



ORIST

Technical Sheet

No. 98045

ラマン分光法による塗膜中顔料成分の直接分析

キーワード：ラマン分光、塗膜、顔料、構造解析、成分分析

概要

塗膜を分析する目的は、原材料や塗料品質の確認、塗膜耐久性の評価、トラブルの原因解明、自動車事故・犯罪捜査、表面・局所分析など多岐にわたるが、各々の要求に対して、適切かつ迅速に対応できることが重要です。従来、塗料や塗膜中の顔料の分析には湿式化学分析法(1)が主として行われていますが、今回、顕微レーザーラマン分光装置を用いることによって、湿式法のような手間のかかる前処理を施すことなく、塗膜中の顔料成分をそのままの形状で直接に分析できることがわかりました。この方法を、以前から樹脂成分の検出に威力を発揮することからよく利用されている赤外分光法(FT-IR)と併用することによって、塗膜の主原料である樹脂と着色顔料の両成分が、より正確・迅速に同定できることとなります。

塗膜の評価法

塗料の主要成分は、樹脂、顔料、助材(少量の分散剤、紫外線吸収剤など)および使用時に流動性を付与する有機溶剤や水であり、塗料はこれら多くの化学成分の混合物です。塗装後に被塗装物上で化学反応を起こして硬化した塗膜は、さらに複雑な組成構成となっています。このような塗料や塗膜中の顔料成分を分析しようとする、従来まず塗膜試料を適当な溶媒中で加熱攪拌して樹脂成分を溶かし、難溶又は不溶の顔料成分を遠心分離後、ろ過して取り出し、そのあと蛍光X線分析、赤外分光、X線回折測定等で分析する方法がとられています。この方法では、樹脂成分と顔料成分に分離する前処理に手間と長時間を要します。塗膜中の有機・無機顔料の構造情報を、前処理なしに塗膜そのままの形態で分析できる方法は今のところ見当たりません。このような複雑な前処理を必要としない簡便な方法の開発が望まれていました。

最近、当研究所に顕微レーザーラマン分光装置が設置されましたので、この装置を用いて、2,3の塗膜の着色用顔料の分析を試みたところ、以下に示す一定の成果を得ることができました。

ラマン分光法による塗膜成分の評価

図1は、一例としてCu-フタロシアニンを4%(塗膜形成成分に対する重量比)含むエポキシ系青色塗膜を、HeNeレーザー光(633 nm)を用いて測定したときのラマンスペクトルで、比較のために測定したFT-IRスペクトルとともに示しています。図1Bのラマンスペクトルについて、当初は樹脂成分と顔料成分双方に基づくピークが混り合ったものと考えましたが、さらに詳細に検討するために顔料を含まないクリアー塗膜と顔料粉体を各々別に同条件下で測定してみたところ、クリアー塗膜では全くスペクトルが検出されず、一方顔料粉体では図1Bと非常によく似たパターンのラマンスペクトルを示すことがわかりました。このような傾向は、塗膜中の顔料濃度を实用範囲(2~10%)で変化させても同じでした。この事実は、測定の際に用いるHeNeレーザー光が数 μm 程に絞込まれたコーヒレントな光であり、有機物では2 μm 程度は試料中に入り込むこと、また樹脂成分からの微弱なラマン散乱光が樹脂自体に吸収される可能性があることなどを考慮すると、塗膜中では顔料成分からのラマン散乱光のみが選択的に検出されることを示唆しています。図2は、酸化チタンと炭酸カルシウムを含有する白色塗膜のラマンスペクトルですが、この試料の場合にもこれら無機顔料のみに基づくピークが検出されます。

一方、ラマン分光法で検出し難い樹脂成分は、FT-IR法(ATR、反射測定)で容易に検出でき、上の場合とは逆に相対量の少ない顔料成分は樹脂成分に基づくピークに隠れて殆ど検出されません。

