗料を対象とした分析法を、次号では塗膜を対象とした分析法について解説する。

### 2. 塗料の分析<sup>1), 2)</sup>

#### 2.1 塗料の構成

塗料の構成は、物体(被塗物)上に膜を作るための塗膜成分とその助けをする揮発成分とに大別される<sup>1)</sup>(表1)。塗膜成分の主要素は連続相を形成する樹脂であり、副要素は塗料や塗膜の性能を向上するために加えられる添加剤で、その他、着色や防錆等のための顔料が含まれている。揮発成分は、薄く平滑な膜を作るための希釈成分であり、有機溶剤や水が使用される。塗料では、これらの構成成分が単一の材料で存在することは稀であり、通常、多数の原材料からなる混合組成物である。複雑な混合組成物である塗料や塗膜を精度よく分析するためには、塗料の構成成分を分離し、目的に応じた分析デザインを立案し、適切な分析機器により測定しなければならない。

表1 塗料の構成成分



## 2.2 構成成分の分離<sup>3), 4)</sup>

塗料は、遠心分離法を利用し、塗料中の樹脂、添加剤、顔料、溶剤の構成成分ごとに分離し、分析することが多い。塗料の組成分析手順を**図1**に示す。溶剤に可溶性樹脂・添加剤と溶剤に不溶で沈降しやすい粒子である顔料の分離には、最も汎用的な高速遠心分離機（回転数：～25000 rpm）を利用する。また、カーボンブラックやエマルションなどの微細で比重の小さい物質の分離には、超遠心分離機（回転数：～120000 rpm）が有効である。適切な遠心分離操作を行うため、あらかじめ、塗料に使用されている樹脂の良溶媒で希釈することが一般的である。分離後の上澄みは必要に応じて濃縮し、沈降物は乾燥して分析試料とする。更に、塗料中の添加剤は配合量が少なく数種類以上が塗料に相溶性よく使用されているため、分析には分離精製が必要となる。一般的に、樹脂と添加剤を分離するには、溶解性の差を利用した溶剤抽出法や沈殿分離法、分子の大きさ（分子量）を利用した分取サイズ排除クロマトグラフ法、シリカゲルなどへの吸着性の差を利用した薄層クロマトグラフ法や液体クロマトグラフ（LC）法が適用できる。

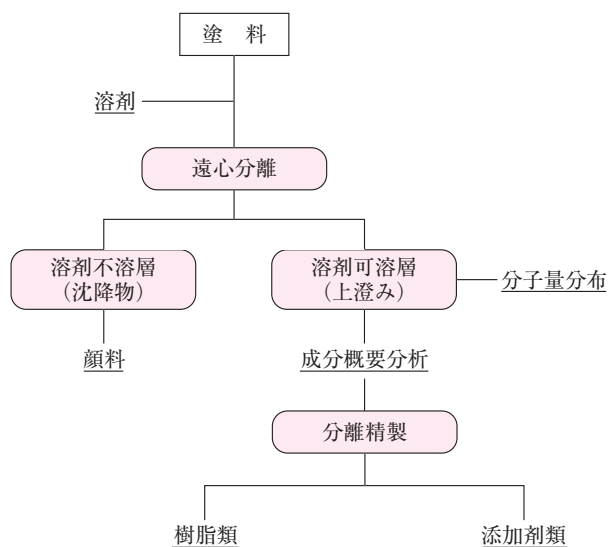


図1 塗料の組成分析手順

## 2.3 溶剤の分析<sup>5)</sup>

### 2.3.1 ガスクロマトグラフ法

塗料中の溶剤は、ガスクロマトグラフ（Gas Chromatograph：GC）で直接分析することができる。GCは、試料を瞬時に揮発させ（～400℃）、分離カラムに導入し、気液分配により成分を分離し、検出器で定性・定量分析する装置である（**写真1**、**図2**）。GCの汎用的な検出器とその特徴を表2に示す。塗料では、有機溶剤系のみならず、水系塗料中の有機溶剤の分析においても水素炎イオン化検出器（FID）を適用できるが、水の分析やホルムアルデヒドやギ酸などの炭素数の少ない成分の分析には、熱伝導度検出器（TCD）を用いる。GCによる有機溶剤の分析では、試料を各成分に分離するカラ



