

機器による塗料分析の簡便迅速化

前 田 幸 伸
松 下 駿
渡 辺 秀 夫
生 重 哲 男

A Rapid and Simple Instrumental Analysis of Paints

Yukinobu Maeda
Susumu Matsushita
Hideo Watanabe
Tetsuo Ikushige

The conventional analysis of paints according to the specification JIS K 5400 is often attended with some technical difficulty when the sample amounts available are small. However, this can be solved by the combined instrumental analyses: a given sample is divided by fractional extraction into several fractions, for which organic components are determined by infrared spectroscopy, and inorganic components by emission spectrography and X-ray diffraction, respectively.

1. はじめに

塗料は近年、石油化学、特に合成樹脂の発達により急速に複雑化している。元来、塗料は単一成分で使用されることはなく、色々な機能を有する成分が種々混合されている。

塗料の成分分析において、従来主流を占めている JIS K 5400 (塗料一般試験法) は、複雑な操作を要しユーザーサイドの分析には向かない。

そこで、まず塗料の定義、分類を機能上と個々の化学的物理的性質との相関関係が把握できるように整理を行った。(Table 1)

次に、分析操作の正確、簡便、迅速性を目的として、試料量が数 10 mg、目的成分の濃度が数%以上あれば、有機成分に対して正確で、多様な赤外分光器が、無機成分に対して発光分光器、X線回折装置で、上記の目的がほぼ達成できると判断した。

2. 装 置

島津製 27-G 型赤外分光光度計

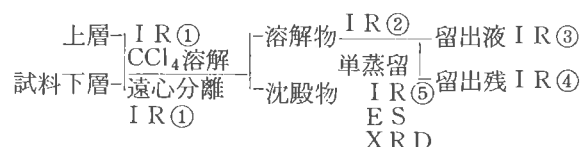
島津製 QF60 型発光分光分析装置

島津製 VT-1 型 X 線回折装置

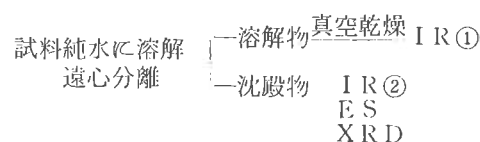
3. 分 析 操 作

試料は耐熱性、耐食性、特殊高分子樹脂塗料。実験は油性タイプ A、油性タイプ B、水性タイプに分け次の操作を行なった。

1) 油性タイプ A (二層に分離しているもの)



2) 油性タイプ B (単層のもの)



3) 水性タイプ C

Table 1 Paint ingredients

—Vehicles—	—Film formers—	—Liquid—	—drying oil...linseed oil, soybean oil, perilla oil, tung oil
		—Solid—	—prepared oil...castor oil, styrated oil
—Paints—	—Film major formers—	—japanese lacquer	—natural resin...rosin shellac, dammar
			—prepared resin...limed rosin
—Pigments—	—Film auxiliary formers—		—synthetic resin...acrylic resin, urethane resin, epoxy resin, polyvinyl chloride resin, phthalic resin, melamine resin
			—bitumen...asphalt, gilsonite
—Solvents—	—Film formers—		—fiber derivatives...nitrocellulose, cellulose acetate
			—rubber derivatives...rubber chloride
—Coloring pigments—	—Solvents—		—water soluble binder...PVA, protein
			—plasticizers...DBP, TCP
—Bodying agents—	—Solvents—		—desiccants...(Mn, Co, Pb, Fe) naphthenate
			—hardners...BPO
—Rust inhibitors—	—Solvents—		—dispersant agents...silicone, Al stearate
			—emulsifiers...TEA
—Pigments—	—Solvents—		—hydrocarbon...gasoline, benzene, xylene, toluene, naphtha
			—alcohol...methanol, ethanol, isopropanol
—Pigments—	—Solvents—		—ester...ethylacetate, butylacetate, amylacetate
			—ketone...acetone, MEK, DIBK, cyclohexanone
—Pigments—	—Solvents—		—ether...dimethylether, cellosolve, cellosolve acetate
			—water
—Pigments—	—Coloring pigments—		—white...TiO ₂ , ZnO, white lead
			—red...cadmium red, red iron oxide, toluidine red
—Pigments—	—Coloring pigments—		—yellow...cadmium yellow, hansa yellow, chrom yellow
			—green...cyanine green, chrome green
—Pigments—	—Coloring pigments—		—blue...cyanine blue, prussian blue, ultra marine
			—black...carbon black, graphite
—Pigments—	—Coloring pigments—		—silica, MgCO ₃ ·3H ₂ O, gypsum, talc
			—Al powder, Zn powder, Sr, strontium chromate



