色材における分析

坪内 健治郎*

1. はじめに

色材には塗料, 顔料, 印刷インキ, 化粧品およびプラスチックなど多くの製品があり, それぞれの目的に合わせ, 各種の素材を組み合わせてつくられる。これらの色材製品はそれぞれ機能が異なるため組成に違いがあるが, 主要成分は樹脂, 助材, 顔料であり, これらの成分を溶解あるいは混合し, 使用時に流動性を付与する溶剤から構成されている。その構成は, 次のようになる。

色材製品は多くの素材の混合物である。更に, 素材自身が混合物であったり, 分子量分布をもつことが多く, 色材製品の組成は一層複雑である。くわえて, 塗料や印刷インキは塗装または印刷後, 化学反応により溶剤に不溶の薄膜となる。このため, 色材の分析対象物は液体から固体にいたる幅広いものとなっている。

分析の目的は, ①トラブルの原因解明, ②品質の確認, ③研究や製品開発の支援, に大別される。具体的には, 原材料の組成の確認, 製造工程の確認, 反応生成物の確認, 反応過程の追跡, 硬化反応の解析, 製品の安定性や耐久性の評価・確認, 製品の表面・局所分析など, と多岐にわたっている。このような要求に対して, 適切

かつ迅速に対応するためには, 分析試料についての正確な情報を出来るだけ多く集め, それを解析し, 分析の目的に適した分析装置および分析方法を選定することが必要である。

2. 分析方法

分析方法は化学分析法と機器分析法に大別されるが, 今日では機器分析法が主流となっている。分析機器の感度は著しく向上し, μg オーダーの微量試料の検出も可能となっている。これらの機器分析法をより効果的に活用するためには, 用いる分析法に適した試料を作成することが極めて重要となる。

表-1 に示すように, 機器分析法には数多くの方法がある。つまり, 分離分析法, スペクトル分析法(光, 電磁波), 顕微鏡(光学, 電子)による形状分析法, および熱分析などの特殊分析法に分けられる。これらの分析法の原理についての詳細は多くの総説や成書^{1,2)}に述べられている。ここでは色材の領域で多用される分析法を中心に述べる。

複雑な成分から成る色材製品の分析は, 構成成分を分離し, その分離成分の定性分析, および目的成分の組成分析という手順で進められる。分離分析法では溶剤などの揮発成分の分析にガスクロマトグラフィー(GC)が広く使用され, 一方, 揮発性に乏しく熱的に不安定な物質や, 分子量が比較的高い添加剤の分析には液体クロマトグラフィー(LC)が使用される。組成分析には赤外分光分析法(IR)などのスペクトル分析法が, 更に, より

平成 5.8.20 受理
Analysis of Colour Material
Kenjiro Tsubouchi

* 関西ペイント(株)技術研究所第2部
神奈川県平塚市東八幡 4-17-1 (〒254)

〔氏名〕 つぼうち けんじろう
〔現職〕 関西ペイント(株)技術研究所
第2部
〔経歴〕 広島大学工学部応用化学科昭和41年卒業, 同年入社, 合成樹脂研究部を経て現職に至る。
〔趣味〕 釣り, 読書

表-1 分析法の種類

分離分析	ガスクロマトグラフィー (GC) 薄層クロマトグラフィー (TLC) 高速液体クロマトグラフィー (HPLC)
組成分析	元素分析 赤外分光分析 (IR, FT-IR) 質量分析 (MS, GC-MS) 核磁気共鳴分析 (NMR) ----- 原子吸光分析 (AA) 蛍光 X 線分析 (XF) X 線回折 (XD)
表面・局所分析	走査型電子顕微鏡 (SEM) 電子線マイクロアナライザー (EPMA) 光電子分光分析 (XPS, ESCA)
形状観察	光学顕微鏡 (OE) 走査型電子顕微鏡 (SEM) 透過型電子顕微鏡 (TEM)
熱的性質	熱分析 (DTA, TG, DSC, TMA)

詳細な組成分析には化学分析法, あるいは試料に化学処理を施した後, これに種々の組成分析法が適用される。熱分析は原料や素材の熱特性を, また表面・局所の分析は付着, 接着などの表面特性を把握するために用いられ

表-2 クロマトグラフィーの適用範囲

分離法	適用範囲	例
GC	・気体 ・分子量 5~600 程度までの熱に安定で, 揮発性を有する物質 ・熱分解ガス	無機ガス, 低級炭化水素ガス, 溶剤類, 可塑剤類などの添加剤類 高分子化合物
LC	・高沸点化合物 ・難揮発性化合物	可塑剤などの添加剤類 高分子化合物 空気や熱に不安定な化合物
TLC	・高沸点化合物 ・難揮発性化合物	空気や熱, 光に安定な化合物 可塑剤などの添加剤類

