Studies on the Behavior of Inorganic Ions
Caused by Electrodeposition Process. IV.

UDC
667.644.087
:546.47-128

The Determination of Zinc in Electrodeposited Film
by Atomic Absorption Spectroscopy

Tatsuo SATO, Yoshiaki MOTOYAMA
and Keiichi UCHIDA
Nippon Oils and Fats Co., Ltd.

Abstract

It was reported in the previous paper that zinc in electrodeposited film can be determined quantitatively by means of atomic absorption spectroscopy. In this experiment, zinc in electrodeposited paint film was analyzed quantitatively by an Atomic Absorption Spectrometer to determine the relationship between the concentration of zinc in electrodeposited film and that in the electrodeposition paint. An acrylic resin emulsion and a water soluble alkyd resin solution were used.

It was found that the amount of zinc in electrodeposited film increased linearly with the increase in the concentration in paint and the ratio of them was 1:1, indicating that the concentration of zinc in paint does not increase during the continuous electropainting process. It was suggested that the velocity of electrophoresis of zinc is the same as that of the resin and that zinc is strongly bonded to the resin, probably to the carboxyl groups in the resin.

Ion exchange method was tested to remove the zinc in paint, and it was found that the concentration of zinc in paint decreased with the increase in the amount of cation exchange resin added and that zinc was removed completely by the use of enough cation exchange resin. It appears that zinc can be removed more easily than amine by the cation exchange resin.

The chemical structure of zinc present in the electrodeposition paint was also discussed.

水溶性樹脂塗料の電着塗装時にみられる 各種無機イオンの挙動について(第4報)

UDC
667.644.087
:546.47-128

原子吸収分光光度法による亜鉛の定量

佐藤達雄*・元山芳彰*・内田慶一*

要 旨

第3報¹⁾で電着塗料あるいは電着塗膜中の微量の亜鉛が原子吸収分光光度法によって定量的に分析できることを報告した。本実験では前報で報告した方法を用いて実際に亜鉛を含む電着塗料を電着塗装し、塗膜中の亜鉛を定量し、塗料液中の亜鉛濃度と電着塗膜中の亜鉛濃度との関係を明らかにした。電着塗料としてアクリル系エマルジョン型電着塗料とアルキド系水溶性型電着塗料のクリアーを用いた。

電着塗膜中の亜鉛含有量は塗料液中の亜鉛濃度が増加するに従って直線的に増加し、単位固型分に対する塗料中の亜鉛量と塗膜中の亜鉛量との比は、エマルジョン型塗料、水溶性型塗料両者ともほぼ一であることを知った。

さらに亜鉛イオンの除去方法についても検討し、亜鉛イオンが陽イオン交換によって除去でき、陽イオン交換樹脂の量を十分大きくすることにより完全に除去することができると確認した。

1. 緒 言

電着塗装において被塗物金属表面からの金属の溶出は不可避である²⁾。したがって電着塗装を続けてゆくに従って溶出金属、および外部より混入してくる金属などが塗料液中に蓄積され塗料を汚染してゆく。これら金属が塗料粒子と化学的な結合をつくらず、また塗料粒子に物理的に吸着せず、陽イオンとして独立に存在するならば陽極被塗物面への電気泳動はなく、したがって電着塗膜中への混入はない。しかし実際には陽イオンもいく分塗料粒子に引っ張られてゆき塗膜中へ入り込み各種の塗膜欠陥を引き起こすことが知られている。陽イオンとして存在するはずのアミンの塗料中への蓄積量が計算値よりも小さいのは、やはりアミンが塗料粒子といっしょに塗膜中へ持ち込まれるからである。特にエマルジョン型塗料の場合アミンの塗料中への蓄積量が水溶性型塗料と比べて著しく小さいが^{3,4)}、これはアミンがエマルジョン粒子中に溶け込んでいるためであると考えられる。

金属イオンの電着塗膜中への持ち込み量を知ることは

塗料の再生管理をする上に有力な資料となる。金属イオンの持ち込みが多ければ塗膜自体は金属イオンに対して敏感になるが塗料中への蓄積速度におそく、逆に金属イオンの持ち込みが少なければ塗膜への影響は小さいが蓄積速度は早く、イオン交換など塗料再生操作のひん度が多くなるわけである。

