

(384) フーリエ変換赤外分光-高感度反射法による  
金属表面薄層有機皮膜の化学構造解析および定量

日本鋼管(株)技術研究所 ○有賀史朗・田中瑞雄

1. 緒言

鍍金関係では、塗料密着性や耐食性等の表面特性向上の一手段として鍍金表面に各種有機皮膜を形成する処理が数多く報告されているが、これらの有機皮膜の化学構造に関する情報は極めて乏しい。この情報に対する分析手段として、赤外分光法が最も有力であるが、表面上有機皮膜が極めて薄い皮膜であることから、高感度測定可能な赤外分光計として最近注目されているフーリエ変換赤外分光法(FT-IR)を用いて金属表面上薄層有機皮膜の化学構造解析さらに付着量測定法に発展させるための定量性についての検討結果を報告する。

2. 実験方法

FT-IR装置は、Digilab FTS-20B<sub>D</sub>、高感度反射(ビーム径1.2mm, 入射角70°)付属装置付を用い、測定条件は、積算回数800回、分解能8cm<sup>-1</sup>である。処理有機化合物としてイタコン酸-アクリロニトリル重合体、金属として冷延鋼板およびTFSを用いた。塗布方法は、重合体溶液に浸漬後直ちにロール絞りを行ない乾燥した。なお、付着量を決定する方法として、重合体は、<sup>14</sup>Cでラベルしたものを、放射能から付着量を決定した。

3. 実験結果

用いた試料の塗布条件および付着量を表1に示した。TFSの場合、処理液濃度が0.8%で付着量が一定値を取り、興味深い結果である。

得られた各試料のIRスペクトルでは、1715cm<sup>-1</sup>付近のカルボン酸の吸収等I-A重合体に起因する吸収帯が明確に確認できる。さらに、このスペクトルで新たな吸収として1560cm<sup>-1</sup>付近にカルボン酸塩の吸収が生成し、これは、カルボン酸が金属表面と塩構造をとっているものと考えられる。

高感度反射法における吸収強度と膜厚の関係は、次式で表わされる。

$$A = 1 - \frac{R}{R_0} = \epsilon d \left( \frac{4 \sin^2 \phi}{n^3 \cos \phi} \right) \quad (1)$$

A; 吸収強度, R; 反射率,  $\epsilon$ ; 吸収係数  
d; 膜厚, n; 屈折率,  $\phi$ ; 入射角

ゆえに、吸収強度と吸光係数の商は膜厚に比例することから、カルボン酸とカルボン酸塩の吸収について、 $A/\epsilon$ を求め図1に示した。図1から、付着量と $A/\epsilon$ (total)は原点を通る直線関係が得られ、(1)式を満足している。さらに、カルボン酸量は、付着量と共に増加しているのに対し、カルボン酸塩量は、ほぼ一定値を示している。

以上の結果から、付着機構について考察を加える。

Tab.1 Test Sample of polycarboxylic acid polymer coated steel

No	Polymer concn. in treatment sol.(g/l)	Adherent amounts ( $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ )
CRS-1	0.8	4.7
CRS-2	1.6	8.5
TFS*-1	0.1	4.1
TFS-2	0.4	6.1
TFS-3	0.8	10
TFS-4	1.6	10

\* Cold Roll Sheet, \*\* Tin Free Steel

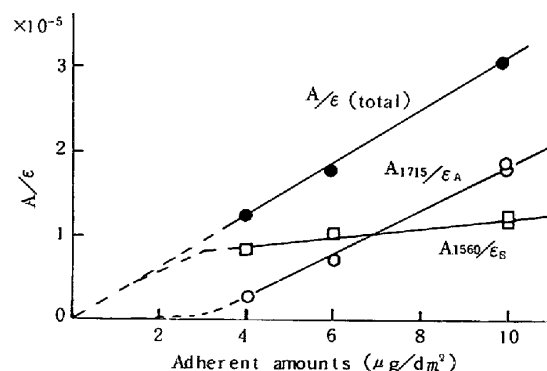


Fig.1 Relation between the peak intensities and Adherent amounts on TFS