(a) ガスクロマトグラフ (b) カラム

写真1 ガスクロマトグラフとカラム

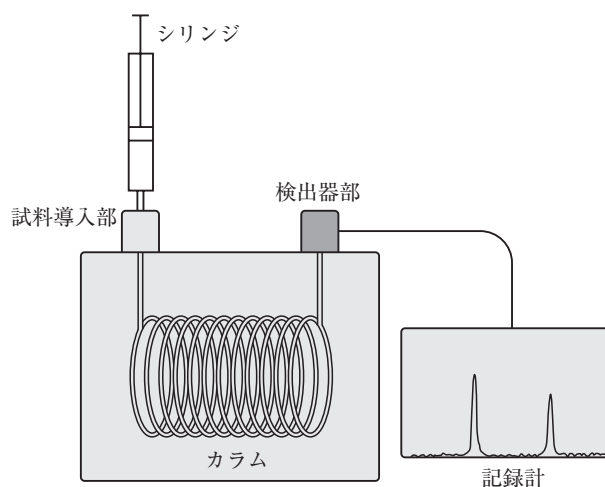
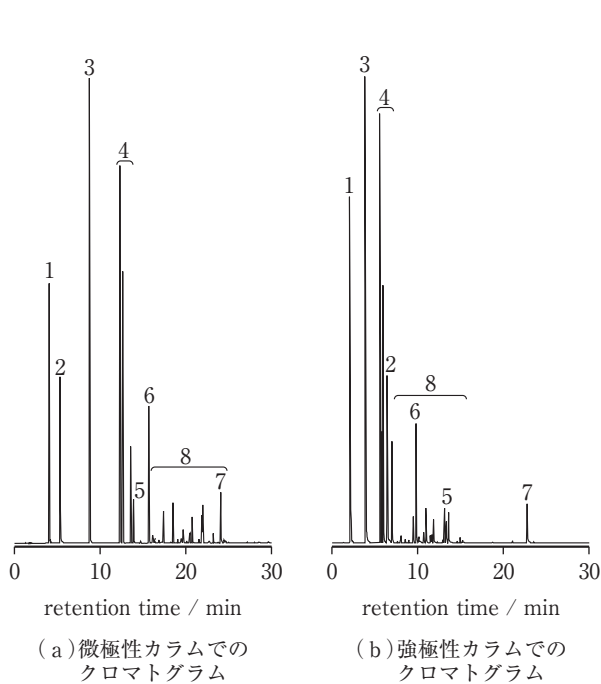


図2 ガスクロマトグラフの構成例

ムの選定が重要であるが、数種類の溶剤が混合して使用されている塗料では、強極性カラムと微極性カラムとを組み合わせて、溶剤を一斉に両方のカラムで分析する方法が有効である。**図3**に極性の異なるキャピラリカラムを使用して塗料中の有機溶剤を分析した例を示す。カラムの極性は分析対象化合物の特徴から決定される。石油や炭化水素系では、沸点の差で分離する無極性または微極性のカラムが適している。アルコールやグリコールでは、極性の差で分離する強極性カラムが最適である。この微極性と強極性カラムを並用し、それぞれから得られたクロマトグラムの溶出時間を比較することで、一度に定性情報を得ることができる。試料の注入には、塗料の溶剤を樹脂や顔料と分離しないで採取できるソリッドインジェクターや液体試料用のマイクロシリンジや気体試料用のガスタイトシリンジを、試料の形態にあわせて使用する（**写真2**）。また、密閉容器内の気相部分のみをGCに注入できるヘッドスペース法がある（**図4**、**写真3**）。これは、密閉容器の中で試料成分のうち揮発性の高いものが気相に濃縮されるため、加熱により放散される成分の分析を行うことができる。これにより、水系塗料中の揮発性成分の他、塗膜中の残存溶剤や残存モノマーなどの微量成分の分析にも有用である。より高精度な分析には、ガスクロマトグラフ/質量分析計（GC/MS）が有効である。MSは、試料をイオ

表2 GC用検出器の種類

検出器	検出できる化合物	検出限界	用途
熱伝導度検出器 (TCD)	キャリアガス以外のすべての化合物	10ppm	あらゆる分野
水素炎イオン化検出器 (FID)	有機化合物	10ppb	あらゆる有機化合物の分析 但し、カルボニル基・カルボキシル基には感度なし
熱イオン化検出器 (FTD)	有機窒素化合物、リン化合物	1ppb	医薬品、窒素系農薬、リン系農薬などの分析
電子捕獲検出器 (ECD)	有機ハロゲン化合物、有機金属化合物	0.1ppb	残留塩素系農薬、残留PCB、有機水銀などの分析
炎光光度検出器 (FPD)	イオウ化合物、リン化合物、有機スズ化合物	10ppb	リン系農薬、イオウ系悪臭分析などの分析
質量分析計 (MS)	キャリアガス以外のすべての化合物	0.1ppb	あらゆる分野



Peaks	
1 Ethyl Acetate	5 Ethylene Glycol Mono-n-butyl Ether
2 n-Butyl Alcohol	6 Propylene Glycol Mono-methyl Ether Propionate
3 Toluene	7 Diethylene Glycol Mono-n-butyl Ether
4 Xylene [Ethyl Benzene, p-, m-, o-Xylene]	8 Mixed Solvents

図3 デュアルカラムを用いた溶剤分析例



(a) ソリッドインジェクター (b) マイクロシリンジ (c) ガスタイトシリンジ

写真2 試料導入器具

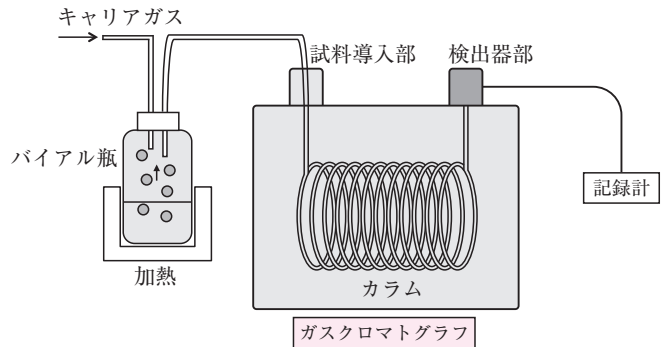


図4 ヘッドスペース法



写真3 ヘッドスペースオートサンプラー

ン化して得られた分子イオンと更に開裂して得られたフラグメントイオンから分子構造の情報を得る装置であり、未知試料の分子構造や分子量情報を得るとともに微量成分の高感度な分析が可能である。図5にGC/MSを用いて、塗料中の微量な残存モノマーを分析した例を示す。GCの優れた分離能力とMSの優れた定性能力を組み合わせることにより、非常に多くの揮発性物質が存在する塗料中の微量な物質の組成情報が得られる。