過去電着塗膜中の金属の分析に関する報告は内田ら^{5,6)}によるトレーサー法の報告の他、鉄に関する報告^{7,8,9)}がわずかにあるのみであり、組織的な研究はまだなされていないようである。

筆者らはリン酸亜鉛処理皮膜に対する電着塗装において最も塗料中に蓄積されやすいと思われる亜鉛について、塗料液中の亜鉛濃度と塗膜中の亜鉛濃度との関係を求め、さらに亜鉛イオンを除去するためのイオン交換方法についても検討した。

初めにリン酸亜鉛鉄板および亜鉛板に電着し、電着塗膜をアルコールで溶解し被塗物金属から塗膜中への溶出亜鉛の量を定量することを試みたが、アルコールで塗膜を溶解する際に塗膜のみでなく被塗物金属素地からの亜鉛の溶出が多く、塗膜中の亜鉛のみを定量することができなかった。したがって本実験では亜鉛を種々の濃度で塗料に加え、それをリン酸鉄板に電着し、その電着塗膜

昭 43.4.30 受理

* 日本油脂株式会社戸塚工場
横浜市戸塚区下倉田町

中の亜鉛の量, すなわち塗料中から塗膜中へ持ち込まれる亜鉛の量を測定し, 電着塗装時における塗料中の亜鉛の収支を検討した。

2. 実 験

2.1 実験条件

2.1.1 測定装置および測定条件

測定装置にはSP-90原子吸収分光光度計(英国Unicam Instruments Ltd. 製)を用い, 測定は次のような条件で行なった。

測定波長	215m μ
スリット幅	0.25 mm
放電電流	12mA
空気流量	1.0l/min
アセチレン流量	1.5l/min

吸光度はブランク試料を○標準とした。

2.1.2 塗料および試薬

亜鉛添加物として市販特級硫酸亜鉛 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を用い, 水はイオン交換水を, アルコール類は市販特級品をそのまま使用した。

塗料

エマルジョン型クリヤー

アクリル系樹脂

分子量 2,000~2,500

酸 価 約 40

濃 度 約 10%

水溶性型クリヤー

アルキド系樹脂

分子量 1,500~2,000

酸 価 約 100

濃 度 約 10%

イオン交換樹脂

陰イオン交換樹脂

ダイヤオン SA-20A 日本錬水(株) 製

陽イオン交換樹脂

アンパーライト IRC-50

ローム・アンド・ハース(株) 製

試験板

磨鋼板リン酸鉄処理板 #1077

2.1.3 電着塗装条件

100 V, 2 分間

塗料温度 $20 \pm 2^\circ\text{C}$

2.2 電着塗膜中の亜鉛の定量

亜鉛濃度を変えた電着塗料クリヤーを作製し, リン酸鉄処理板に電着し, 電着塗膜中の亜鉛を定量し, 塗料中

の亜鉛濃度と電着塗膜中の亜鉛濃度との関係を求めた。

初めに亜鉛濃度の異なるクリヤー(固型分約10%)を作製し, それらクリヤーをそれぞれ1ml ずつ採り, 20°C 恒温で2時間乾燥し, 次にその乾燥した塗料を10 ml のアルコールに溶解し, そのアルコール溶液の吸光度を測定した。図-1 (a) に乾燥塗料をメタノールで溶解した時の吸光度曲線を, 図-1 (b) にエタノールで溶解した時の吸光度曲線を示す。たて軸は吸光度で横軸はアルコール溶液中の亜鉛濃度である。

図-1 (a) メタノール溶液中の亜鉛濃度と吸光度の関係

図-1 (b) エタノール溶液中の亜鉛濃度と吸光度の関係

次に先に作製した亜鉛濃度の異なるクリヤーをリン酸鉄処理鉄板に電着し, 水洗後 20°C で2時間乾燥し, その乾燥塗膜をアルコールで溶解し, 次にそのアルコール溶液の樹脂濃度(固型分)が図-1 作製において測定したアルコール溶液と同じになるようにアルコールを加えて調整した。図-2 にその電着塗膜のアルコール溶液の吸光度曲線を示す。横軸は電着塗料中の亜鉛濃度であり, たて軸は横軸の亜鉛濃度の塗料を電着したときの塗膜のアルコール溶液の吸光度である。図-2 から塗料中の亜鉛濃度が増加するに従って, 塗膜中の亜鉛濃度も増加

