

# 化学製品中の合成樹脂の分析について

黒 岩 清

従来行なわれていた塗料の分析方法は、105～110°で供試塗料を乾燥し、その時の減量を溶剤量とし、残りの固形物について種々の定性試験を行なうものであった。

しかしながらこの方法は最近見られる新型塗料の分析には不適当である。たとえば数種の高分子物質を配合した塗料で、塗布後加熱処理を行なうことにより橋かけ反応等を起こさせ強固な塗膜を作らせるものがあるが、従来の分析方法では、熱変性した成分の定性試験を行なうことになり、供試塗料の真の姿をとらえることはできない。

著者は高分子の反応機構を考慮し、熱により起こる化学反応を抑制しながら分別沈殿することにより、塗料中の成分相互間の反応を起こすことなく各成分を分離した。分離して得た高分子物質は精製した後、赤外により容易に確認することができる。

## 1 まえがき

ポリマーの多角的利用として、今まで熱可塑性樹脂としてのみ知られていたものもポリマーを適当な方法で分子間に橋かけ結合を作らせることによってゴム又は熱硬化性樹脂と同じような不溶不融のものとして耐熱性、耐溶解性を増加させるような試みが最近なされてきた。特に興味のあるものは直線分子構造を有するものとして良く知られているポリエチレンの三次元構造、ポリ塩化ビニールの三次元構造など橋かけさせることによって今までのポリマーよりさらに優れたポリマーが逐次作られてきている。しかしこの三次元構造という考え方にはいろいろ異論<sup>2)</sup>があるがその樹脂の物理的性質より網目構造又は何らかの相互作用が働いているために不溶不融になるものと思われる。さて問題の焦点を塗料にしぶるが、この分野は最も多くのこの橋かけ効果を利用している、すなわち高分子量樹脂を単なる揮発性溶剤に溶解した塗料よりも低分子量樹脂（モノマーも含む）を乾燥又は触媒作用を利用して化学反応を起こさせ三次元的巨大分子として塗膜を作らせる塗料が多くなった。<sup>3)</sup>その上極く最近では共重合体に異種ポリマーをブレンドさせておき加熱によって橋かけを起こさせるような興味ある発表が多くなされている。このように塗料は単一なポリマーを利用するより二種、三種又はそれ以上のポリマーをませ合せ、

反応を起こさせる形式をとりつつある。例えば最近モンサント社が不飽和化合物とアミンを利用した処法<sup>4)</sup>が報じられたがそのフローシートは次の如くである。

ph OH	120°C 30分	160°C 3時間	90°C 37% HCHO	真空脱水	
100部 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.3部	20部 スチレン 50分	60部 桐油 ヘキサン	6部 75部	40部 スチレン エタノール	ワニス

このように反応はすべて乾燥中に起こるものばかりではなく、すでに製造工程で異種物質を反応させてしまう場合もある。このような試料についてはいくら注意してもその構造はつかめない、例えば酸化ポリエチレンエマルジョン<sup>5)</sup>の吸収は全くポリエチレンには考えられない吸収スペクトルを示す、したがって反応後は個々のポリマーに分離できず、しかも全く想像できないような複雑な構造を有する樹脂となる。このように塗料の配合分野の研究と塗料としての耐熱、耐溶解性、強さ等の研究は発展している反面その分析については全く研究されていない。（又は現在の段階では不可能なものかも知れない）そこで特に塗膜形成成分の推定反応機構を利用して、その分析方法を検討し、比較的良結果であったので参考に供したい。

## 2 分析の疑問点

まず最初に我々が今まで試料をどのように分析してきたかをふりかえってみよう。第一に溶剤の定量である。

一般的方法<sup>6)</sup>としては 105 ~ 110 度で乾燥し、減量を求めて溶剤分として計算してきた。この方法は高分子量樹脂を単に揮発性溶剤に溶解した塗料については正しい方法である。しかし現在の多くの塗料である化学反応性を利用した合成樹脂塗料（低分子量樹脂又はモノマーを利用しているもの）はどれが溶剤であり、どれが塗膜形成に与したのか明白でない。例えば Fluvex538 の硬化剤は単に熱乾燥すればほとんど揮発してしまう、しかし不飽和アルキッドに加えて乾燥すると硬化剤の揮発成分は 80% しかなく、赤外スペクトル上もアルキッドに橋かけが起ったものと認められた。このような溶剤の解釈及び熱硬化による重量変化、塗膜成分自らの熱分解、さらには高分子特有の分子量分布<sup>7)</sup>の問題も考慮しなければ正確な揮発溶剤成分の定量は困難であろう。