4. 実験結果

[1] 赤外吸収スペクトル (IR)

1) 油性タイプA

- ① 上下層における吸収スペクトルの変化は認められなかった。(Fig. 1)
- ② 遠心分離後であるが, Fig. 1 と変化なく (800~700 cm⁻¹の間は CCl₄ 溶液のため消) 混合物と思われる, 次の単蒸留の操作を行なった。(Fig. 2)

- ③ 留出液を CCl₄ 溶解後, 測定した結果トルエンとベンゼンの混合溶液であった。(Fig. 3)
 - ④ 留出残渣は真空乾燥後, 下記構造のシリコンであった。(Fig. 4)
 - ⑤ 遠心分離後の沈殿物で真空乾燥後, KBr 錠剤法により測定した結果赤外領域 (4000~600cm⁻¹) に吸収がなく, 無機物質と思われる, ES (発光分析) XRD (X線回折) の測定を行なった。
- ###### 2) 油性タイプB
- ① NaCl 板にて測定を行なった。(Fig. 5)
 - ② 分離後 (顔料分離) 測定したが, Fig. 5 と変化なく (800~700cm⁻¹の間は CCl₄ 溶液のため消滅) 混合物と思われる油性タイプAと同じ分離操作を行なった。(Fig. 6)
 - ③ トルエンであった。(Fig. 7)