図-2 (a) 塗料中の亜鉛濃度と電着塗膜の
メタノール溶液の吸光度の関係

図-2 (b) 塗料中の亜鉛濃度と電着塗膜の
エタノール溶液の吸光度の関係

してゆくことがわかる。図-2(a)は電着塗膜のメタノール溶液の吸光度曲線であるが、水溶性型塗料の電着塗膜はメタノールに完全に溶解せず白濁したので測定していない。

図-2で測定したアルコール溶液の樹脂濃度は図-1で測定したアルコール溶液と同じ濃度に調整してあるので図-1を検量線として使用し、塗膜中の亜鉛の絶対量を求めることができる。

表-1は亜鉛濃度の異なる塗料を電着した時の電着塗膜中の亜鉛濃度を塗料中の亜鉛濃度と比較したものである。両者とも固型分中の濃度で表わしているので電着塗装時における塗料中の亜鉛の収支を知ることができる。表-1の最後の列は電着塗膜中の亜鉛の濃度を塗料中の亜鉛の濃度で割った数字で、この数字が1より大きければ電着時に亜鉛は選択的に塗膜中の持ち込まれることになり、逆に1より小さければ電着時に塗料中に取り残され蓄積されていくことになる。表-1(a), (b)にみるようにエマルジョン型塗料においても水溶性型塗料においても、さらに溶媒としてメタノールを使用した場合も、エタノールを使用した場合も、すべてこの数字はほぼ1であった。このことから塗料中の亜鉛は電着時において塗

表-1 (a) 塗料中の亜鉛濃度と塗膜中の亜鉛濃度
との関係

塗料中の 亜鉛濃度 ppm	A. 塗料中の固 型分に対する亜 鉛濃度 ppm	B. 塗膜中の固 型分に対する亜 鉛濃度 ppm	B/A
5.2	65.5	63.9	0.98
10.4	130.8	132.5	1.01
20.8	261.6	264.5	1.01
41.6	523.1	516.5	0.99
52.1	653.9	593.6	0.91
83.3	1,046.2	1,031.2	0.99
104.1	1,307.8	1,070.2	0.82

塗料：エマルジョン型

溶媒：メタノール

表-1 (b) 塗料中の亜鉛濃度と塗膜中の亜鉛濃度
との関係

	塗料中の 亜鉛濃度 ppm	A. 塗料中の固 型分に対する 亜鉛濃度 ppm	B. 塗膜中の固 型分に対する 亜鉛濃度 ppm	B/A
エ マ ル ジ ョ ン 型 塗 料	5.2	62.1	84.4	1.36
	10.4	115.8	188.7	1.63
	20.8	248.0	287.1	1.16
	41.6	521.0	551.3	1.06
	52.1	524.6	614.1	1.17
	83.3	967.7	894.2	0.92
	104.1	997.1	1,083.1	1.09
水 溶 性 型 塗 料	5.2	54.5	63.8	1.17
	10.4	107.7	137.0	1.27
	20.8	214.3	230.5	1.08
	41.6	442.8	399.4	0.90
	52.1	553.6	556.2	1.00
	83.3	878.4	967.0	1.10
	104.1	1,050.5	1,136.8	1.08

溶媒：エタノール

料粒子と全く同じように泳動することがわかる。これは亜鉛が塗料中において樹脂となんらかの形で強く結合しているためであると考えられる。

2.3 イオン交換による亜鉛の除去

亜鉛が電着時に塗料粒子とともに陽極である被塗物へ向って電気泳動することが明らかになったが、それでは亜鉛が塗料液中でどのような化学的形態をとっているかを知ることは興味深い。

亜鉛はイオン化傾向が大きいので水溶液中で容易にイオン化するが単に水和イオン $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ として塗料液中に存在するとはかぎりず難溶性塩や錯イオンを形成している可能性がある。最も常識的に考えられるのはカルボン酸樹脂と塩を形成することであるが、その他アミ

ンを配位子として錯イオン $[\text{Zn}(\text{RNH}_2)_6]^{2+}$ を形成することも考えられ、あるいはアルカリ性浴中では $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ など陰イオンとして存在する可能性もある。