ている。

2.1 分離分析法

溶媒抽出法とクロマトグラフィーを利用した分離法が広く使用されている。溶媒抽出法は目的とする成分を選択的に溶解する溶媒を用いて抽出し, 分離する方法で, 可塑剤などの添加剤, その他の低分子量物質の分離に用いられる。

クロマトグラフィーは移動相, 固定相, 分析対象成分の三者の相互作用を利用した方法²⁾で, ペーパークロマ

表-3 クロマトグラフィーの検出器とその特徴

分離法	検出器	特徴
GC	熱伝導度型検出器 (TCD) 水素炎イオン化検出器 (FID) 電子捕獲型検出器 (ECD) 炎光光度検出器 (FPD) 熱イオン化検出器 (FTD) 原子発光検出器 (AED) 質量分析計 (MS) 赤外分光光度計 (IR)	ほとんどすべての物質の検出が可能, 汎用検出器定量性はよいが感度は低い。10 ppm 以上 有機化合物の高感度検出器。定量性はよい。検出下限は約 0.01 ppm ハロゲン, 有機金属化合物の高感度検出器。検出下限は約 0.1 ppb S 及び P 化合物の高感度検出器。検出下限は約 10 ppb N 及び P 化合物の高感度検出器。定量の再現性注意。検出下限は約 1 ppb 分離成分の元素分析が出来る。 MS スペクトルによる成分の同定と, MF による定量。 IR スペクトルによる成分の同定。
LC	示差屈折検出器 (RI) 紫外可視検出器 (UV) 蛍光検出器 質量検出器	ほとんどの化合物の検出が可能であるが, 感度は低い。 UV 吸収のある化合物の高感度検出器。定量性はよい。検出下限は約 0.1 ppm 蛍光を有する化合物あるいは蛍光試薬による誘導体化合物の検出。検出下限は約 0.1 ppb 質量による検出。ほとんどの化合物の検出が可である。
TLC	紫外検出法 発色試薬検出法 I ₂ 蒸気吸着法 硫酸黒化法	UV 吸収のある化合物の高感度検出法。定量性よい。 分離成分の官能基別に発色試薬を用いて検出。定量可。 汎用検出法。感度は低いが定量可。スポット成分の回収可能。 汎用検出法。スポット成分は変質する。

表-4 FT-IR の各種測定法

測定モード	試料の形態、対象	感 度
透過法	気体、液体、フィルム等	面積：1mmφ, 1μg
反射法		
正反射	金属表面の皮膜等	表面：数 μ~0.1μ
全反射	塗膜等の表面	表面：~0.5μ
拡散反射	粉体、粗面固体の表面	~0.2μg
顕微赤外	微小異物、異常部	面積：数十 μ, ng
光音響法	黒色物質、塊状物質	表面：~数μ
発光法	金属酸化層、皮膜等	表面：(1μ 以下)

トグラフィー、薄層クロマトグラフィー (TLC) など多くの手法があり、現在では、ガスクロマトグラフィー (GC)、カラムクロマトグラフィー (CC)、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) が広く利用されている。また、サイズ排除あるいはゲル浸透クロマトグラフィー (SEC あるいは GPC) は分子量の違いを利用した成分分離や、さらに樹脂成分の分子量分布測定にも使用されている。これらクロマトグラフィーは装置化しやすく、優れた分離能力をもち、多くの検出方法を利用できる特徴をもっている。表-2、3 にはその適用範囲と検出法の特徴を示す。クロマトグラフィーにより分離された成分の定性分析および構造確認には核磁気共鳴吸収スペクトル法 (NMR)、赤外分光法 (IR)、質量分析法 (MS) などが利用される。

2.2 組成分析法

物質と電磁波の相互作用を利用した分析法が主で、通常、 $10^2 \sim 10^6$ nm 程度の電磁波の物質による吸収を測定する光吸収スペクトル法と、1 nm 以下の電磁波を用いる X 線分析法、さらに、NMR に代表される電磁気分析法に大別される。

紫外・可視分光分析法 (UV/VIS)、IR、NMR、MS は有機化合物の構造同定および組成の定量分析に広く使用される分析法である。IR は広く普及している分析法であり、膨大な量のスペクトルデータが蓄積され、市販されている^{4,5)}。特に、IR はフーリエ変換型赤外分光法 (FT/IR) の出現により、高精度なスペクトルを短時間で測定できるようになり、IR の活用範囲は著しく広がった。表-4 には FT-IR の各種測定法の適用分野をまとめた。NMR は IR に比べ歴史は浅いが、IR では不可能な構造を同定する能力をもち、構造解析の有力な手段として素材の分析に利用されている。

