

# 塗装鋼板の密着性と塗膜／クロメート化成処理 鋼板界面での相互作用の検討

稲垣 訓宏\*

Adhesion between Paint and Steel Sheet in Paint-coated Steel Sheet System and  
Interaction at Interface between Paint and Chromate-coated Steel Sheet

Norihiro INAGAKI

**Synopsis :** The interface between paint and chromate-coated steel sheet in the paint-coated steel sheet system were investigated using ATR IR spectroscopy technique to elucidate interactions between the paint and steel sheet. The paint composed of a mixture of alkyd resin and melamine resin, and the steel sheet modified with chromic acid were used as specimens for the experiments. In order to observe IR spectra at the paint/chromate-coated steel sheet interface, the paint layer coated on the chromate-coated steel sheets was sanded to make thin layer of less than 1  $\mu\text{m}$  thickness, which was smaller than the penetration length of Evanescent wave. The paint at the paint/chromate-coated steel sheet interface showed different IR spectrum from the bulk of the paint layer. C=O absorption ( $1722\text{ cm}^{-1}$ ) in the alkyd resin showed weak intensity, and a new absorption at  $1600\text{ cm}^{-1}$  appeared. Such changes in the IR spectrum indicate that C=O groups in alkyd resin could interact with the steel sheet to contribute to adhesion of the paint/chromate-coated steel sheet adhesive joints.

**Key words :** composite material; precoated steel sheet; interface; surface analysis; ATR IR spectroscopy.

## 1. 緒言

塗装鋼板は、亜鉛めっきされた鋼板表面に有機積層系塗料を塗装し、防錆に加え意匠性を持たせた鋼板で、主に屋根などの建材や洗濯機、冷蔵庫など白物といわれる家電製品の外装などに多用されている。この塗装鋼板に適用されている有機塗膜は、洗濯機、冷蔵庫の外装形状に成形加工された後に塗装されるのではなく、あらかじめ塗装（プレコート）されている平板状の鋼板をつかって、折り曲げ、引っ張り、絞りなどの成形加工工程をへて洗濯機、冷蔵庫などの外装形状になる。したがって、塗装鋼板は、洗濯機、冷蔵庫などの最終製品が使用される段階で塗膜はく離しないことはいまでもなく、この鋼板を外装形状に成形加工する工程でも塗膜が全くはく離しないことが必須の条件である。成形加工工程では、鋼板は曲げ、引っ張りなどの形状変化を伴うので、プレコートされた塗膜もこの形状変化に追従し、鋼板と塗膜がその界面ではく離しないことが大切である。

塗装鋼板に適用される有機樹脂としては、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂などのポリエステル成分と3次元橋かけを起こすメラミン樹脂を成分とする混合樹脂が一般的である。ポリエステルの重合度、分子量分布、酸価、メラミン樹脂のメチロール化度、自己縮合度、ブタノール変性

度などの因子を変え、塗装鋼板が要求する耐久性を満足するように塗膜を設計している<sup>1-4)</sup>。この塗膜を設計するにあたっては、鋼板と塗膜がどのようなメカニズムではく離せずに形状変化に追従できるのか。鋼板と塗膜の界面では、どのような相互作用が働いているのか。鋼板の成形加工時には、鋼板の形状変形に伴って塗膜にはどのような応力が働くのか。この応力はどのようにして緩和されているのか。などの基礎的な知見が必要であろう。本研究はこのような観点から、「鋼板と塗膜の界面では、どのような相互作用が働いているのか」を解明することにした。この相互作用の検討には、赤外線スペクトル法を分析手段とした。

ポリマー表面に赤外線などの電磁波を照射するとポリマー表面で反射し、その反射した電磁波を解析することで表面の化学組成、化学状態が解明できる。耐熱性の乏しいポリマーの性質から、照射する電磁波は赤外線と電子線が主に利用され、ATR IR スペクトル分析、XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) として表面分析に広く用いられている<sup>5)</sup>。このATR IR スペクトル分析では、ポリマー表面に照射された赤外線がポリマー表面内部にもぐり込んだエバネッセント波を中心にしてスペクトル解析がなされる。エバネッセント波のもぐり込み深さ（分析深さ）は、照射する赤外線の波長、使用するプリズムおよびポリマーの屈折率によって変わるが、数ミクロンの深さである。XPSの分

Table 1. Samples used for adhesion test and adhesion of the Paint I and II coated on chromate-coated steel sheet surfaces.