第二に塗膜成分の分析にあたり再び溶剤にとかし（反応性樹脂は反応した後はすべての溶剤にとけない場合が多い）、顔料の混入されている塗料はそのまま又は溶剤希釈後遠心分離法、ソックスレー抽出などで顔料を定量除去し、抽出された部分を赤外スペクトル及び呈色反応で樹脂の見当をつける。この方法の疑問点として次の 4 点が考えられる。

A) 乾燥中、樹脂に化学変化を起こしているかどうか？ 例えば、マレイン酸、フマール酸のような - 不飽和酸は重合性をもっておりこれを利用したポリエステル系樹脂はビニール基を有する单量体と共に重合して熱硬化を起こす、また多塩基酸の一部を乾性油脂肪酸で置換した酸化型アルキッド樹脂の塗膜は乾性油の乾燥機構と同様の原理で空気中の酸素を吸収し不溶不融化する（酸素転化樹脂）。特にアルキッド樹脂はフェノール、スチレン、アクリル酸などによって変性され品質改良されている。これらのごとき化学変化を起こした後の樹脂に対しては全量溶解させる溶剤もなく、又赤外スペクトルによっても適確に帰属させることができない。

B) 樹脂として分析したものの中に樹脂以外の有機化合物が混入しているかどうか？ 特にエステル系樹脂には二塩基酸などのケン化価が相当あるものが遊離状態で含まれているかどうか、したがって顔料を除去した塗膜成分のケン化価は合成樹脂としてのケン化価に該当させることができない場合もありうる。

例えば表(1)のごとくアルキッドの塗膜成分のケン化価と分別精製した樹脂のケン化価では相当な差があることが認められた、そのためどの方法によって計算したもののが適確な合成樹脂としてのケン化価であるのが疑問を生

	試料そのまま	試料そのまま分別精製後	試料乾燥後の固体物	固体物を分別精製したもの
短油性 アルキッド	196.9	581.6	379	590
長油性 アルキッド	217.2	白濁する が分別沈殿しない (低分子)	288	335
Rust Oleum 769 DP	/	163	323	223
Rust Oleum 679 Q.P		182	422	242

表(1) 各種アルキッド樹脂と各々条件でのけん化価

じるし又簡単に溶解性で判定することは困難な段階にきている、しかし樹脂か油かの判定には今のところケン化価で判定<sup>8)</sup>するより手段がないと思う。

C) 有機活性剤が混入しているかどうか？ 活性剤は乳化重合法における乳化剤、合成樹脂エマルジョンの乳化剤、又は繊維の加工仕上剤として使用されていることが多い。

このような活性剤が塗膜成分の樹脂中に含まれている場合には、その活性剤と樹脂成分を同時判定することは非常に困難である、特に熱硬化性樹脂の場合は硬化した後に活性剤のみを抽出することは不可能である。

D) 塗膜成分を溶解させる時の溶剤に何を選んだか？ そしてその溶剤に完全に全量溶解したかが問題である。例えば一部しか溶解しないまま確認試験をすれば、未反応樹脂（熱硬化の場合）の一低分子量成分のみを定性したことになるし、あるいは樹脂以外の成分を抽出していたのかも知れない、又もし全量溶解したとしてもその抽出物中に樹脂に該当しない他の有機化合物が混入しているかも知れない。

以上の如く種々のファクターが考えられ、最終的には樹脂の判定に有力な手段である赤外スペクトルが全然見当もつかない複雑なものとなり、しかも呈色反応、けん化価測定、官能基試験等も全く複雑なものとなってしまう。そこで出来るだけ以上の問題点を考慮し、種々の試