また、これらの組成分析法を分離分析法と結合させ、GC/IR、GC/MS、LC/IR、LC/MS などとして利用されている。

X 線分析法には X 線回折法 (XD) と蛍光 X 線分析法 (XF) があり、主に無機化合物の分析に適用され、結晶構造の解析や構成元素の分析に利用されている。

2.3 特殊分析法

特殊分析法として、試料を一定速度で加熱したとき、その試料に固有の温度で生じる融解、分解、ガラス転移などの状態変化によって生じる熱量および質量変化や比熱容量を測定する熱分析法、顔料などの微粉体、および塗膜、成形材料の形態や組織観察を行う顕微鏡法、塗膜や素材 (金属、プラスチック、顔料等) の表面・界面および表面処理層や劣化層の分析に適用される X 線光電子分光法 (XPS または ESCA)、表面・局所の分析に用いられる電子線マイクロプローブ分析法 (EPMA または XMA) などがある。

3. 色材製品の分析

3.1 素材の分析

3.1.1 油脂類の分析

油脂は古くから使用されている原料の一つである。その特性を把握するため化学分析による酸価、中和価、ケン化価、ヨウ素価、水酸基価等の測定値がよく使用されてきた。これらの分析の意義や方法については JIS K 5400 や基準油脂試験法⁶⁾などに詳しく述べられている。油脂類の特性をより詳細に把握するために IR、GC、HPLC、NMR などによる機器分析も用いられる。IR は油脂中の二重結合 ($\text{C}=\text{C}$)、水酸基 (-OH)、ヒドロペルオキシド基 (-OOH) などの官能基の分析に広く利用され、GC はトリグリセリドや脂肪酸の組成分析に利用される。図-1 に変性アマニ油の IR スペクトルを、図-2 にアマニ油を加水分解して得たアマニ脂肪酸のガスク

図-1 アマニ油の IR スペクトル

図-2 アミン油脂脂肪酸のガスクロマトグラム
(メチルエステル化物)

図-3 代表的な天然樹脂の IR スペクトル

ロマトグラムを示す。

NMR は油脂の酸化重合反応に関与する二重結合の位置やその分子構造についての分析に有効であり、乾性油の硬化過程の解析に利用出来る事が報告されている⁷⁾。

3.1.2 樹脂の分析

塗料、印刷インキなどの主成分として使用される樹脂は天然樹脂と合成樹脂に大別され、その主な樹脂には次のようなものがある。

天然樹脂……ロジン、セラック、ダンマル、コパールなど

合成樹脂……セルロース誘導体、アミノ樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ビニル樹脂、アルキド・ポリエステル樹脂、炭化水素樹脂など

これらの樹脂の判別には IR が最も広く使用されている。その他に、GC、¹H- および ¹³C-NMR、GPC や化学分析法なども使用される。

3.1.2.1 天然樹脂

図-4 代表的な合成樹脂の IR スペクトル

工業的に使用されている樹脂はロジン、セラックなど数種である。これら天然樹脂は混合物であり、産地によって組成が異なる。

図-3 に代表的な樹脂の IR スペクトルを示す。ロジンは $1690\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ にカルボキシル基 ($-\text{COOH}$)、セラックは 3400 cm^{-1} 付近に水酸基 ($-\text{OH}$)、 1700 cm^{-1} 付近に $-\text{COOH}$ 、ダンマルは 3400 cm^{-1} 付近に $-\text{OH}$ 、 1730 cm^{-1} にエステル ($-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$)、 1710 cm^{-1} に $-\text{COOH}$ に起因する特性吸収からそれぞれの樹脂を判別することができる。NMR (¹H、¹³C) を用いて分析すると IR スペクトルでは検出不可能な二重結合の位置を知る事が出来る。また、ロジンの場合には $-\text{COOH}$ をメチルエステル化し、これを GC 分析することによりロジンの種類による組成の相違を知る事が出来る⁸⁾。

3.1.2.2 合成樹脂

代表的な樹脂として、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ビニル樹脂、アミノ樹脂、エ

表-5 代表的な合成樹脂の特性吸収帯

樹 脂	波 数 (cm^{-1})			
	2000	1800	1500	1000
アルキド樹脂		■	■	■
不飽和ポリエステル		■	■	■
アクリル樹脂		■	■	
エポキシ樹脂		■	■	■
メラミン樹脂			■	■
尿素樹脂		■	■	■

