塗料中のバインダーの分析

松 丸 靖

関西ペイント(株)技術本部(神奈川県平塚市八幡 1200)

Analysis of Paint Vehicles

Yasushi MATSUMARU

Kansai Paint Co., Ltd. Technical division, (1200, Yahata, Hiratsuka, Kanagawa-ken)

塗料は、目的、用途に応じて使い分けられるため、種類が多い。塗料組成は、大別すると塗膜成分となる油脂、天然樹脂、各種合成樹脂と可塑剤、乾燥剤、分散剤などの添加剤および顔料と塗膜形成助成分である溶剤とからなる。

塗料中のバインダーとは、顔料を除く塗膜形成成分をいうが、微量に添加される成分(乾燥剤、分散剤などの添加剤)の分析法についてはここでは述べない。

過去において、塗料中のバインダーはじめ塗料用原材料についての分析法が数多く発表されてきたが、塗料中のバインダーの分析法として系統的にまとめられたものは少ない。これというのも塗料の種類が非常に多く、しかも組成的に複雑で類別するのが困難であったためと思われる。塗料の種類についての分類法は種々あるが、ここでは表-1に示すように塗膜主要素別に分類し、代表的な塗料について現在一般的に行なわれている分析法と

新規分析法について簡単に紹介する。なお、分析法の詳細については引用文献を参照されたい。

1 定性分析

はじめにも述べたように、塗料は樹脂、顔料および溶剤などからなる混合物であるので、塗料中のバインダーの分析に際しては、まず顔料を分離する必要がある。顔料分離は、塗料中のバインダーの分析を行なう際きわめて重要なことである。ある種の塗料については、JIS-K-5400~5700に顔料分離用として溶剤組成が規定されている。

顔料分離後の塗料中のバインダーの定性分析には、最も有効でかつ一般的な機器分析法である赤外線吸収スペクトル法(IR法)を用いる。現時点でIR法は塗料成分分析には欠くことのできない手法である。IR法での定性的な結果を得たのち、紫外線吸収スペクトル法(UV法)、ガスクロマトグラフィー(GC法)、核磁気共鳴法(NMR法)、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC法)など他の機器分析法を用いてさらに詳しい分析を行なう^{1)~5)}。

IR法により塗料中のバインダーを分析する際、しばしばビヒクル中の高沸点溶剤吸収のために誤った結果を得ることがあるので、溶剤の挙動に注意を払う必要がある。また、塗料用原材料の標準スペクトルが必要となるが、現在相当数市販されているのでこれらを活用するとよい^{6)~8)}。ただ、塗料中のバインダーが混合成分からなるため、1枚のスペクトルから完全な成分の同定ができないことが多い。通常、物理的、化学的処理を行ない、単離した成分のスペクトルから再度同定するのが原則である。

2 塗料中のバインダーの分析

2.1 油性塗料

油性塗料の代表である油性ペイントのバインダーは、ボイル油を主体とするが、一部天然樹脂や合成樹脂など

表-1 塗料の分類

塗料	油性塗料	<ul style="list-style-type: none"> ボイル油 油性ペイント
	繊維素誘導体塗料	<ul style="list-style-type: none"> ニトロセルロースラッカー アセチルセルロースラッカー セルロースアセテートブチレートラッカー エチルセルロースラッカー
塗料	合成樹脂塗料	<ul style="list-style-type: none"> アルキド樹脂塗料 アクリル樹脂塗料 アミノ樹脂塗料 熱硬化性アクリル樹脂塗料 不飽和ポリエステル樹脂塗料 エポキシ樹脂塗料 ウレタン樹脂塗料 フェノール樹脂塗料 ビニル樹脂塗料 シリコン樹脂塗料 その他
	水系塗料	<ul style="list-style-type: none"> ビニル系エマルジョン塗料 アクリル系エマルジョン塗料 その他