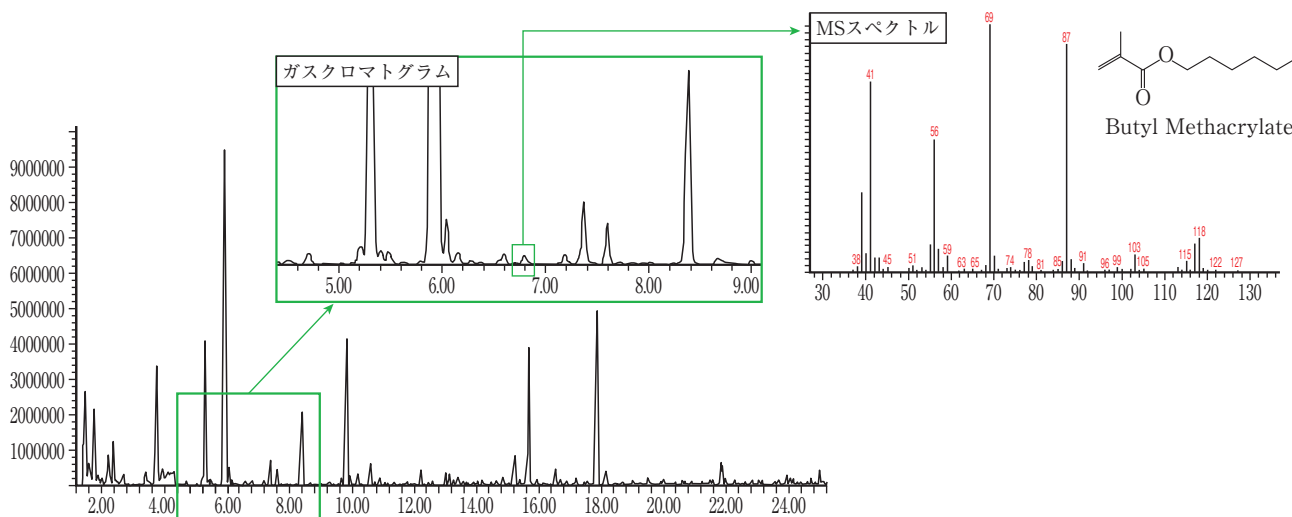


図5 GC/MSを用いた残留モノマー分析例

## 2.4 樹脂および添加剤の分析<sup>3)-10)</sup>

### 2.4.1 赤外分光法

樹脂や添加剤の同定には、赤外分光法が最も簡便で有用な分析方法である。試料に赤外線を照射すると分子・原子団がその構造に対応した物質固有の赤外線吸収スペクトル(IRスペクトル)を示すことから、樹脂の定性分析や官能基分析が可能である。フーリエ変換赤外分光光度計(Fourier Transform Infrared Spectrometer: FT-IR、図6)は、測定モードや試料調整法の選択の幅が広く、固体・液体・気体など試料の形態や有機・無機に関わらず広範囲に利用でき、測定時間が短く定量性もあるなど、応用範囲が広い。表3にFT-IRの各種測定方法とその特徴を示す。塗料の樹脂成分は膜となる材料であるため、試料を赤外透過窓板(臭化カリウム:KBr、臭化タリウム+ヨウ化タリウム:KRS-5、セレン化亜鉛:ZnSeなどで作られたセル)の上に塗布し溶剤を揮発除去後、形成した薄膜を透過法で測定する薄膜法が多

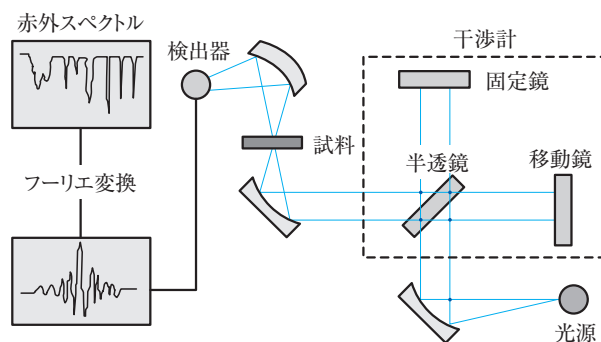


図6 フーリエ変換赤外分光光度計の構成例

表3 FT-IRの測定方法

測定モード	測定法	使用器具	試料の形態・対象
透過法	KBr錠剤法	錠剤成型器	固体(粉砕)
	薄膜法	赤外透過窓板	高分子物質
	スジョール法	赤外透過窓板	固体(粉砕)
	液膜法	赤外透過窓板	低揮発性液体(沸点80℃以上)、濃厚溶液
	溶液法	密閉液体セル	高揮発性液体(沸点80℃以下)、溶液
反射法	全反射法	全反射装置	塗膜などの表面・表面付着物・薄膜層など
	正反射法	正反射装置	金属表面上の薄膜など
	拡散反射法	拡散反射装置	粉体など粗面の試料
	高感度反射法	高感度反射装置	金属基板上的薄膜
顕微法	透過法	顕微透過装置	微小部・微小異物・微小異常部など
	全反射法	顕微全反射装置	微小面・微小面の異常部など
光音響法		光音響装置	黒色物質・深さ方向の分析
発光法		発光装置	金属酸化層・皮膜など