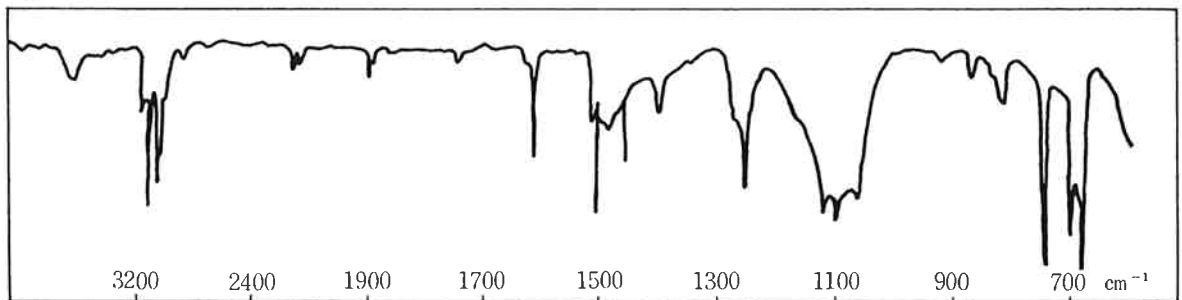


Fig. 1 IR spectrum of A

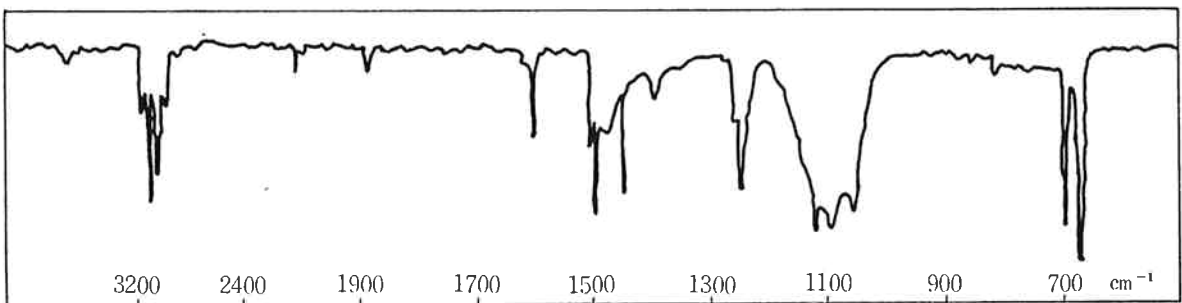


Fig. 2 IR spectrum of A

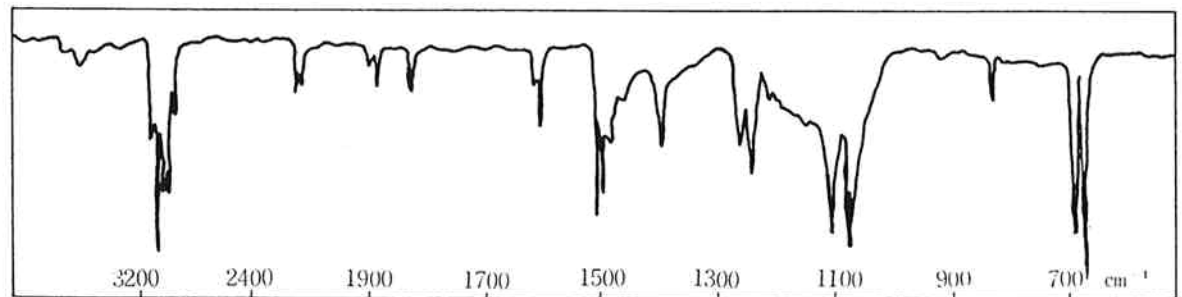


Fig. 3 IR spectrum of A

- ④ シリコンであったがタイプAと異なりメチル基をフェニル基におきかえた。フェニルメチルシロキサンであった。(Fig. 8)
- ⑤ フェニル基: $2000\sim 1700\text{cm}^{-1}$ に特性吸収帯
- ⑤ タイプAと同じく, E S, X R D測定を行なった。
- ⑥ 単蒸留まで同じ操作を行ない, 留出液にトルエンまたはベンゼンの単溶剤を確認した試料で, 留

出残渣がタイプBと異なる物質で, ビスフェノールA (エポキシ樹脂の骨格) の吸収スペクトルを確認した。(Fig. 9)

3) 水性タイプC

- ① KBr 錠剤法で測定した結果シリカ, Na_2CO_3 と思われ溶解度によりそれぞれ単離し, 確認した。
- ② 無機物質と思われ, E S : X R D測定を行なった。