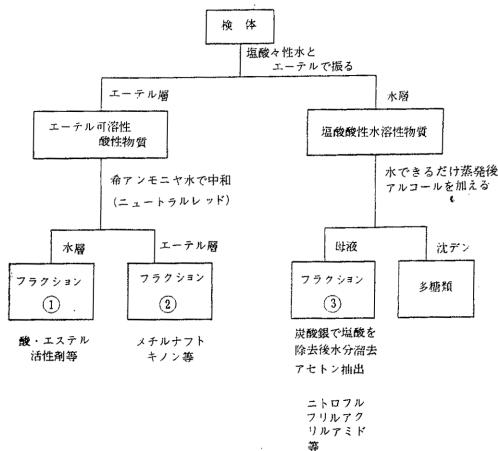
験の確認が容易になるような分離方法を次の如く試案した、なお塗料の成分は種々雑多で一概に系統化することはもちろんできないが経験的に次の2つに分けて検討した。

1. ポリマー (+顔料) + 活性剤 + 水 + その他
2. ポリマー (+顔料) + 溶剤 + その他

### 3 ポリマー (+顔料) + 活性剤 + 水 + その他

有機溶剤を含むものは臭気が強く、毒性や火災の危険があり取扱いに注意がいる、これに反して水溶性エマルジョンは安価で取扱いが容易である利点がある。特にこの型に属するものは反応性のものが多く、その用途としては塗料、接着剤、繊維の加工仕上剤等である。これらのものは加熱等によって橋かけが起こり樹脂は巨大高分子となり溶剤にとけ難くなる。そのため樹脂の構造決定は困難となる。この場合は図1の如く最初にアルコールを加え活性剤の活性能力を低下消滅させる（すでに乾燥性を早めるためにアルコール類が添加されているものもあるから注意を要する）、すると樹脂分はエマルジョンから分離されて浮上又は凝固する。

Fig 1



[注1] ポリマーは必ずしも一種類とは限らず又プレポリマーも含まれる。

[注2] 溶剤にはモノマーも使用されることもある、又必ずしも揮発性とは限らずポリマーと化学反応を起こして固化する場合もある。

この浮上及び凝固物を逐次分離、抽出、分別操作を経て取り出された樹脂は赤外スペクトルによってはっきりと解析できことが多い。例えば Quabond29 は試料を乾燥し、フィルムとして赤外スペクトルをとると図2の点線のごとくなる（このフィルムは無色透明赤外用として最も良条件でのフィルム状態であった）この赤外ではその成分は全く見当がつかない、従って図1による分離操作を利用し、精製した後の無色透明のフィルムは実線のごとく酢酸ビニールそのものとして認められた。しかしはじめに述べたような製造工程中で反応を起こさせたエマルジョン型のものはこのようにはいかない。

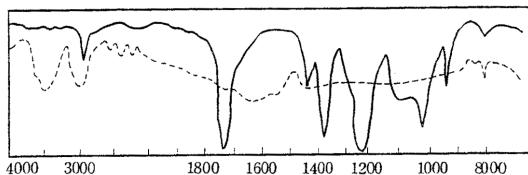


Fig 2 実線：Fig 1 の操作を経たものの赤外スペクトル  
点線：乾燥固体物の赤外スペクトル

### 4 ポリマー (+顔料) + 溶剤 + その他

この種に属するものは比較的単純な型、すなわち高分子量樹脂を揮発性溶剤にとかしたものと、非常に複雑な反応性塗料、例えば空気硬化性不飽和ポリエステル樹脂のごとく、不飽和ポリエステルをビニールモノマー、主としてスチレンモノマーに溶解した粘稠な液体状のものであり、これは当然加熱、空中放置などをせずに分析をしないと複雑なポリマーを生成してしまう。このようにこの種に属するものには2つの型がある、このような試料については図3の如く最初に分別沈殿操作によって高分子量物質と低分子量物質に分別することが好ましい。