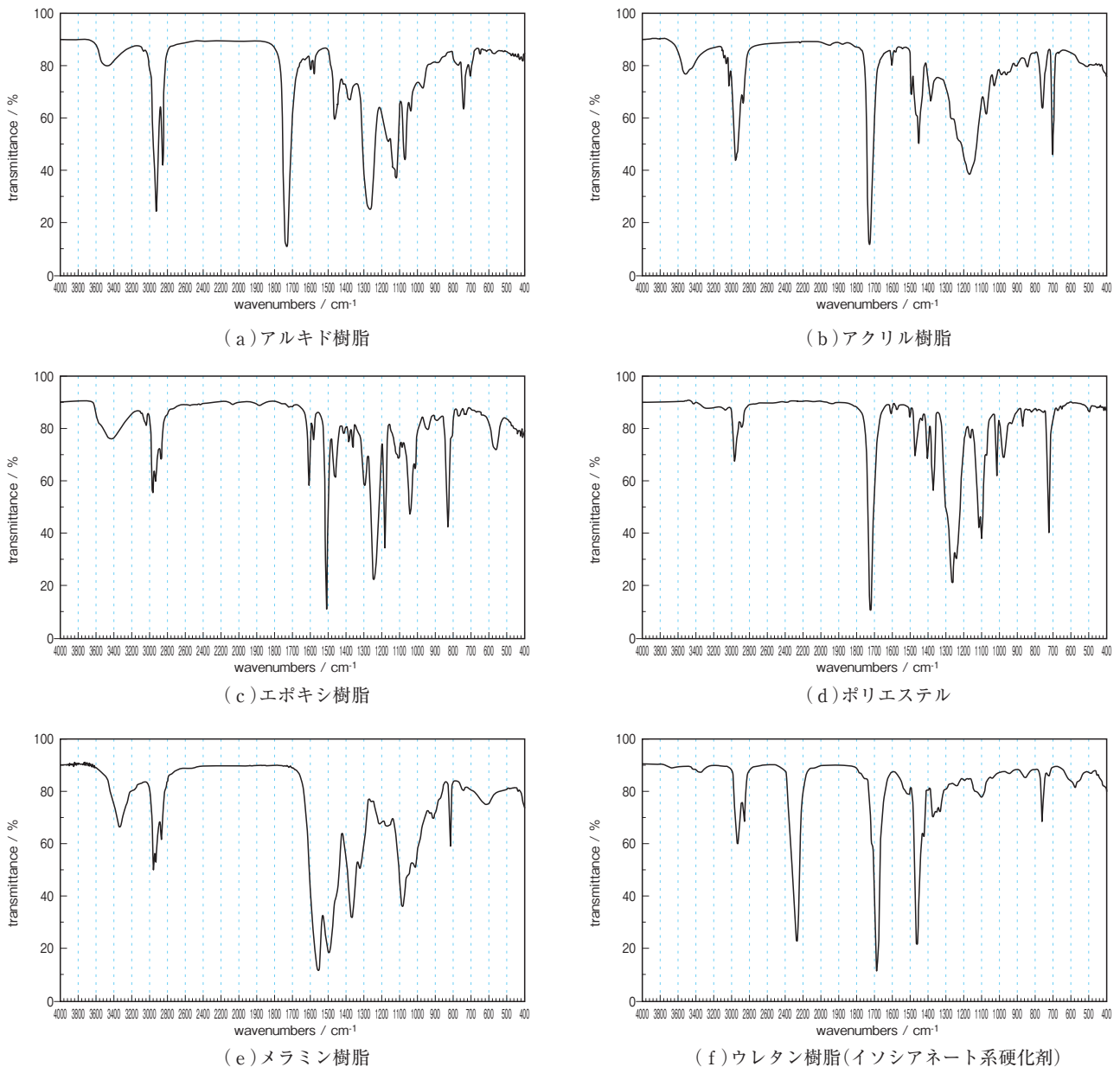


図7 代表的な塗料用樹脂のIRスペクトル

く用いられる。塗料中に水が含まれている場合、潮解性のあるKBrセルは使用できないため、耐水性の高いKRS-5やZnSeセルなどを用いる。代表的な塗料用樹脂のIRスペクトルを図7に示す。それぞれ、アルキド樹脂は脂肪酸由来の $2950\text{ cm}^{-1}$ の吸収、アクリル樹脂はコポリマー由来の $1050\text{ cm}^{-1} \sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 領域の吸収、エポキシ樹脂はベンゼン環由来の $1510\text{ cm}^{-1}$ 、 $825\text{ cm}^{-1}$ とエポキシ基の $910\text{ cm}^{-1}$ の吸収、ポリエステルはエステル由来の $1730\text{ cm}^{-1}$ 、 $1260\text{ cm}^{-1}$ の吸収、メラミン樹脂はトリアジン環由来の $1550\text{ cm}^{-1}$ 、 $1450\text{ cm}^{-1}$ 、 $815\text{ cm}^{-1}$ の吸収、ウレタン樹脂はイソシアネート基の $2270\text{ cm}^{-1}$ とアミド由来の $1690\text{ cm}^{-1}$ 、 $1470\text{ cm}^{-1}$ の吸収が特徴的である。樹脂それぞれに特性吸収を持つことから、樹脂組成を同定することができる。また、樹脂の混合状態や異物成分の判定が可能である。より簡便な方法として、試料を高屈折率な赤外透過