筆者らは亜鉛を含む電着塗料をイオンを交換し、塗料中の亜鉛濃度の変化を調べ、亜鉛が塗料中でどのようなかたちで存在しているかを知る参考資料とした。

亜鉛を含む塗料を 100 ml 採り、陰イオン交換樹脂ダイヤイオン SA-20A と陽イオン交換樹脂アンバーライト IRC-50 をそれぞれ 25 ml 別々に入れかくはんし、pH が一定になるまでイオン交換を続けたのち金網でイオン交換樹脂を口過し、交換後の塗料を 1 ml 採り 20°C で 2 時間乾燥し、アルコールで溶解後そのアルコール溶液の吸光度を測定した。

表-2 は溶媒としてメタノールを使用した場合のイオン交換による亜鉛の吸光度の変化を示す。いずれの場合も陰イオン交換では吸光度の変化はないが陽イオン交換後の吸光度は陽イオン交換前の吸光度より著しく低くなっており亜鉛がイオン交換により除去されたことを示している。表-3 は溶媒としてエタノールを使用し、陽イオン交換樹脂の量を変えて吸光度の変化を調べた結果である。エマルジョン型塗料においても水溶性型塗料においても陽イオン交換樹脂の量が増加するに従って塗料中の亜鉛の量が減少してゆくことを示している。亜鉛濃度

表-2 イオン交換による吸光度変化

塗料中の 亜鉛濃度 ppm	陽イオン 交 換	吸 光 度	陰イオン 交 換	吸 光 度
104.1	交 換 前	0.88	交 換 前	0.88
	交 換 後	0.86	交 換 後	0.11
52.1	交 換 前	0.66	交 換 前	0.69
	交 換 後	0.80	交 換 後	0.04

塗料：エマルジョン型 溶媒：メタノール

表-3 陽イオン交換樹脂の量を変えたときの吸光度変化

電 着 塗 料 Zn, 104.1 ppm	塗料 100 ml に添加した陽イ オン交換樹脂 ml	陽イオン 交 換 前	陽イオン 交 換 後
エマルジョン型	10	0.61	0.05
	30	0.61	0
	50	0.61	0
水 溶 性 型	10	0.57	0.12
	30	0.57	0.03
	50	0.57	0.02

10 ppm の塗料 100 ml に対して陽イオン交換樹脂 10 ml はそのイオン交換容量から計算して亜鉛を完全に除去するに充分な量であるがまだ亜鉛がいくらか残っている傾向がみられるのは興味深い。これは後に述べるように電着用樹脂のカルボキシル基と陽イオン交換樹脂のカルボキシル基の亜鉛に対する親和性や数などに関与していると考えられる。一般に塗料中の金属イオンは陽イオン交換によって容易に除去できると考えられているが、実際には金属イオンの塗料粒子に対する親和性も考慮する必要がありそれほど容易に除去できるとはかぎらない。

3. 考 察

塗料中の亜鉛が電着塗装時に陽極である被塗物金属へ向って塗料粒子と全く同じ速度で電気泳動することが明らかになったが、これは亜鉛が電着用樹脂分子のカルボキシル基と結合しているためであると考えられる。亜鉛を電着塗料中に多量に加えると樹脂が凝集し、また 100 ppm 程度の微量を添加した時にも白く濁るが、この現象も亜鉛が樹脂分子のカルボキシル基と反応していることを裏付けている。

次にイオン交換の実験結果について考察する。亜鉛が完全に陽イオンとして塗料中に独立して存在するならば微量の陽イオン交換樹脂で完全に除去することができるはずであるが、実際には表-3 にみるように計算量の約 100 倍の陽イオン交換樹脂を入れてもまだ完全に除去することができない。この事実も亜鉛が陽イオンとしてのみ存在するのではなく樹脂分子と結合して難溶性塩を形成している証拠である。本実験で使用した陽イオン交換樹脂アンバーライト IRC-50 は交換基としてカルボキシル基をもつ弱酸型であるので電着用樹脂分子のもつカルボキシル基と亜鉛に対する競争反応を考えることができる。アンバーライト IRC-50 の 1 ml に存在するカルボキシル基の数は水溶性型樹脂の 1 ml に存在するカルボキシル基の数の約 2 倍であり、エマルジョン型樹脂の約 5 倍である。陽イオン交換樹脂のカルボキシル基と電着用樹脂分子のカルボキシル基と亜鉛に対する反応性が全く同じであれば両樹脂のカルボキシル基の数の比から簡単に亜鉛のイオン交換される量を計算することができるが、本実験の結果からみると陽イオン交換樹脂のカルボキシル基の方が反応性はいく分高いようである。これは立体効果の影響などもあろうが電子説から説明することができる。アンバーライト IRC-50 は図-3 (a) に示すような構造をもっているが、カルボキシル基をもつ炭素原子にメチル基が付いている。このメチル基の +I 効果によりカルボキシル基は活性となり、単に不活性な $-\text{CH}_2$ 基