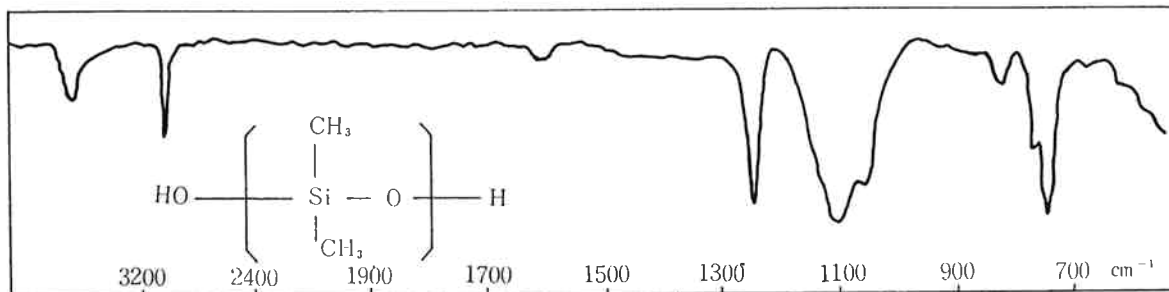


Fig. 4 IR spectrum of A

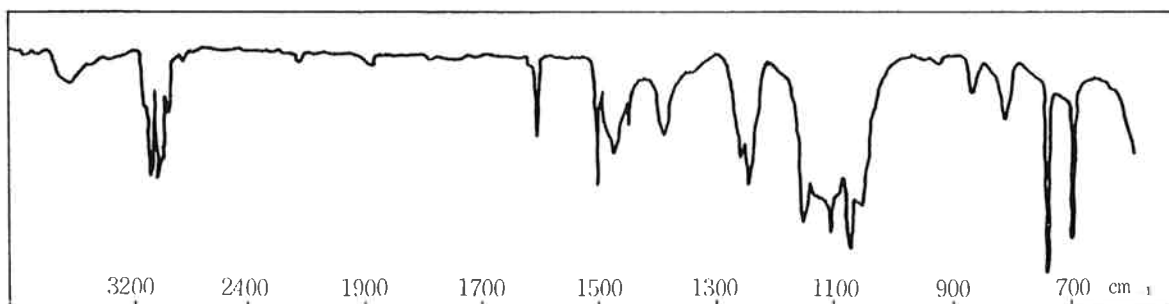


Fig. 5 IR spectrum of B

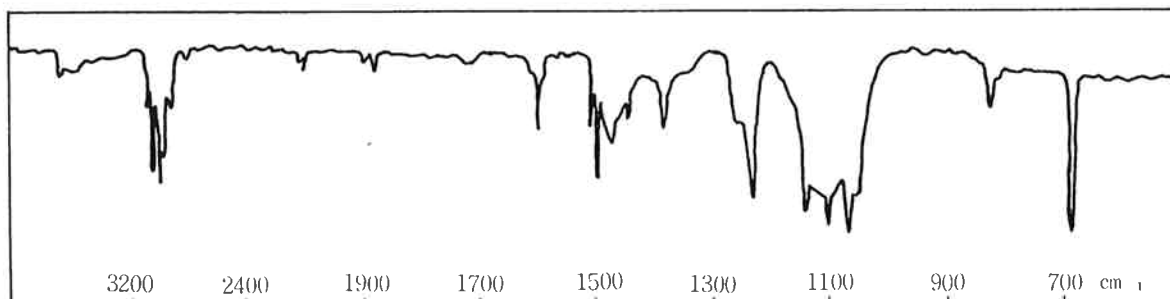


Fig. 6 IR spectrum of B

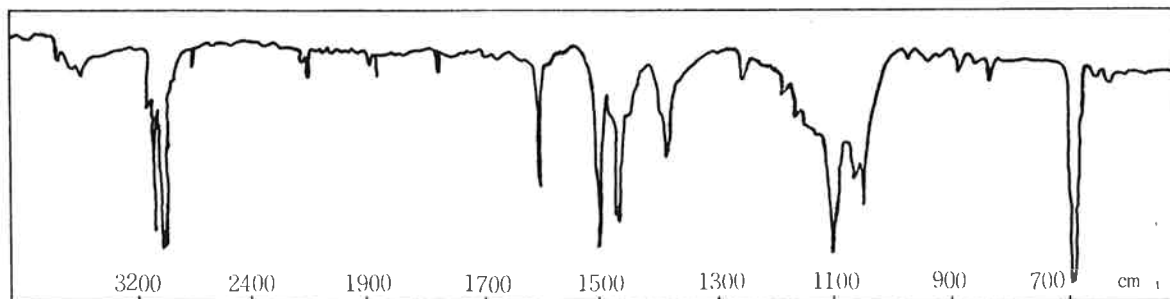


Fig. 7 IR spectrum of B

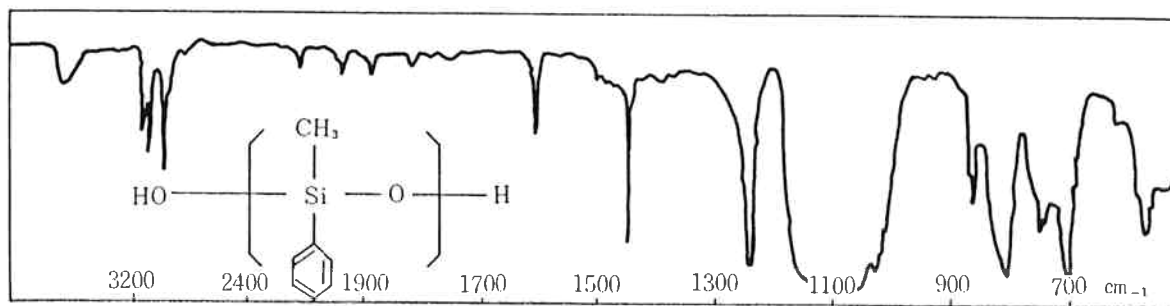


Fig. 8 IR spectrum of B

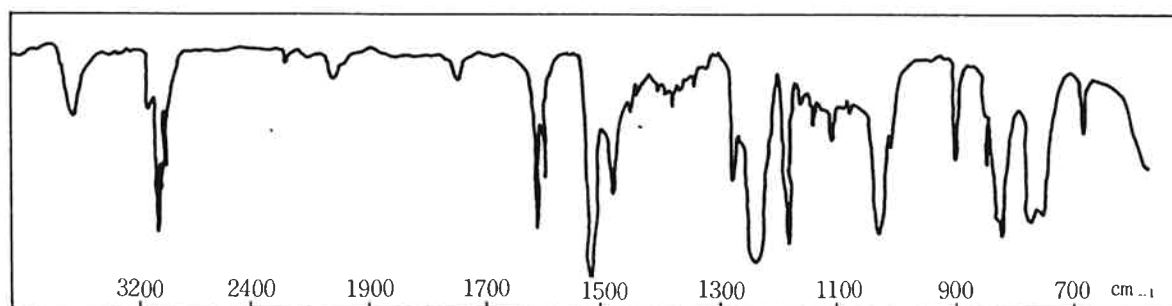


Fig. 9 IR spectrum of B

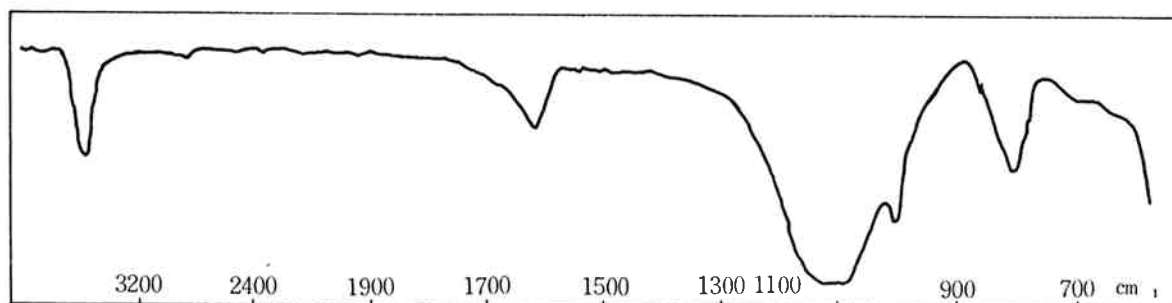


Fig. 10 IR spectrum of C

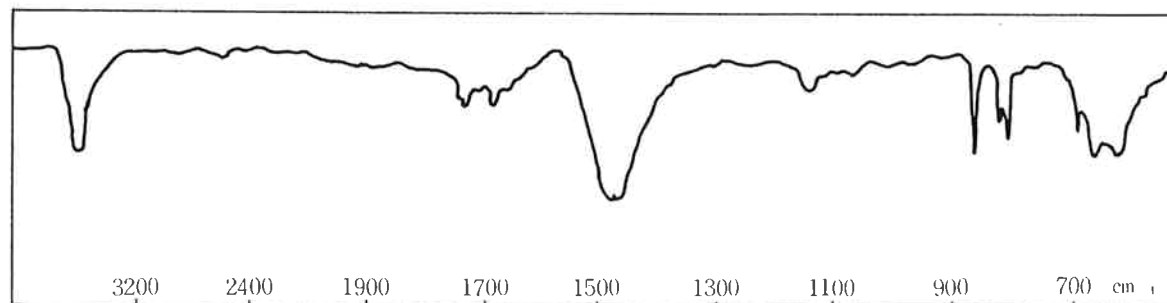


Fig. 11 IR spectrum of C

〔2〕 発光分光, X線回折 (ES, XRD)

実験操作の1) 2) 3) で遠心分離した沈殿物について, 真空乾燥後, まず発光分析で構成元素をある程度定性し, X線回折結果より確認した。

以上の結果より溶剤, 展色剤, 顔料の組み合わせを次に述べる。

1) 油性タイプA

a. ベンゼン, トルエン混合溶剤, シリコン, TiO_2