プリズム(ゲルマニウム:Ge, ZnSe, ダイヤモンドなど)に直接密着させて測定する、全反射法 (Attenuated Total Reflection: ATR) も利用できる。特に顕微赤外分光光度計(写真4、図8)による顕微ATRを用いた場合、分離精製された添加剤などで試料量が微量であっても、スポットした部位を測定することにより分析が可能である。

#### 2.4.2 核磁気共鳴分光法

樹脂等の置換基の種類や骨格構造の決定には、核磁気共鳴分光法 (Nuclear Magnetic Resonance: NMR, 写真5) がある。磁場中の試料に電波(数MHz ~ 数100 MHz)を照射して、磁気モーメントを持った原子核のスピンの状態を観測する分光法であり、NMRスペクトルは個々の原子の存在環境や連鎖構造に関する多くの情報が得られ、有機物の構造解

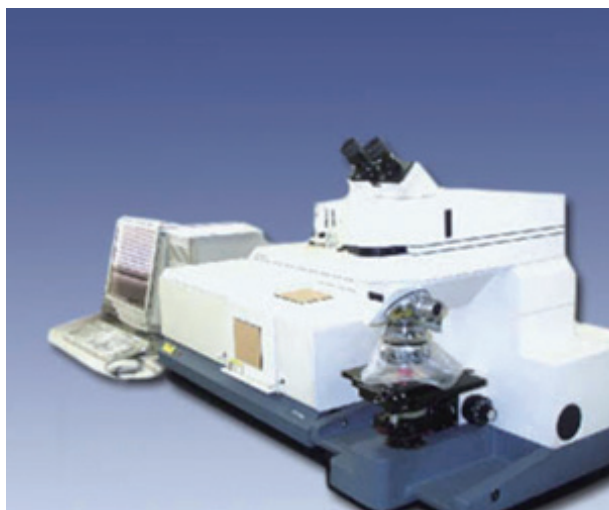


写真4 顕微赤外分光光度計

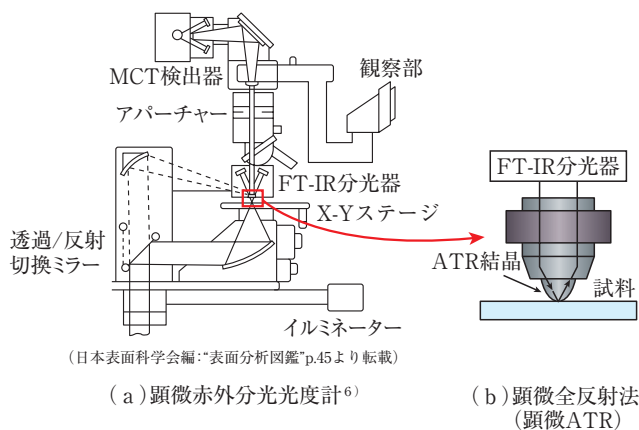


図8 顕微赤外分光光度計の構成例



写真5 核磁気共鳴分光分析装置

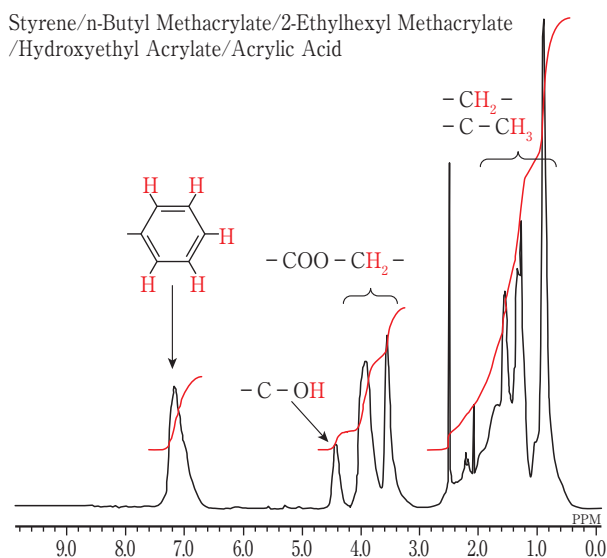


図9 NMRを用いたアクリル樹脂の分析例

析や定量測定などに優れた分析法である。代表的な塗料用アクリル樹脂の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを図9に示す。アクリル樹脂を構成するモノマー種に対応したC-H基のピークが観測されており、また、ピーク面積から各モノマーの共重合比率を決定することができる。

### 2.4.3 熱分解ガスクロマトグラフ法

樹脂の組成情報は、熱分解GC (Pyrolysis GC: PyGC) によって得られる。PyGCは、試料を瞬時に高温加熱し(400 ~ 700 °C)、発生する熱分解生成物(低分子化合物)をGCにより分離分析する装置である(写真6)。前処理なしで0.001 ~ 0.1 mgの微量試料での分析が可能であり、迅速に元の樹脂の構造を推定することができる。図10に熱分解クロマトグラムを示す。アクリル樹脂は熱によりモノマーに解重合しやすい樹脂であるため、単純明快な結果を得ることができる。メラミン樹脂は変性に用いたアルコールが分解物として得られるため、変性タイプが判定できる。またPyGCは、試料を100