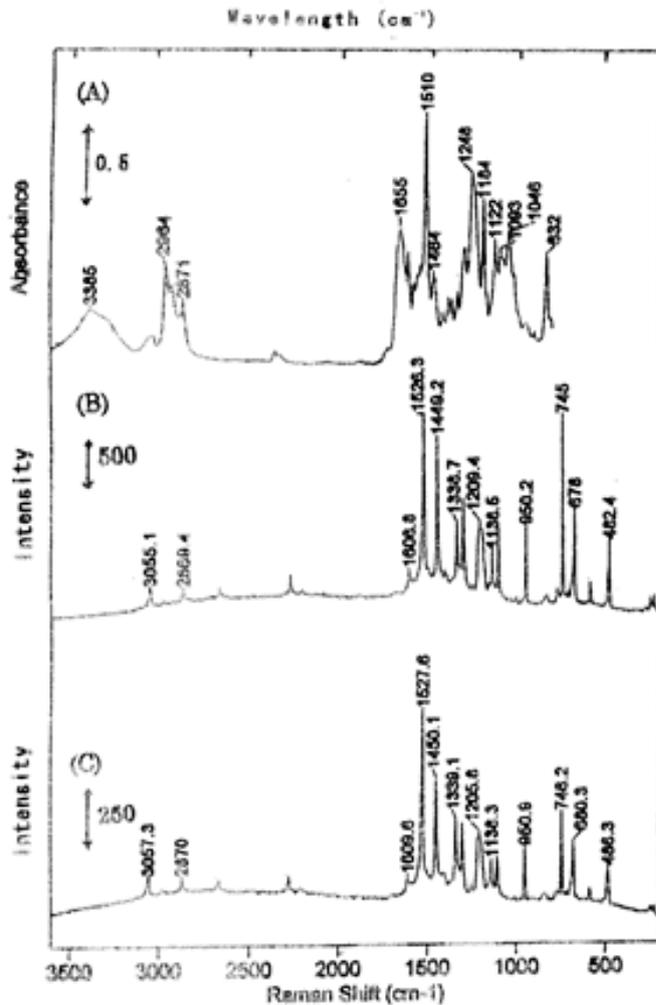


図1 エポキシ系と膜(青)の赤外、ラマンスペクトル
 (A)IR スペクトル(顕微透過法)
 (B)ラマンスペクトル(HeNeレーザー光、測定10秒)
 添加顔料;Cu-フタロシアン
 (塗膜形成成分に対して4%)
 (C)顔料粉体のラマンスペクトル

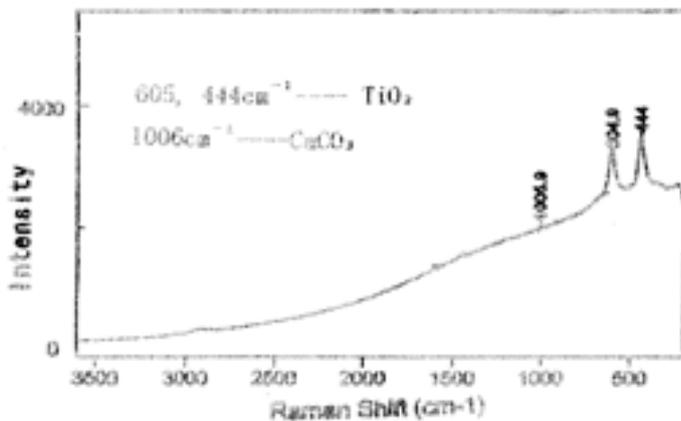


図2 アクリルウレタン系塗膜(白)のラマンスペクトル

以上のことを考慮すると、ラマン分光法は塗膜中の顔料成分の簡便・迅速な構造分析に適した手段であるとともに、FT-IR スペクトルと併用することによって、塗膜の2つの主要原料である樹脂と顔料成分が同定できることになります。なかでも、ラマン分光法の活用は、塗膜中の顔料成分の直接的な同定に非常に有益であると言えます。

用途、今後の課題

従来、学問的指向の強かったラマン分光法が装置の改良により、簡単な操作で使える分析方法に進歩し、これまで使用されることの少なかった材料分析や生産工程の品質管理に活用できる分析手段となりつつあります。しかも、ラマン分光法は、赤外分析で致命的な障害となることが多い試料中の水分の影響を殆ど受けず、水を含む試料や水溶液の試料に対してもそのまま測定できる利点があるので、水溶性塗料の分析にも適用できます。一方、ラマン分光法の弱点も知られており、一般に蛍光を発する試料の分析には適さず、このような試料では微弱なラマン散乱光が蛍光に覆い隠されて山なりのピークになり、スペクトルの解読が難しくなります。しかし、多くの有機顔料や酸化チタン、炭酸カルシウムのような白色無機顔料も感度良く検出できるので、特に塗料関連材料等の分析においてはそのメリットが大きく、市場ニーズによって多様化、多品種化する塗料の開発研究の支援や塗膜の構成成分の迅速な分析手段として、これから使われ出していくものと思われます。

参考文献

- 坪内健次郎, 色材協会誌, 47, 33 (1995)