図-1 油性ペイント中のバインダーの IR スペクトル

で変性されているものもある。

油性ペイント中のバインダーは、図-1 のような IR スペクトルを示す。油のスペクトルは、 2930 cm^{-1} の CH_2 伸縮振動、 1735 cm^{-1} のエステル $\text{C}=\text{O}$ 、 $1250\sim 1150\text{ cm}^{-1}$ のエステル $\text{C}-\text{O}$ 吸収などから同定するが、油の種類の判別は困難な場合が多い。

油の種類は UV 法、GC 法、NMR 法などを用いて同定する。詳細についてはすでに別項で述べられているので割愛するが、著者らが用いている GC 法の概要は次の通りである。

ビヒクル固形分 2 g を 500 ml 共セン付三角フラスコにとり、1 N-エタノールカリ 50 ml とトルエン 50 ml を加え、冷却器を取り付けたのち水浴中で 2 hr ケン化する。冷却後 500 ml の分液漏斗に移し、水 300 ml を加えて不ケン化物を分離除去する。水層を別の分液漏斗に移し、1 N-塩酸を加えて酸性とし、クロロホルムで遊離脂肪酸を抽出分離する。クロロホルムを留去したのち、脂肪酸分を 30 ml のメタノールに溶かし、100 ml の丸底フラスコへ移す。これに濃硫酸 0.2 ml を加えたのち冷却器を取り付け約 70°C の水浴中で 30 min 加熱する。冷却後内容物を 100 ml の分液漏斗に移し、水で希釈したのちクロロホルムで脂肪酸メチルを抽出する。クロロホルムを留去したのち GC 分析する。標準脂肪酸メチルのクロマトグラムと比較し油の種類を同定する。

代表的な油脂脂肪酸メチルのクロマトグラムを図-2 に示す。

2.2 繊維素誘導体塗料

代表的な繊維素誘導体塗料として、ニトロセルロース (NC) 形のものやセルロースアセテートブチレート (CAB) 形のものがある。この種の塗料は NC, CAB のほ

図-2 油脂脂肪酸メチルのガスクロマトグラム

図-3 NC ラッカー中のバインダーの IR スペクトル

図-4 CAB ラッカー中のバインダーの IR スペクトル

図-5 NC ラッカーの分析手順

かにアルキド樹脂、アクリル樹脂あるいはアクリル変性アルキド樹脂と可塑剤が配合されている。IR スペクトルの一例を図-3~4 に示す。

NC ラッカーのスペクトルには、NC の $-\text{NO}_2$ による特性吸収が 1650 cm^{-1} 、 1280 cm^{-1} および 840 cm^{-1} に現われる。一方 CAB ラッカーでは、エステル $\text{C}=\text{O}$ 吸収が通常のエステル $\text{C}=\text{O}$ より高波数側の 1750 cm^{-1} に現われるが、アルキド樹脂あるいはアクリル樹脂のエステル $\text{C}=\text{O}$ 吸収の肩として認められる程度なので注意しないと見落とすことがある。

これらの塗料の成分分析は、通常、物理的、化学的処理後に行なう。NC ラッカーについての分析手順を図-5 に示す。

ビヒクルから n -ヘキサン抽出された可塑剤は、IR 法、GC 法、NMR 法、薄層クロマトグラフィーなどにより同定する。最も簡単な方法は IR 法であるが、混合系に関しては問題がある。GC 法は揮発性可塑剤に対しては特に有効であるが、高分子可塑剤の分析には前処理

図-6 NC/アルキド樹脂比定量用検量線

を必要とする。詳細は別項を参照されたい。

NC の化学的処理法は、W.E. Shaefer ら⁹⁾によって提案された 塩化第一鉄-酢酸分解法が有効である。すなわち、ピヒクルを酢酸に溶かし、塩化第一鉄を加えて加熱することによって NC をセルロースに分解するもので、NC 以外の成分には影響を及ぼさない。アルキド樹脂成分は NC 分解液から溶剂抽出できるので詳細に分析できる。