図-3

$-\text{CH}_2-$ 鎖に付いている電着用樹脂分子のカルボキシル基より反応性が高くなっている。

次に興味があるのは陽イオン交換樹脂が亜鉛とアミンのどちらを選択的に交換するかという問題である。アミンを選択的に交換するならば電着用樹脂が凝集するだけで亜鉛を除去することができない。前に述べた実験で樹脂を凝集させることなく亜鉛を除去することができたので亜鉛を選択的に交換すると推測できるが、確認実験として次のような実験を行なった。初めに電着用塗料中に亜鉛濃度 1% の硫酸亜鉛を添加する。樹脂が凝集して白い沈殿ができるがこれは樹脂分子のカルボキシル基と亜鉛イオンが次のように反応してアミンを遊離するためである。

これに充分なアミンを加えた後陽イオン交換樹脂を多量に添加しかくはんしながら放置する。アミンだけを加えたものでは沈殿は溶解しないが、陽イオン交換樹脂を加えたものでは沈殿が再び溶解し元の状態に戻る。これは次のように陽イオン交換樹脂 ($\text{R}'(\text{COO})_2$ と記す) が電着用樹脂から亜鉛を取り去るからである。

以上の実験から陽イオン交換樹脂は亜鉛を選択的に交換することが明らかである。

次に電着塗料の管理には直接関係はないが興味ある実験結果が得られたので中間報告する。亜鉛イオン 10ppm 含むイオン交換水にカセイソーダとモルホリンをそれぞれ添加して pH を変えイオン交換をした。表-4 が亜鉛

表-4 pH の変化によるイオン交換効果の相違

添加物	pH	イオン交換	イオン交換前	イオン交換後
水酸化ナトリウム	9.02	陰イオン交換	0.41	0.33
		陽イオン交換	0.41	0.15
	9.71	陰イオン交換	0.63	0.12
		陽イオン交換	0.63	0.08
モリホリン	9.05	陰イオン交換	0.42	0.40
		陽イオン交換	0.42	0.19
	9.47	陰イオン交換	0.52	0.13
		陽イオン交換	0.52	0.08

による吸光度の変化であるが pH の高いところでは陰イオン交換によっても亜鉛濃度が減少している。これは亜鉛はアルカリ性溶液中で水酸化亜鉛 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ を形成するが、過剰のアルカリを加えることによりさらに次のような反応を起こして溶解するからである。

また陽イオン交換によっても亜鉛が減少するのは亜鉛と水酸基の配位結合が亜鉛と陽イオン交換樹脂のカルボキシル基との結合よりも弱いからであると考えられる。この結果は今後組織的な実験によって確認する必要がある。

終りに発表の許可を与えられた当社山下健二郎工場長に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 佐藤, 元山, 大江, 勝又, 内田, 色材, 41, 9 (1968)
- 2) 外島, 目黒, 金属表面技術, 17, 270 (1966)
- 3) 技術資料, Monsanto Company RJ-100
- 4) 元山, 佐藤, 大江, 田中, 日本油脂(株) 社内報告書 (1967)
- 5) 内田, 山崎, 草野, 色材, 39, 238 (1966)
- 6) 内田, 山崎, 草野, 色材, 40, 2 (1967)
- 7) 柴田, 佐藤, 色材, 38, 384 (1965)
- 8) A. R. H. Tawn, J. R. Berry, Off. Dig., 48, 790 (1965)
- 9) 中村, 永沢, 香川, 工化, 70, 151 (1967)
- 10) F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, p. 473 Intersci. Pub.