図-5 IR による二塩基酸の識別

ポキシ樹脂などがある。これらの樹脂の IR スペクトルを図-4 に、特性吸収帯を表-5 に示す。

図-6 アルキド樹脂の分析手順

① ポリエステル樹脂

ポリエステル樹脂は多塩基酸と多価アルコールとの縮合反応により生成した樹脂で、アルキド樹脂と不飽和ポリエステル樹脂がある。二塩基酸として使用される *o*-, *i*-, *t*-フタル酸および多価アルコールの一部はそれぞれ IR により検出、同定が可能である。図-5 には二塩基酸の例を示す⁹⁾。また、NMR による組成分析も試みられている¹⁰⁾。

樹脂の組成を詳細に分析するには、樹脂をアルカリで加水分解し、これを二塩基酸、脂肪酸、多価アルコールの各成分に分離し、それらをメチルエステル化あるいはアセチル化し、これらを GC により分析する方法がとられる。分析の手順を図-6 に示す⁹⁾。

② アクリル樹脂

アクリル樹脂はアクリル酸、メタアクリル酸とそのエ

表-6 ホモポリマーの特性吸収

波数域	1100 ~1000 cm^{-1}	1000 ~900 cm^{-1}	900 ~800 cm^{-1}	800 ~700 cm^{-1}	700 ~600 cm^{-1}
ポリマー					
Poly-MA	1060	970	825	765	680
Poly-EA	1100, 1030	970~930	860	790	
Poly-BA	1060	960	830	730	
Poly-MMA	1060	970, 940	840	750	680
Poly-EMA	1060, 1025	970, 940	860	750	680
Poly-BMA	1060, 1020 1000	970, 940	840	750	

MA: アクリル酸メチル, EA: アクリル酸エチル

BA: アクリル酸ブチル, MMA: メタクリル酸メチル

EMA: メタクリル酸エチル, BMA: メタクリル酸ブチル

ステル類の重合体および共重合体あるいはアクリロニトリル、スチレン等との共重合体で、その種類は非常に多い。代表的な樹脂についての IR スペクトルはデータ集^{4,5)}に採録されており、スペクトル解析に広く利用されている。アクリル酸、メタアクリル酸のエステル類の IR スペクトルの特性吸収はアルコールの種類によって異なる。この違いを利用して測定したスペクトルの解析を行う。表-6 に各種ホモポリマーの特性吸収を示す¹¹⁾。

また、アクリル樹脂を熱分解すると、樹脂を構成しているエステル類が再生される。従って、熱分解 GC を利用することによってその構成エステル種を正確に同定できることから、この方法は一般的に利用されている。しかし、アクリル酸エステル樹脂の場合にはエステル類の生成率が低いので、IR など他の分析方法を併用することが望ましい。

NMR による分析は多くの関心を集めているが、特に分子鎖の立体規則性や連鎖分布の解析に利用されている¹²⁾。

③ ウレタン樹脂

ウレタン樹脂はイソシアネート基 (-NCO) を複数個有するポリイソシアネート化合物と活性水素基を複数個有するポリオール類(樹脂)との反応により生成するウレタン結合 (-NH-CO-O-) を持つ樹脂である。通常、硬化剤であるポリイソシアネート化合物と樹脂成分と別々にした二液型と、反応性に富む -NCO 基をフェノールやアルコールでブロックしたイソシアネート化合物(ブロックイソシアネート)と樹脂との混合物である一液型の 2 種類がある。

塗料や印刷インキなどに使用されるポリイソシアネート化合物の種類は少なく、そのほとんどが IR スペクトルデータ集に採録されており^{4,5)}、スペクトル解析は比較的容易であるが、化学分析によるイソシアネート価の測定や、GPC による分子量分布の測定が必要となる場合もある。また、ブロックイソシアネートのブロック剤は、加熱により解離する性質を利用して GC で分析する事が出来る。

④ エポキシ樹脂

エポキシ樹脂は末端に反応性に富むエポキシ基を有する化合物で、塗料や接着剤として使用されている。最も一般的な樹脂はビスフェノール A とエピクロロヒドリンの縮合反応によるビスフェノール A タイプの樹脂である。

ビスフェノール A タイプのエポキシ樹脂は極めて特徴

図-7 エポキシ樹脂の GPC クロマトグラム
移動相: THF, 1ml/min, 検出器: UV

図-8 エポキシ樹脂の HPLC クロマトグラム

カラム: ODS, 検出器: UV (280 nm)
移動相: 水/メタノール/ジクロロメタン
20/80/0→4/56/40

的な IR スペクトルを示すため、同方法による分析は容易である。一般的には IR 法が用いられているが、NMR による分析も行われる。しかし、縮合度が異なる種々なタイプのエポキシ樹脂が市販されており、タイプの判別には化学分析によるエポキシ価の測定や GPC による分子量分布測定、あるいは HPLC (逆相モード) 分析が利用される。エポキシ樹脂の GPC および HPLC