NC とアルキド樹脂の比は、IR スペクトルの 1650 cm^{-1} /1730 cm^{-1} あるいは 840 cm^{-1} /1730 cm^{-1} の吸光度比の関係から定量できる。著者らの用いている検量線を図-6 に示す。

CAB ラッカーについても、溶剂抽出法により成分分離が可能である。CAB は、トルエンに不溶性なのでこれを分離し、IR スペクトルからアセテート含有量が推定できる。G.G. Esposito ら¹⁰⁾は、ケン化後塩酸酸性にして酢酸と酪酸を GC 法で定量したが、著者らは、液体クロマトグラフィーにより定量した。

2.3 アルキド樹脂塗料

アルキド樹脂塗料は、通常、長油性乾性油変性アルキド樹脂をバインダーとして用いる。アルキド樹脂は二塩基酸、一塩基酸、多価アルコールからなるポリエステル樹脂で、分析法については古くから研究されていて文献数も多い^{11)~31)}。

アルキド樹脂塗料中のバインダーの IR スペクトルを図-7 に示す。主要吸収の帰属は、3520 cm^{-1} の ν_{OH} 、2930 cm^{-1} と 2850 cm^{-1} の ν_{CH_2} 、1735 cm^{-1} のエステル C=O、1600 cm^{-1} 、1580 cm^{-1} 、1490 cm^{-1} のベンゼン環、1280 cm^{-1} 、1125 cm^{-1} のエステル C-O および 740 cm^{-1} のベンゼン環隣接 H 4 面外変角振動である。

図-7 のスペクトルからも多くの知見が得られる。そのひとつは 1735 cm^{-1} /2930 cm^{-1} 吸光度比から油長を算出することである¹²⁾。それには組成既知のアルキド樹脂スペクトルから図-8 に示すような検量線をあらかじめ作成しておく必要がある。また、多価アルコールの種類

図-7 アルキド樹脂塗料中のバインダーの IR スペクトル

図-8 アルキド樹脂の油長定量用検量線

を 1500~1300 cm^{-1} および 1300~900 cm^{-1} 領域の特性吸収から同定することができる¹⁷⁾。

より詳しい組成分析が必要な場合には、化学分析法、UV 法、GC 法、NMR 法なども併用して分析する。

GC 法での二塩基酸および一塩基酸分析には、メチルエステル化法で、多価アルコール分析には、アセチル化法で処理する必要がある。得られたクロマトグラムを図-9~10 に示す。

なお、NMR 法によるアルキド樹脂の分析は、報告例も少なく、わずかに C.J. Opp³²⁾ が、フタル酸異性体の分析に適用している程度であるが、不飽和ポリエステル樹脂についての詳細な研究があるので、これらについてあとで述べる。

図-9 二塩基酸および一塩基酸メチルのガス chromatogram¹⁹⁾

図-10 多価アルコールアセチルの
ガスクロマトグラム¹⁸⁾

2.4 アクリル樹脂塗料

アクリル樹脂塗料中のバインダーは、一般的にはメタクリル酸エステルを主体とする熱可塑性アクリル樹脂と可塑剤からなる。

代表的なアクリル樹脂塗料中のバインダーの IR スペクトルを 図-11 に示す。

図-11 アクリル樹脂塗料中のバインダーの IR
スペクトル

アクリル樹脂の分析は IR 法で詳細に分析できるが、成分数が多いものには GC 法を併用し、より確実なデータを得る必要がある。

J. Strassburger ら³³⁾, G.G. Esposito ら³⁴⁾, R.L. Gatrell ら³⁵⁾ は熱分解 GC 法を, D.L. Miller ら³⁶⁾ は Zeisel 反応-GC 法を組み合わせ, D.G. Anderson ら³⁷⁾ は Zeisel 反応-GC 法-IR 法を組み合わせアクリル樹脂の分析を行なっている。また, S.P. Frankoski ら³⁸⁾ はアルカリ熔融反応 GC 法を用いてアクリル樹脂を含むカルボン酸エステルの分析を行なっている。