例えば、Styrolの赤外スペクトルは図4のごとくであり、非常に帰属しやすいスペクトルであるが、この試料を図3にしたがって分別沈殿すると図5のごとき吸収を示す低分子が得られた。これはスチレンモノマーであり、分別沈殿されたものはポリスチレンであった。したがって図3にしたがって分別したことによって本試料はポリスチレンをスチレンモノマーに溶解したものとして確認

された。

Fig 3

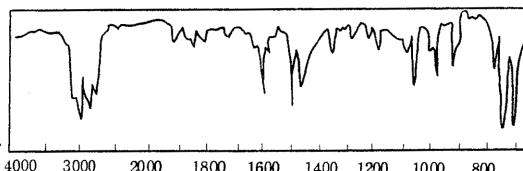
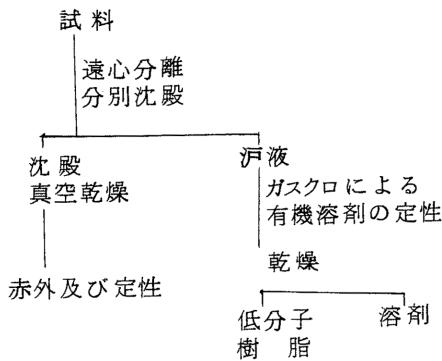


Fig 4

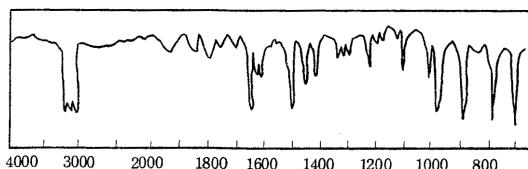


Fig 5 styrol 中の分別沈殿しないもの

## 5 ポリマーの分別精製

ポリマーの分別を行なうにあたっては、まず高分子の溶解度理論<sup>9)</sup>を知る必要がある。一般にポリマーは良溶媒に対してても加熱しないと均一に溶解しない場合が多い、したがって分別精製に際してはゲル状粒子や不透明な粒子を残さないように十分振とうし、均一にしてから約 2 倍量の沈殿剤中にかき混ぜながら注入して(微粉末とするため)ポリマーを沈殿させる。このようにポリマーに対する良溶媒 - 沈殿剤の組合せ<sup>11)</sup>によってその精製が左右されるが、どのような組合せが効果的であるかと云う理論はない、けれど分別効果に及ぼす諸因子についてはいろいろと研究され報文<sup>10)</sup>も出ている。さらに高度の精製をする必要がある時は図 6 のごとき真空封管を作り恒温槽中に入れ溶解させた後、封管を切り沈殿剤中に注入し、真空口過、真空乾燥を経て精製し酸化、熱変化を防ぐ、しかし精製によってすべての分子量のポリマーが分別沈殿されるとは限らない、すなわちポリマーには分子量分布が当然あり比較的低分子量のものは溶剤 - 沈殿剤の組合せ方によって沈殿する場合もあり、しない場合もある。又 Schulz<sup>12)</sup>の逐次分別方法(図 7)は税関分析において有効である、最近の問題である共重合体であるか、ブレンドであるかの決定の手段とするに大いに利用価値がある、この方法を改良し逐次、良溶媒 - 沈殿剤の混合比を変化させると更に有効であり、良溶媒 - 沈殿剤の組合せを変化させても有効な場合もある、かつてこの方法でスチレン - ブタジエン共重合体を研究している際にその共重合比の全く異なった 2 種の共重合体を分別し、赤外でその差がはっきりと認められたこともあった。いずれにしてもこの方法はポリマーの分析に際しては最も有効な精製手段であるが良溶媒、沈殿剤にどれを選択するか、又沈殿剤の溶解力をどのようにして低下させると有効であるかなど複雑な問題を残している、一般には良溶媒の加熱によって溶解する程度のものを選び常温で