写真6 熱分解ガスクロマトグラフ

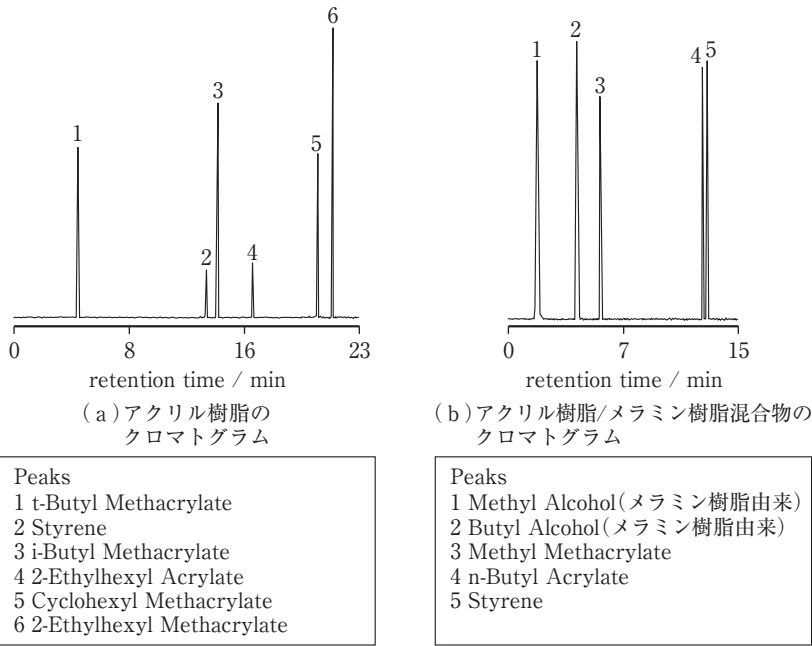
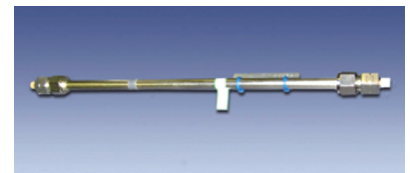


図10 熱分解GCを用いた分析例



(a) サイズ排除クロマトグラフ



(b) カラム

写真7 サイズ排除クロマトグラフとカラム

～300℃程度の温度で加熱して、試料中の揮発性化合物や半揮発性化合物を抽出分離(熱脱着)するのにも広く用いられており、塗料や塗膜中の残留溶剤や添加剤などの揮発性微量成分を分析することにも利用できる。PyGCとMSとの組み合わせにより、生じた熱分解生成物や微量の熱脱着成分を質量スペクトルより確実に同定することも可能となる。

#### 2.4.4 サイズ排除クロマトグラフ法

樹脂の分子量および分子量分布は、塗膜の強靱性や成形性などに大きく影響する重要な因子であり、サイズ排除クロマトグラフ(Size Exclusion Chromatograph: SEC、写真7)で測定できる。別名では、ゲル浸透クロマトグラフ(Gel Permeation Chromatograph: GPC)とも呼ばれてい

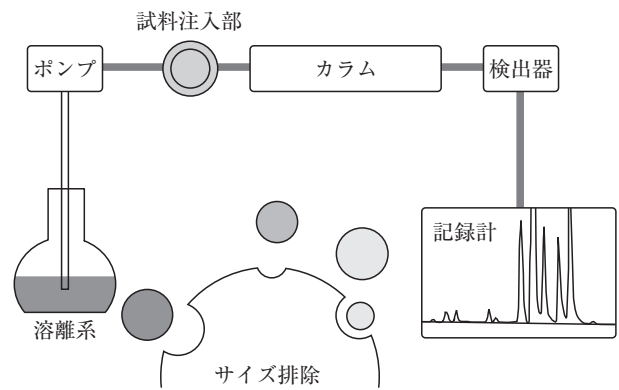


図11 サイズ排除クロマトグラフの構成例

表4 LC用検出器の種類

検出器	検出できる化合物	検出限界	用途
紫外線吸光度検出器 (UV)	紫外線を吸収しない物質(糖・アルコール・無機イオンなど)以外	$10^{-8}$ g / L	あらゆる分野
示差屈折検出器 (RI)	無機物・有機物を問わず	$10^{-5}$ g / L	あらゆる分野、主に糖の分析や分子量分布測定
蛍光光度検出器 (FL)	蛍光性化合物	$10^{-11}$ g / L	あらゆる分野 但し、試料は選ぶが高感度
蒸発光散乱検出器 (ELSD)	高沸点化合物	$10^{-6}$ g / L	脂質、糖、高分子の分析
電気化学検出器 (EC)	電気化学的に活性化化合物(フェノール化合物、ニトロ化合物など)	$10^{-11}$ g / L	あらゆる分野 但し、試料は選ぶが高感度
電気伝導検出器 (ED)	イオン性化合物	$10^{-7}$ g / L	イオンクロマトグラフィー
質量分析計 (MS)	すべての化合物	$10^{-10}$ g / L	あらゆる分野

る。SECは、高分子溶液を多孔性のゲルカラムで分子サイズにより分離する装置であり、液体クロマトグラフ (Liquid Chromatograph: LC) の一種である(図11)。LCの汎用的な検出器とその特徴を表4に示す。SECで主に用いられているものはUV検出器とRI検出器である。通常、得られる分子量は、ポリスチレンを標準物質とした校正曲線によるポリスチレン換算値であり、得られた分子量分布より、数平均分子量や重量平均分子量などの種々の平均値が求められる。