熱分解 GC 法では, メタクリル酸エステルはモノマーに解重合するが, アクリル酸エステルは一部しか解重合せず, 複雑に分解するため定量的取扱が困難である。

Zeisel 反応-GC 法では, アルコキシ基をヨウ化物物として分析するためメタクリル酸エステルとアクリル酸エステルの区別ができず, また, 高級アルコールエステルについての分析が困難である。表-2 に D.G. Anderson らの分析結果を示す。

NMR 法を用いた研究は, L.C. Afremow³⁹⁾ によってメタクリル酸メチル-アクリル酸ブチル共重合物, Y. Yamashita^{40)~41)} らによってスチレン-メタクリル

表-2 アクリル酸エステルター
ポリマーからのヨウ化ア
ルキル回収率再現性³⁷⁾

	アクリル 酸メチル (%)	アクリル 酸エチル (%)	アクリル 酸ブチル (%)
1	33.1	33.1	33.2
2	33.5	33.4	33.6
3	33.7	33.0	33.5
4	34.0	33.1	32.7
5	33.2	33.3	33.1

酸メチル共重合物, スチレン-アクリル酸メチル共重合物についての分析例があるが, いずれも組成的には単純なものである。高分子樹脂につ

ての NMR 法の適用例が少ないのは, 分子量が大きいために生ずる分子鎖の部分的な運動阻害が原因し, スペクトルは幅広いものになり, 化学シフトのわずかな差を識別することがむずかしいために高分子への応用研究が遅れており, 今後の研究が待たれている⁴²⁾。

2.5 アミノ樹脂塗料

一般にアミノ樹脂塗料と呼ばれるものは, アミノ樹脂とアルキド樹脂を結合させたものである。

塗料用ビヒクルとして用いられるアミノ樹脂は, メラミン-ホルムアルデヒド樹脂, 尿素-ホルムアルデヒド樹脂およびベンゾグアナミン-ホルムアルデヒド樹脂の三

図-12 メラミン樹脂塗料中のバインダーの
IR スペクトル

図-13 メラミン樹脂/アルキド樹脂比定量用
検量線

種類である。

これらのうち、メラミン樹脂塗料中のバインダーの IR スペクトルを 図-12 に示す。メラミン樹脂とアルキド樹脂の比は 1550 cm^{-1} または 815 cm^{-1} (トリアジン環)/ 1735 cm^{-1} (エステル C=O) 吸光度比から求めた検量線 図-13 を用いて定量できる。

アミノ樹脂塗料中のアルキド樹脂を詳細に分析するには、M.H. Swann ら⁴³⁾が提案したジオキサン中での塩酸分解法によりアミノ樹脂を分離する方法が有効である。

固形分として 1~2 g 含むビヒクルを 50 ml のジオキサンに溶かし、6 N-塩酸 1.5 ml を加えて 60~70°C でかきまぜながら加温し、不溶化して沈殿したアミノ樹脂をロ別する注1)。アルキド樹脂は、ロ液中に存在するのでこれを集めて 2・2 に準じて分析すればよい。

注 1) ベンゾグアナミン樹脂は沈殿を生成しない。

ビヒクル中のアミノ樹脂は単離できないため、通常、化学的方法、吸光光度法、UV 法などを用いて直接分析する^{2), 44)}。

2・6 熱硬化性アクリル樹脂塗料

熱硬化性アクリル樹脂塗料は、反応性基を含むアクリル樹脂とメラミン-ホルムアルデヒド樹脂のようなアミノ樹脂からなる。

代表的な熱硬化性アクリル樹脂塗料中のバインダーの IR スペクトルを 図-14 に示す。この種の塗料も 2・5 に示した方法で分離したのち、熱硬化性アクリル樹脂についての分析を行なえばよい。