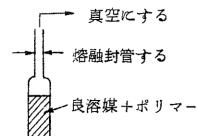
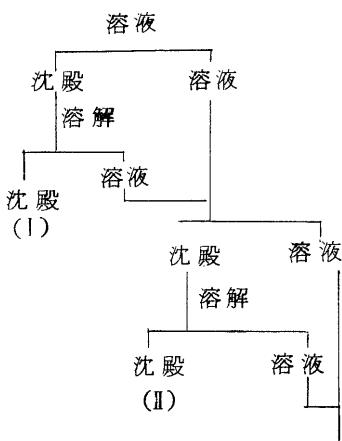


Fig 6

Fig 6

量分布が当然あり比較的低分子量のものは溶剤 - 沈殿剤の組合せ方によって沈殿する場合もあり、しない場合もある。又 Schulz<sup>12)</sup>の逐次分別方法(図 7)は税関分析において有効である、最近の問題である共重合体であるか、ブレンドであるかの決定の手段とするに大いに利用価値がある、この方法を改良し逐次、良溶媒 - 沈殿剤の混合比を変化させると更に有効であり、良溶媒 - 沈殿剤の組合せを変化させても有効な場合もある、かつてこの方法でスチレン - ブタジエン共重合体を研究している際にその共重合比の全く異なった 2 種の共重合体を分別し、赤外でその差がはっきりと認められたこともあった。いずれにしてもこの方法はポリマーの分析に際しては最も有効な精製手段であるが良溶媒、沈殿剤にどれを選択するか、又沈殿剤の溶解力をどのようにして低下させると有効であるかなど複雑な問題を残している、一般には良溶媒の加熱によって溶解する程度のものを選び常温で

Fig 7



溶解するものはさけた方がよい。

又沈殿剤は混合溶媒が好ましくその比率によって、又その時の温度によっても左右されるからできるだけ数多くの実験を重ね経験的に見つけ出すことが好ましい、さらにはカラム分別法<sup>13)</sup>がある、これは自動的に連続して良溶媒 - 沈殿剤の混合比を変化させる一方温度もそれに伴って変化させることによって更に精密に多量抽出分別する方法である。

## 6 おわりに

以上の如く塗料中の樹脂分の分析は複雑きわまるものでその分析の仕方によって、その結果に相当の差が生じることが多い。しかし我々は試料を忠実に分析するためには試料を分析するのであって、わざわざ合成した（反応生成後を意味する）ものを分析することは避けるべきであると思う。

## 文

- |   |  |
|---|--|
| 1 ) 井本稔ら 工化 56,717.(1953)                   | 2 ) 井本英二 化学の領域 vol 17, No 12, 959, (1963)  |
| 3 ) 黒岩 清 税関鑑査資料 13号 72,(1964)               | 4 ) 高橋秋水 高分子 vol 14, No 160, 579 (1965)    |
| 5 ) 黒岩 清 税関分析月報 7号 70,(1965)                | 6 ) 呂玉正雄ら “塗料と塗装” p56 (1962) 大陽閣           |
| 7 ) 松崎 啓 高分子 12 546(1963)                   | 8 ) 鑑査部長会議資料 (1955)                        |
| 9 ) P.J.Florly "J.chem.phys.10.51(1942)     | 10 ) 河合 徹 高化 12,63 (1955)                  |
| 11 ) Conrad C.M. Ind.Eng.chem.45,2511(1953) | 12 ) G.V.Schulz Z.Physik.chem.B43,47(1939) |
| 13 ) 小寺 明 黒岩 清 高分子討論会発表予定 (京都) (1965)       |  |

## Analysis of Chemical Products which contained Synthetic highpolymer.

KIYOSHI KUROIWA

(Tokyo Customs Laboratory shinagawa wharf.shinagawa - ku Tokyo)

Recently, the general analytical method is always good method for the paints.

In many cases, it is not fit for the purpose.

Take the thermosetting polymer, for instance, it change by heat.

The method of systematic analysis has been investigated taking advantage of its reaction mechanism. According to this method, we should especially keep out of

heat oxidation of polymer which produce chemical reaction by heat oxidation.

Our method divided paint into many components without interreaction and refined polymer get from the method by fractionation.

This refined polymer structure is affirmed by infrared easily.

(Received Aug.28,1965)