### 2.5 顔料の分析<sup>5), 8)</sup>

塗料に使用される顔料には、大別して有機顔料と無機顔料がある。顔料種の同定には、樹脂と同様、FT-IRが非常に有効な方法である。試料の測定方法はKBr錠剤法(表3)を用い、試料と適量のKBrをメノウ乳鉢で混合し錠剤成型器で錠剤を作成し透過法で測定する。有機顔料はIRスペクトルにより同定するが、一般的に芳香環による多数の鋭い吸収を示し、結晶型やカップリングの状態により強度が変化するため、標準スペクトルとの比較による帰属が必要である。

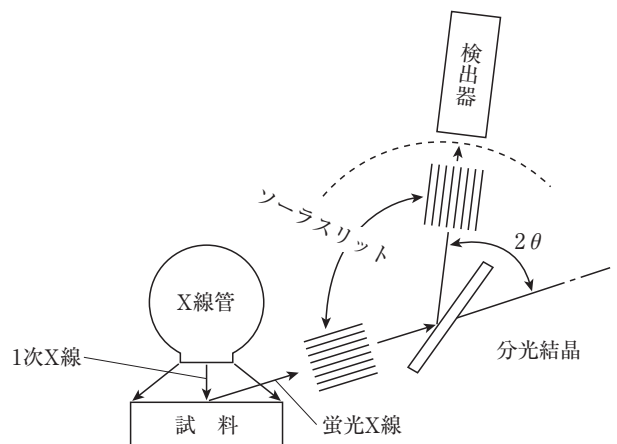
#### 2.5.1 蛍光X線分光法

塗料に使用されている無機顔料の多くは、有機顔料と同様にIRスペクトルによって同定できるが、無機顔料は化学組成や結晶性が明らかなものが多いため、元素分析から重要な情報が得られる。元素分析は蛍光X線分光分析装置 (Fluorescent X-Ray Spectrometer: XRF、写真8) で最も簡単に測定できる。XRFは、X線を照射し、励起-緩和過程で元素固有のX線(蛍光X線)を発生させ、エネルギーまたは波長から元素を定性定量する装置である(図12)。検出元素はC~Uで、試料形態の制限は殆どなく、非破壊の分析法である。XRFは、近年のELV指令やRoHS指令で注目されている重金属等の規制有害物質の迅速な分析法としても有用である。塗料や塗装部材中の規制有害物質の非含有判定のスクリーニング分析法としては、安価で小型のエネルギー分散型の検出器を搭載した装置が使用されるが、ピークの重なりが生じやすい。それに対して波長分散型はピークの重複

が少なく高感度分析が可能である。図13に、塗料に用いられる代表的な無機顔料である硫酸バリウム顔料を、エネルギー分散型と波長分散型を用いて分析した例を示す。エネルギー分散型では、規制有害物質のひとつであるクロムがバリウムに妨害されて判別が困難であるが、波長分散型ではこれらの分離が可能である。



写真8 蛍光X線分光分析装置(波長分散型)



〔分析機器の手引き〕2012編集委員会編:「分析機器の手引き」, p.39より転載)

図12 蛍光X線分光分析装置の構成例<sup>8)</sup>

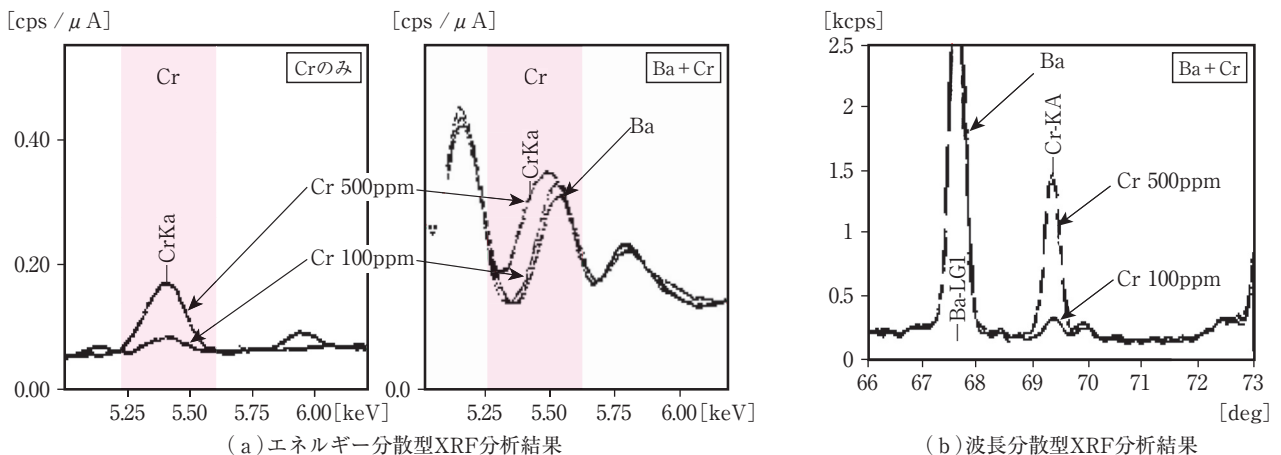


図13 XRFを用いた硫酸バリウム顔料の分析例



### 2.5.2 誘導結合プラズマ発光分光法

顔料に含有される金属元素含有量の詳細な分析には、誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (Inductivity Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer: ICP/AES) が利用できる。ICP/AESは、酸分解法などの化学処理により液化した試料をプラズマ中に噴霧し、元素を励起、原子が発する特有の光を検出して元素を定性定量する装置である(写真9、図14)。同様に、広い分野での微量金属の定性定量分析に用いられる装置に原子吸光度計 (Atomic Absorption Spectroscopy: AAS) がある。AASは、液化した試料の蒸気をホロカソードランプと呼ばれる光源からの光に通し、目的の元素に相当する特定波長の光の強度の減少を検出して定量する装置である。これらの装置により顔料中の微量金属不純物の高精度分析も可能である。表5に表面処理されたアルミ顔料中の微量金属不純物量の分析例を示す。顔