表-7 アミノ樹脂の化学分析法

分 析 項 目	分 析 法
遊離ホルムアルデヒド	塩化アンモニウム法 亜硫酸ソーダ法 アルカリ処理ヨード法 酸処理ヨード法 ヨード法
メチレンエーテル結合 エーテル化メチロール基 メチロール基 メチレン結合 全ホルムアルデヒド	リン酸分解法 リン酸分解法

のクロマトグラムを図-7 および 8 に示す。

⑤ アミノ樹脂

アミノ樹脂は尿素、メラミン、グアナミン類から合成され、アルキド樹脂、アクリル樹脂あるいはエポキシ樹脂の硬化剤成分として使用される。アミノ樹脂は IR により容易に検出、同定することができるが、官能基の分析には化学分析法や NMR による分析が利用される。官能基の分析に使用される化学分析法を表-7 に示す¹³⁾。

NMR 法によるこれらの官能基の定性、定量は高精度で、容易に行うことができる¹⁴⁾。また、GPC 法から樹脂の分子量分布を、電界脱離法 (Field Desorption) を用いた MS (FD-MS) 法により樹脂の分子種を知ることができる。

3.1.3 顔料の分析

顔料は無機顔料と有機顔料に大別され、それぞれは更に化学構造、色、用途、形状別などに分類されている。分析の際には化学構造による分類を利用する事が多い。

3.1.3.1 無機顔料

無機顔料の場合、化学組成、結晶構造がはっきりしているものが多く、IR スペクトルによる同定が簡便である。また、粉末 XD 法を用いると、非結晶性の物質を除いたほとんどの顔料を同定することができる。XF 法あるいは原子吸光分析 (AA) により元素の定性、定量を行うことにより更に確実な同定ができる。化学分析法は JIS や ASTM で規定されているが、混合物の場合の分析が困難であり、また、分析試料の処理も煩雑であるため機器分析法の利用が増えている。

3.1.3.2 有機顔料¹⁵⁾

有機顔料には多くの種類がある。有機顔料の種類の識別や構造解析のための体系化された分析方法がないのが現状である。一般的には IR による化学構造の同定、あるいは XD や XF により金属元素の検出する分析手法が用いられる。

表-8 添加剤の機能と名称

付与する機能	添加剤の名称
加工性、可とう性	可塑剤
耐候性	紫外線吸収剤、酸化防止剤 安定剤など
硬化性、速乾性	乾燥剤 (ドライヤー)、触媒
その他の特殊機能	帯電防止剤、難燃剤、滑剤
液体状態の安定化	分散剤、乳化剤、増粘剤 たれ止剤、皮張り防止剤 消泡剤など

3.1.4 添加剤の分析

色材製品に使用されている添加剤の種類は多く、製品への機能付与を目的とした多種・多様の材料が使用される。各用途に使用される添加剤は表-8 に示すようなものがある。これらの添加剤の分析には添加剤の特性に合わせたいろいろな分析法が用いられる。

可塑剤、および耐久性を付与する紫外線吸収剤や酸化防止剤の分析には UV/VIS, MS, HPLC, IR などの分析法を適用することができる。また、常温乾燥型の塗料に配合される乾燥剤 (ドライヤー) の金属種の分析には XF や原子吸光分析法 (AA) が用いられる。

たれ止剤、皮張り防止剤などを除く大部分の添加剤は、界面活性剤の性質を有する化合物である。界面活性剤の種類 (タイプ) は、IR スペクトルにより容易に識別出来る。また、界面活性剤の分析法に關したすぐれた成書¹⁶⁾がある。

アニオン界面活性剤は塩化ナトリウムの存在下で、ナトリウムと 1 : 1 のイオン対を形成しメチルイソブチルケトンにより定量的に抽出されることを利用し、定量分析を行うことが出来る¹⁷⁾。また、アニオン界面活性剤とカリウム-ジベンゾ-18-クラウン-6 との間に形成されるイオン対を抽出し、定量することも可能である¹⁸⁾。

塗料からこれらの界面活性剤を直接分離することはきわめて難しい。このため、塗料中の溶剤を除いた後、メタノールなどの低級アルコール、または水との混合液により抽出する。この方法によりエマルジョン塗料中のノニオン活性剤を分離し、IR や HPLC により分析する。

3.1.5 溶剤の分析

溶剤の分析には官能基に特有な化学反応性を利用した化学分析法がある。しかし、現在では GC が分析の主流となっている。GC 分析では測定によって得られる保持値 (保持指標、保持時間、保持容量など) によって溶剤