図-14 熱硬化性アクリル樹脂塗料中のバインダーの IR スペクトル

熱硬化性アクリル樹脂は、アクリル樹脂塗料に用いられている熱可塑性アクリル樹脂に比べると組成的に複雑で、IR による同定がむずかしい。須賀ら⁴⁵⁾は、市販の熱硬化性アクリル樹脂塗料について IR 法で分析し、結果を報告しているが、当時の熱硬化性アクリル樹脂に比べると最近の樹脂は相当複雑化してきている。

IR スペクトルにより概略の組成が把握されたならば、熱分解 GC 法により少量成分の確認をするとよい。著者らは、IR 法、熱分解 GC 法、Zeisel 反応-GC 法を併用して分析しているが、定量的に満足できる方法は開発されていない。今後、2-エチルヘキシルあるいはラウリルエステルのような高沸点モノマーをいかに分析す

るかが問題となろう。

アクリル樹脂分析への NMR 法の適用については、すでに述べたが、組成的な複雑さに加えて分子量の問題があり、分析方法を確立するまでにはなお時間がかかりそうである。

2・7 不飽和ポリエステル樹脂塗料

不飽和ポリエステル樹脂塗料は、ビヒクルに不飽和基を含むポリエステル樹脂とこれを溶かす不飽和モノマーを用い、過酸化触媒によって両者の間で橋かけさせ硬化する塗料である。一般に樹脂中の不飽和基は、無水マレイン酸やフマル酸が用いられ、モノマーとしてはスチレンモノマーが用いられる。

不飽和ポリエステル樹脂塗料中のバインダーの IR スペクトルを 図-15 に示す。アルキド樹脂スペクトルと大きく異なる点は 1645 cm^{-1} および 780 cm^{-1} に C=C 吸収が現われるところである。

図-15 不飽和ポリエステル樹脂塗料中のバインダーの IR スペクトル

不飽和ポリエステル樹脂の分析は、アルキド樹脂の分析に準じて行なえる。

R.C. Hirt ら⁴⁶⁾は、不飽和ポリエステル樹脂を化学的処理をせずに直接 UV 法により定量している。

GC 法での分析は、前に述べたように、二塩基酸はメチルエステル化し、二価アルコールはアセチル化したのち行なう。

不飽和ポリエステル樹脂塗料は、NMR 法での分析が容易である。D.F. Percival ら⁴⁷⁾は、1964 年にポリエステル樹脂の分析に NMR 法を用い、NMR スペクトルの帰属を明らかにし、5 種のポリエステル樹脂について半定量分析した。L.C. Afremow³⁹⁾は、8 種のポリエステル樹脂の定量分析を、M.L. Yeagle⁴⁸⁾も、8 種のポリエステル樹脂について定量分析し、いずれも理論値に對しよく一致した値が得られている。

M.L. Yeagle は、60°C の真空乾燥器中で脱溶剤した樹脂を重水素化クロロホルムなどで 10% に溶かし、

表-3 分析結果⁴⁸⁾

成 分	分析 値	配合 値
プロピレングリコール	52.3% mol	52.4% mol
無 水 マ レ イ ン 酸	22.2	23.8
無 水 フ タ ル 酸	25.5	23.8

図-16 プロピレングリコール-無水マレイン酸-イソフタル酸形ポリエステル樹脂の NMR スペクトル⁴⁷⁾

Varian HA-100 NMR 装置を用いて スペクトルを測定した。プロピレングリコール-無水マレイン酸-無水フタル酸形ポリエステル樹脂についての定量結果を 表-3 に示す。

図-16 に D.F. Percival らの得た NMR スペクトルを示す。

2.8 エポキシ樹脂塗料

エポキシ樹脂塗料は、ビスフェノールA-エピクロルヒドリン形のエポキシ樹脂をポリアミン、ポリアミド樹脂を硬化剤として用いる二液形塗料、アミノ樹脂あるいはフェノール樹脂と併用する一液形塗料などがある。