料の原料である鋳物中の不純物や製造過程に使用される処理剤などの微量含有物質中には水銀や砒素などの有害物質を含む場合がある。このような微量無機物質の分析がICPにより可能であり、塗料原料の品質管理を行うことができる。

表5 ICP/AESを用いた顔料中の微量金属不純物量の分析例

試料	表面処理アルミA社	表面処理アルミB社
Cr	ND	ND
Pb	ND	78.3 ppm
Hg	ND	ND
Cd	ND	14.8 ppm

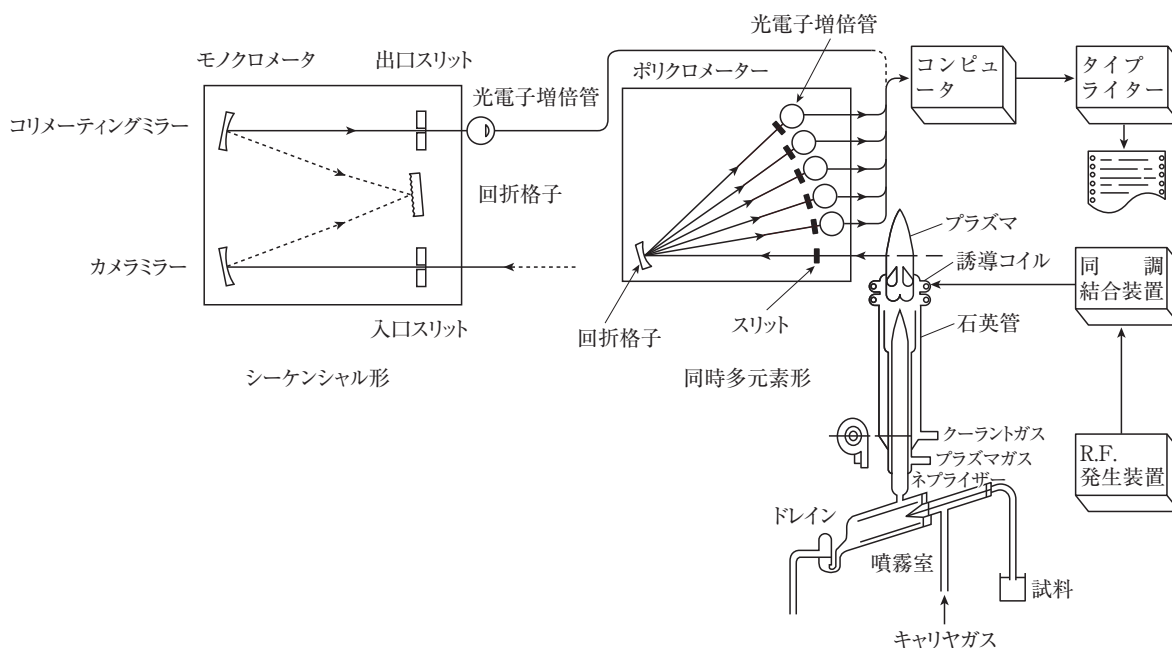
ND:不検出



写真9 誘導結合プラズマ発光分光分析装置

### 3. おわりに

本解説では、塗料を対象とした機器分析法を概説したが、塗料中の微量成分の分析には各種の精密分離分析法が適用される。最新の精密分離分析機器の出現により、今までは困難であった微量かつ高精度な分析も可能となってきたが、分析目的と対象を明確にしたうえで適切な試料の前処理方法と分析法とを組み合わせることが重要であることは変わらない。次号以降では、塗膜を対象とした分析法について、紹介する予定である。



(「分析機器の手引き」2012編集委員会編:「分析機器の手引き」、p.22より転載)

図14 誘導結合プラズマ発光分光分析装置の構成例<sup>8)</sup>

## 参考文献

- 1) 田中丈之：“塗料・塗膜の分析法”，日本化学情報(1986)
- 2) 日本分析化学会編：“分析化学便覧”，丸善(1991)
- 3) 梅澤喜夫、澤田嗣郎、中村 洋：“最新の分離・精製・検出法”，エヌ・ティー・エス(1997)
- 4) 色材協会編：“色材の分析・試験法ハンドブック”，丸善(1976)
- 5) 色材協会編：“色材と高分子のための最新機器分析法”，ソフトサイエンス(2007)
- 6) 日本表面科学会編：“表面分析図鑑”，共立出版(1994)
- 7) 日本分析化学会高分子分析研究懇談会編：“高分子分析ハンドブック”，紀伊國屋書店(1995)
- 8) 「分析機器の手引き」2012編集委員会編：“分析機器の手引き”，日本分析機器工業会(2012)
- 9) 日本材料科学会編：“分析・解析技術と材料”，裳華房(1993)
- 10) 分析化学ハンドブック編：“分析化学ハンドブック”，朝倉書店(1992)