b. ベンゼン, トルエン混合溶剤, シリコン, Al

2) 油性タイプB

a. トルエン, シリコン, Cr_2O_3 , Mn_3O_4

b. トルエン, シリコン (フェニルメチルシロキサン), TiO_2

c. トルエン, シリコン (フェニルメチルシロキサン), TiO_2 , $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$

d. トルエン, シリコン (フェニルメチルシロキサン), Al

e. トルエン, エポキシ樹脂, TiO_2

f. ベンゼン, エポキシ樹脂, TiO_2

3) 水性タイプC

水, シリカ, Na_2CO_3 , TiO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

5. 考 察

塗料を展色剤分 (樹脂分) 顔料分, 溶剤分など主体となるものを遠心抽出, 蒸留によって分離した後, それぞれの成分について, 赤外法で検討を行ない総合的に解析を行なった。

有機成分については赤外法が, 即定性に結びつくが無機成分は発光分析で濃度比を検討した後X線回折法で構造の解析を行なうことができた。

ただし, 微量で不安定な物質については現状では困難であり新しい分析操作を開発する必要がある。

文 献

- 1) JISK 5400塗料一般試験法
- 2) ASTM D 1652—59 T (1959)
- 3) 滝本羊三: 「色材工学ハンドブック」朝倉書店 (1967)
- 4) 「高分子分析ハンドブック」朝倉書店 (1965)
- 5) 「分析化学便覧」日本分析化学会編 (改定二版)