図-9 キャピラリーカラムによる溶剤の分析

アルコール類; 1. イソプロピル, 5. イソブチル, 7. ブチル, 11. アミル, 22. 2-エチルヘキシル, 29. メチル
 ケトン類; 2. アセトン, 3. メチルエチル, 9. メチルイソブチル
 アセテート類; 4. エチル, 12. イソブチル, 13. ブチル
 炭化水素類; 10. トルエン, 15. キシレン, 20. *n*-プロピルシクロヘキサン
 セロソルブ類; 6. メチル, 8. エチル, 17. ブチル, 24. ヘキシル
 カービトール類; 19. メチル, 21. エチル, 25. ブチル
 セロソルブアセテート類; 14. メチル, 16. エチル, 23. ブチル
 カービトールアセテート類; 19. メチル, 26. エチル, 27. ブチル
 その他; 18. 3-メチル 3-メトキシブタノール, 28. 水

種を同定し、ピークの高さ、あるいは面積を用いて定量する。この場合、従来の充填カラム（バックドカラム）を用いて分析するには、定性分析の正確さを期するために2種類以上のカラムを用いることが必要である。優れた分離能をもつキャピラリーカラムを用い、検出器の組み合わせを工夫することにより、塗料用として汎用的に使用されている溶剤約30数種類の分析が約20分程度で出来ると報告されている¹⁹⁾。図-9にキャピラリーカラムによる溶剤の分析例を示す。

3.2 製品の分析

色材製品は多くの材料の混合物であり、この分析はこれを個々の構成成分に分離することから始まる。分離には分析目的の成分のみを分離する場合（単離）と、組成の全体を把握することを目的として複数種の成分に分離する場合がある。分離手段として遠心分離、溶媒抽出

（あるいは溶媒分別）、クロマトグラフィー（GC, LC, TLC など）などがよく用いられる。また、加熱あるいは凍結乾燥、蒸留による分離法、化学反応を利用した特定成分の分離や除去をする方法（例えばアミノ樹脂、ニトロセルロース）などがある。そして、得られた分離成分にIR, MS, NMRなどの組成分析法を適用し成分、分子構造等を明らかにする。

3.2.1 成分の分離

3.2.1.1 遠心分離法

この方法は、塗料中の不溶成分（顔料、骨材、エマルジョン粒子など）と可溶成分（樹脂、可塑剤、添加剤など）を分離する最も一般的な分離法である。分離を効果的に行うために希釈用の溶媒を使用するが、この溶媒には分離後の分析操作を考慮し、溶解力が強く沸点の低いアセトン、THF、アセトン/トルエン（1:1）混合液などを用いる。大部分の無機顔料は、5,000~10,000 rpm×10~20分程度の操作で分離できる。しかし、カーボンブラックや有機顔料では、20,000 rpm以上の回転数が必要となる。ゾル塗料中の塩ビ粒子を遠心分離により分離するには粒子を溶解しない希釈溶媒を選定することが必要である。

遠心分離によってえられた顔料などの沈降成分を乾燥し、樹脂、可塑性、添加剤などの溶解成分は濃縮し、それぞれ分析試料とする。

3.2.1.2 溶媒抽出（分別）法

目的とする成分を選択的に溶解する溶媒を用いて、抽出分離する方法で、可塑剤などの添加剤、その他の低分子量成分の分離によく用いられる。この際、分子量の大きい樹脂は沈澱成分として分離される。

3.2.1.3 クロマト法

GC, LC (GPCを含む), TLC等のクロマトグラフィーを利用した分離法で、分析対象に合わせ表-2, 3に示したような測定モードと検出器とを組み合わせ使用される。

このような分離法を巧みに組み合わせた分析例として、化粧品品の分析があげられる。化粧品品を分析するには、溶媒抽出法と分離モードの異なるカラムクロマト法を組み合わせた方法の併用により構成成分を分離し、分析する。マニキュアの分析手順を図-10に²⁰⁾、塗料や印刷インキの分析手順を図-11に²¹⁾、それぞれ示す。

3.2.2 成分分析

3.2.2.1 溶剤成分

製品中の溶剤の分析にはGC法が広く利用される。GC

図-10 マニキュアの分析手順

図-11 塗料の分析手順

に試料を注入するには、ガラスウールに含浸させた試料を装置内で加熱し、溶剤成分を気化させる方法など各種の導入法が考案されている。ヘッドスペース法は試料を試料容器中で加熱し、ヘッドスペースガスを分析装置に送り込む方法で、装置の汚染が少なく、分析の自動化に適している。検出器としては水素炎イオン化検出器(FID)が広く使用されているが、さらに質量分析計を用いて部分構造を解析し同定することが多くなっている。