図-17 エポキシ樹脂の IR スペクトル

図-18 エポキシ樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラム

エポキシ樹脂の IR スペクトルを、図-17 に示す。エポキシ樹脂は、分子量の増加に伴い 917 cm^{-1} のエポキシ基が減少し、3460 cm^{-1} の OH 吸収が増加するという特徴を示す。1605 cm^{-1} のベンゼン環に対する 917 cm^{-1} の吸光度比によりエポキシ樹脂の分子量が推定できるが、GPC 法が開発され、分子量分布の相異が一目でわかるようになった。図-18 に分子量の異なるエポキシ樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラムを示す。

2.9 その他の塗料

2.9.1 ウレタン樹脂塗料

ウレタン樹脂塗料には、ポリエステルポリオール、アクリルポリオールなどとイソシアネートプレポリマーからなる二液形塗料、ブロックイソシアネートを硬化剤とした一液形塗料や湿気硬化塗料などがある。

イソシアネートプレポリマーや各種ウレタン樹脂の NMR 分析に関する一寸木の総説がある⁴⁹⁾。

2.9.2 フェノール樹脂塗料

フェノール樹脂塗料のビヒクルにはフェノール樹脂を油、天然樹脂、各種合成樹脂で変性したものが用いられる。

フェノール樹脂の IR 法での分析については、P.J. Secrest⁵⁰⁾ の研究がよくまとめられていて参考になる。

また、NMR 法については、L.P. Lindeman ら⁵¹⁾ のアルキルフェノールをアセチル化しアルキル側鎖の識別をした研究、H.A. Szymanski ら⁵²⁾ のフェノール樹脂の研究などがある。

2.9.3 水性塗料

水性塗料を分析するには、前もって水を除去しておくなければならない。その後有機溶剤で再溶解してから IR 法、GC 法、NMR 法などで分析するが、エマルジョン形の場合は、分子量が大で容易に溶解しないことがある。中和剤を用いて水溶化しているものは、通常、塩酸性にすると樹脂が析出するのでこれを集め水洗したのち常温で乾燥し溶剤に溶かす。この場合、水溶性アミノ樹脂は分解する可能性があるので注意する必要がある。

以後の分析は、溶剤形塗料に準じて行なう。

以上、「塗料中のバインダーの分析」と題して代表的な塗料のバインダーについて述べた。本文からも明らかになったと思うが、現時点で塗料中のバインダーを機器分析法のみで行なうことは困難である。分析過程の随所で物理的、化学的手法と有機的に組み合わせていかなければならない。高級な分析機器が必ずしも最高の結論を出すとはいえない。すべての分析において最良の条件で測定できるよう物理的、化学的処理法をくふうすべきであろう。

塗料中のバインダーの分析に適用できる機器分析法で最も有効なのは IR 法であろう。これに GC 法、NMR

法を加えて IR 法の不足を補ない、さらに GPC 法を併用して有機的に組み合わせていく必要がある。高分子化学の進歩は目ざましく、これに追従すべく分析手法の開発に取り組んでいかなければならないであろう。

(昭和 48 年 5 月 11 日受理)