Sample No.	Surface modification of steel sheets	Paint composition		Painting process		Adhesion between paint and steel sheet	
		Paint resin	Silica conc. (wt%)	Curing temp. (°C)	Curing time (min)	Scotch tape test	Erichsen test
1	Modification A*1	Paint I*3	30	220	10	100/100	100/100
2	Modification B*2	Paint I	30	220	10	100/100	100/100
3	Modification A	Paint I	10	220	10	100/100	100/100
4	Modification B	Paint I	10	220	10	100/100	100/100
5	Modification A	Paint II*4	30	130	10	100/100	100/100
6	Modification B	Paint II	30	130	10	100/100	8-25/100
7	Modification A	Paint II	10	130	10	100/100	100/100
8	Modification B	Paint II	10	130	10	100/100	16-22/100

\*1: modified with a mixture of chromic acid and silica (Cr conc. of 30 mg/m<sup>2</sup>)

\*2: modified with chromic acid alone (Cr conc. of 20 mg/m<sup>2</sup>)

\*3: composed mainly of a mixture of polyester and melamine resins

\*4: composed mainly of a mixture of alkyd and melamine resins

析深さが数十ナノメートルであるのに対し、ATR IR スペクトル分析の分析深さは、約100倍も深い。鋼板表面に塗布した塗膜の厚さがこの分析深さより薄くなれば、エバネッセント波が鋼板/塗膜界面まで到達しこの界面を観察できることを意味している。したがって、ATR IR スペクトル測定をする限りでは、塗膜厚さを数nmまで薄膜化する必要はなく、1 $\mu$ m程度の薄さにすることで測定ができる。この点で、分析深さの深いATR IR スペクトル測定の優位性がある。

以下に、ATR IR スペクトルを用いて、鋼板表面に塗布した塗膜の鋼板/塗膜界面での化学状態を検討した結果を報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料

電気亜鉛めっき鋼板（亜鉛めっき付着量 20 g/m<sup>2</sup>片面）（210×300 mm, 0.5 mm厚さ）を塗装用の原板として用いた。この鋼板表面は、常法にしたがってアルカリ脱脂した後、クロム酸処理をほどこした。クロム酸処理は、コロイダルシリカ（平均一次粒径 約10 nm）を添加した還元クロム酸を用いた処理方法（以下、下地処理Aと略す）と還元クロム酸のみを用いた処理方法（以下、下地処理Bと略す）の2方法を採用した。なお、下地処理A、Bそれぞれのクロム付着量は、30、20 mg/m<sup>2</sup>である。

鋼板への塗装には、ポリエステルとメラミン樹脂を主成分とする塗装鋼板用塗料（以下、塗料Iと略す）とアルキッド樹脂とメラミン樹脂を主成分とするポストコート用塗料（以下、塗料IIと略す）の2種類を用いた。これらの塗料にはシリカ（平均一次粒径 1.5  $\mu$ m）を所定量混合し、バーコーターを用いて焼き付け後の塗膜厚が約20  $\mu$ mになるように塗布した。塗料Iを塗布した鋼板は220°Cで約45秒、塗料IIを塗布した鋼板は130°Cで10分間焼き付けた。

このようにして塗料I、IIを塗布した鋼板を密着性評価用試料とした。なお、本実験に用いた試料の詳細をTable 1にまとめた。

### 2.2 塗膜の密着性評価

JIS K5600にしたがって、試料鋼板の塗膜上に1 mm間隔の碁盤目100個の切り込みを作り、セロハンテープではなく離れたとき残存している碁盤目の数で密着性を評価するクロスカット試験（Scotch tape test）と、試料鋼板をあらかじめ塗膜上に1 mm間隔の碁盤目100個の切り込みを作り、つづいてダイスを用いて7 mm押し出した後、上記のJIS K5600にしたがって、セロハンテープではなく離させるエリクセンはく離試験（Erichsen test）を採用した。

### 2.3 赤外線吸収スペクトルの測定

塗膜面の赤外線吸収スペクトル測定には、マルチスコープFT-IRマイクロスコープを装備したフーリエ変換赤外分光分析装置（パーキンエルマー製、Spectrum GX）