3.2.2 樹脂成分の分析

IR分析は、樹脂の種類やタイプを知るために最も汎用的に使用される方法で、今日までに多くのデータが蓄積されている^{3,4)}。従って、これらのデータを利用すると、樹脂の種類・タイプの判別は比較的容易である。

樹脂を構成している成分の分析は、樹脂の種類・タイプを判別した後に行う。エステル結合を樹脂の骨格とするアルキド樹脂やポリエステル樹脂は、図-6に示したように、1.2 M-KOH アルコール溶液により加水分解を行った後、混合溶液を不けん化物、二塩基酸、多価アル

図-12 添加剤の分析手順

コールに分け、これらに誘導体化処理を行い、GC分析を行う⁹⁾。ポリエステル樹脂に関しては熱分解-アルキル化-GC分析法が報告されている²²⁾。また、NMRによる分析についての報告もある²³⁾。アクリル樹脂に関しては熱分解GCにより樹脂を構成しているモノマーを分析する方法が一般的である。

エポキシ樹脂はIR分析により容易に検出できる成分であるが、そのタイプの判別はGPCにより測定された分子量分布が利用される。架橋剤として使用される尿素樹脂、メラミン樹脂の変性アルコールや、ブロックイソシアネートのブロック剤の種類は、加熱によって変性アルコールやブロック剤が解離する性質を利用して、GCにより分析する。

3.2.2.3 添加剤の分析²⁴⁾

一つの色材製品に加えられる添加剤の種類は多いが、その添加量は少ない。従って、分析の対象となる製品や添加剤の特性を考慮して分析方法を決めることが必要となる。一般的には、GC, LCあるいは溶媒分別法などによりそれぞれの添加剤を分離してから、これらをIR, MSやNMRにより同定するという手順をとる。図-12に分析手順の一例を示す。

ゾル塗料中の可塑剤の分析は、塗料をTHFに溶解し、顔料を遠心分離により分離する。さらに、溶液にメタノールを加えて塩化ビニルを沈澱除去し、各試料を分析する²⁵⁾。紫外線吸収剤や酸化防止剤は、加熱乾燥により溶剤を除去した後、目的の成分を溶媒抽出で分離し、これらをそれぞれIR, GC, GC/MS, HPLC等により分析する。各種の紫外線吸収剤の分析例が報告されている²⁶⁾。乾燥剤(ドライヤー)など金属を含む添加剤類の分析にはXF, AAあるいは化学分析法が用いられる。

図-13 塗膜の分析手順

この場合、乾燥剤の機能は金属種によって決まることから、分析は金属種を対象として行われる。

3.3 塗膜・フィルムの分析

塗料や印刷インキの最終形態は塗膜やフィルムである。これらの製品は素材の保護、美粧、機能の付与などの目的を満たしているか否かを分析データを用いて評価、検定し、さらに、これらに発生した様々な欠陥の原因を解明することは重要な課題である。塗膜や印刷物は固体であり、図-13に示すように適用できる分析法も制約されるが、これらの分析法のうちIRによる組成分析が広く行われる。表-4に示すFT-IRの各種測定法のうち顕微IR法は塗膜欠陥の分析に、全反射法は塗膜や印刷物表面の分析に、さらに拡散反射法は粉末試料等の分析に利用される。

ESCAでは物質の極表面層（～100 Å）の元素組成比を知ることができ、塗膜の表面、界面の分析に、EPMAは塗膜の微小な異常部の分析に使用されている。

3.3.1 劣化塗膜の分析例

塗膜の耐候性を分析的に評価することは、重要な研究課題の一つであり、各種の研究がなされている。ここでは、促進試験によるアクリル/メラミン樹脂塗膜の劣化を分析した例を述べる²⁷⁾。塗膜表面の劣化の分析にはFT-IR（全反射法）やESCAが用いられ、深さ方向の劣化は塗膜を研磨し、得られた研磨粉をFT-IR（顕微赤外）、熱分解GCを用いて分析することにより行われる。図-14に示すように、塗膜表面では、劣化により1650、1350 cm⁻¹に吸収が出現し、化学変化が起きている。さらにメラミン樹脂の減少も起きている。この塗膜でのメラミン樹脂の減少は約10 μmの深さにまで及び、劣化が塗膜内部にまで進行している。

塗膜の表面・断面の形態観察および元素組成とその分布の測定はEPMAを用いて行われている。また、塗膜成分の定性分析は、塗膜の各層を研磨し、IRにより容易に行うことが出来る。