文 献

- 1) 高岡ら, 色材, **37**, 343 (1964) **37**, 393 (1964); **40**, 75 (1967); **40**, 350 (1970)
- 2) 神原・藤原編 “高分子分析ハンドブック” (1965) 朝倉書店
- 3) B.M. Perfetti *et al.*, *Offic. Dig.*, **33**, 1006 (1961)
- 4) 木下, 色材, **42**, 273 (1971)
- 5) 木下, 色材, **46**, 177 (1973); 長倉ら, 色材, **46**, 200 (1973); 丹野ら, 色材, **46**, 210 (1973)
- 6) Infrared Spectroscopy Committee of the CHICAGO SOCIETY FOR PAINT TECHNOLOGY, *Offic. Dig.*, **33**, Part 2 (1961)
- 7) Hummel/Scholl, “Atlas der Kunststoff-Analyse” Teil 1, 2 Carl Hanser Verlag, München (1968)
- 8) Infrared Spectroscopy Committee of the CHICAGO SOCIETY FOR PAINT TECHNOLOGY, “INFRA-RED SPECTROSCOPY Its Use in the Coating Industry”, Federation of Societies for Paint Technology (1969)
- 9) W.E. Shaefer *et al.*, *Anal. Chem.*, **25**, 1226 (1953)
- 10) G.G. Esposito *et al.*, *J. Paint Tech.*, **43**, 60 (1971)
- 11) R.W. Stafford *et al.*, *Anal. Chem.*, **26**, 656 (1954)
- 12) N.M. Peacock, *Offic. Dig.*, **27**, 702 (1955)
- 13) M.H. Swann *et al.*, *Anal. Chem.*, **27**, 1604 (1955)
- 14) C.A. Lucchesi, *Offic. Dig.*, **30**, 212 (1958)
- 15) M.L. Adams *et al.*, *Anal. Chem.*, **30**, 1332 (1958)
- 16) B.M. Perfetti *et al.*, *Offic. Dig.*, **33**, 1006 (1961)
- 17) 長倉ら, 色材, **41**, 542 (1968)
- 18) G.G. Esposito *et al.*, *Anal. Chem.*, **33**, 1854 (1961)
- 19) G.G. Esposito *et al.*, *Anal. Chem.*, **34**, 1048 (1962)
- 20) 白井ら, 色材, **37**, 384 (1964)
- 21) J. Rawlinson *et al.*, *J. Oil & Colour Chemists' Assoc.*, **50**, 373 (1967)
- 22) ASTM Designation, D 563-52 (Reapproved 1970)
- 23) ASTM Designation, D 1306-56 (70)
- 24) ASTM Designation, D 1307-56 (70)
- 25) ASTM Designation, D 1397-60 (70)
- 26) ASTM Designation, D 1398-69
- 27) ASTM Designation, D 1615-60 (70)
- 28) ASTM Designation, D 1651-61 (70)
- 29) ASTM Designation, D 2455-69
- 30) ASTM Designation, D 2456-69
- 31) ASTM Designation, D 2690-68
- 32) C.J. Opp, *Offic. Dig.*, **36**, 42 (1964)
- 33) J. Strassburger *et al.*, *Anal. Chem.*, **32**, 454 (1960)
- 34) G.G. Esposito *et al.*, *Anal. Chem.*, **36**, 2183 (1964)
- 35) R.L. Gatrell *et al.*, *Anal. Chem.*, **37**, 1294 (1965)
- 36) D.L. Miller *et al.*, *Anal. Chem.*, **33**, 677 (1961)
- 37) D.G. Anderson *et al.*, *Anal. Chem.*, **43**, 894 (1971)
- 38) S.P. Frankoski *et al.*, *Anal. Chem.*, **44**, 507 (1972)
- 39) L.C. Afremow, *J. Paint Tech.*, **40**, 503 (1968)
- 40) Y. Yamashita *et al.*, *J. Polymer Sci.*, **B 3**, 625 (1965)
- 41) Y. Yamashita *et al.*, *J. Polymer Sci.*, **B 3**, 637 (1965)
- 42) 畑田, 高分子, **16**, 284 (1967)
- 43) M.H. Swann *et al.*, *Anal. Chem.*, **29**, 1361 (1957)
- 44) ASTM Designation, D 1597-60
- 45) 須賀ら, 色材, **38**, 441 (1965)
- 46) R.C. Hirt *et al.*, *Anal. Chem.*, **27**, 354 (1955)
- 47) D.F. Percival *et al.*, *Anal. Chem.*, **36**, 1574 (1964)
- 48) M.L. Yeagle, *J. Paint. Tech.*, **42**, 472 (1970)
- 49) 一寸木, 色材, **45**, 88 (1972)
- 50) P.J. Secrest, *Offic. Dig.*, **37**, 187 (1965)
- 51) L.P. Lindeman *et al.*, *Anal. Chem.*, **36**, 2414 (1964)
- 52) H.A. Szymanski *et al.*, *J. Polymer Sci.*, Part A, **3**, 63 (1965)