図-14 劣化塗膜のIRスペクトル

3.2.2 塗膜・フィルムの欠陥部の分析例

塗膜や印刷面に、ハジキ、ヘコミ、ブツとよばれる微小な欠陥が発生することがある。欠陥の発生原因として、ロット異常、使用環境の変動などが考えられる。発生した欠陥部の分析には、分析試料の作成に工夫を必要とする事が多い。また、微小欠陥は光学顕微鏡により形態、状態を観察し、分析に着手する。

ブツは塗膜あるいはフィルムの形成過程で塵埃の付着や異物の混入により発生する。ブツが無機成分と推定される場合には、EPMAあるいはSEM/EDXによる元素分析が有効な手段となる。また、正常部とブツの部分のサンプリングし、IRの両部分の差スペクトルによりブツ成分を推定する方法もよく用いられている。しかし、ハジキ、ヘコミの原因となる物質が極微量であったり、揮散していたりするので分析で原因解明が困難であることが多い。

4. おわりに

色材製品の品質の向上、高機能化、さらに環境保護、省資源、安全・衛生などの視点から使用される原料も多様化し、より高度な分析技術や解析手法の確立が求められている。これらの要求に応えるためには、少量の試料で多くの情報が得られる分析法は何か？、目的とする分析情報を迅速にかつ正確に得るためにはどうすればよいのか？、を念頭に置き、分析法の原理を理解し、特徴を把握し、基本的な分析手法をマスターし、効率のよい分析プロセスを組み立て、応用展開する事が肝要であろう。

参 考 文 献

- 1) 日本分析化学会編：高分子分析ハンドブック，朝倉書店（1985）
- 2) 色材協会分析部会ほか編：色材の分析・試料法ハンドブック，丸善（1986）
- 3) 原，森，花井編著：クロマトグラフィー分離システム，丸善（1981）
- 4) The Infrared Spectroscopy Committee of the Chicago Society for Coatings Technology, "An Infrared Spectroscopy Atlas for the Coatings Industry", Federation of Societies for Coatings Technology (1980)
- 5) Hummel, Scholl: "Atlas of Polymer and Plastics Analysis", 2nd Ed., Vol. 1, 2, 3 Carl Hanser Verlag (1981)
- 6) 日本油化学協会編：基準油脂分析試験法，朝倉書店（1966）
日本油化学協会編：油脂化学便覧，丸善（1990）
- 7) Marshall G. L., Lander J. A.: *Eur. Polym. J.*, 22 [3], 231 (1986)
- 8) 色材協会分析部会ほか編：色材の分析・試験法ハンドブック，3.2, p.112-116
- 9) 松丸：油化学，22 [9]，599 (1973)，色材協会誌，49 [9]，303 (1976)
- 10) Hvilsted S.: *Congr. FATIPEC*, 17 [1]，347 (1984)
- 11) 日本塗料検査協会編：塗料用樹脂の赤外スペクトル集，p.43 (昭和 50 年)
- 12) 小林：色材協会誌，56 [8]，509 (1983)
- 13) F. A. Bovey: *J. Polym. Sci.*, 62, 197 (1962)
松本：第 8 回色材分析入門講座要旨集，p.65 (1992)
- 14) B. Tomita et al.: *J. Polym. Sci. Ed.*, 17, 3205 (1976)
押久保，田代，他：熱硬化性樹脂講演会要旨集，33rd, p.33 (1983)
- 15) 色材協会分析部会ほか編：色材の分析・試験法ハンドブック，3.4, p.141-169
- 16) 界面活性剤分析研究会編：“界面活性剤分析法”，幸書房（1977）
- 17) 松枝：分析化学，30, 375 (1980)
- 18) 中村，藤沢，並木：分析化学，32, 332 (1983)
- 19) 東野：色材協会誌，62, 737 (1989)
- 20) 石渡：第 8 回色材分析入門講座要旨集，p.83 (1992)
- 21) 松本：第 8 回色材分析入門講座要旨集，p.65 (1992)
- 22) J. M. Challinor J.: *Anal. Pyrolysis*, 16, 323 (1989)，
日本分析工業(株)，技術資料（1990）
- 23) Marshall G. L., Lander J. A.: *Eur. Polym. J.*, 21 [11], 949 (1985)
- 24) 高山：ぶんせき，1987 [4]，239 (1987)
- 25) D. Messadi, et al.: *J. Appl. Polym. Sci.*, 24, 1215 (1979)
- 26) J. Lehotay, et al.: *J. Appl. Polym. Sci.*, 25, 1943 (1980)
- 27) 矢部，他：色材協会誌，64 [9]，584 (1991)