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi\{\sin^2\theta - (n_{21})^2\}^{1/2}} \dots\dots\dots(1)$$

およびユニバーサルATRアクセサリーを装備したフーリエ変換赤外分光分析装置（パーキンエルマー製、Spectrum one）を用いた。なお、使用したプリズムは、マルチスコープFT-IRマイクロスコープにはゲルマニウム（屈折率4.0）、ユニバーサルATRアクセサリーにはダイヤモンド（屈折率2.4）である。それぞれのプリズムを用いた分析深さ（ $d_p$ ）は、(1)式より<sup>5)</sup>それぞれ0.15~0.9、0.4~2.5 mmと見積もられる。ここで、 $\lambda$ は測定波長（2.5~14.3  $\mu$ m、波数4000~700 cm<sup>-1</sup>に相当する）、 $\theta$ は赤外線の入射角（45°）、 $n_{12}$ はプリズムと塗膜（屈折率を1.5と仮定した）の屈折率の比である。

### 3. 結果と考察

塗膜と鋼板界面での相互作用を検討するに先立って、鋼板の下地処理、ならびに塗料の種類が塗膜密着性にどのように影響するか否かを予備実験した。Table 1は、鋼板の下地処理 (Modification A, B), 塗料 (Paint I, II), シリカ添加量をかえた8種の試料の密着性をクロスカット試験, エリクセンはく離試験から評価した結果である。クロスカット試験では、8種の試料はいずれも塗膜残存率が100%となり、鋼板の下地処理、塗料の種類は全く密着性に差がないと判断できる。しかし、エリクセンはく離試験では、下地処理Bと塗料IIを適用したとき、塗膜残存率は8~25%となり、下地処理Aあるいは塗料Iを適用したときに比べ密着性が劣ると判断できる。以上の予備実験から、塗膜と鋼板界面での相互作用の検討には、下地処理Aおよび下地処理Bを施した鋼板に塗料IIを塗装した試料、具体的には、試料5と6あるいは試料7と8を比較することが合理的と判断できる。したがって今後は、試料5と6を実験試料とすることにした。

#### 3.1 はく離面の赤外線吸収スペクトル

試料5と6を選び、エリクセンはく離試験した後の鋼板側とセロハンテープ側の表面をマルチスコープFT-IRマイクロスコープを用いてIRスペクトルを測定した (Fig. 1, 2)。なお、IRスペクトルの測定点は、FT-IRに付属しているマイクロスコープを見ながら1mm間隔で刻んだ基盤の目の中央を選んだ。Fig. 1に明らかなように、鋼板側とセロハンテープ側のIRスペクトルは、全く異なっている。Fig. 1にはこの鋼板に塗布した塗膜のIRスペクトルを比較のため示しているが、鋼板側から得られたIRスペクトルはこの塗膜 (Paint II) のスペクトルと全く同じである。このスペクトルには、メラミン樹脂特有のトリアジン環のN=C結合に基づく吸収が1548, 1470  $\text{cm}^{-1}$ に、アミノ基に基づくN-C結合の吸収が1382  $\text{cm}^{-1}$ に、さらにアルキッド樹脂に特有なエステル基のC=O結合の吸収が1723  $\text{cm}^{-1}$ に現れている<sup>6)</sup>。一方、セロハンテープ側から得られたIRスペクトルは、この塗膜 (Paint II) のスペクトルとは全く異なっている。このスペクトルには、2950, 2870  $\text{cm}^{-1}$ のC-H伸縮振動、1450, 1380  $\text{cm}^{-1}$ のC-H変角振動が強く現れており、セロハンテープの天然ゴム粘着剤であることが明らかである。したがって、試料5は、エリクセンはく離試験を実施しても、鋼板表面に塗布された塗膜は全くセロハンテープ側にはく離して移行しないと結論できる。

一方、試料6のエリクセンはく離試験から得られた鋼板側とセロハンテープ側のIRスペクトルは、試料5の場合とは異なっている。鋼板側から得られたIRスペクトルには、1580  $\text{cm}^{-1}$ に強い吸収とさらに1400  $\text{cm}^{-1}$ 付近にも吸収が認められ、塗膜表面やセロハンテープ単体のスペクトルとも異なっている。この1580  $\text{cm}^{-1}$ に現れた強い吸収はカルボ

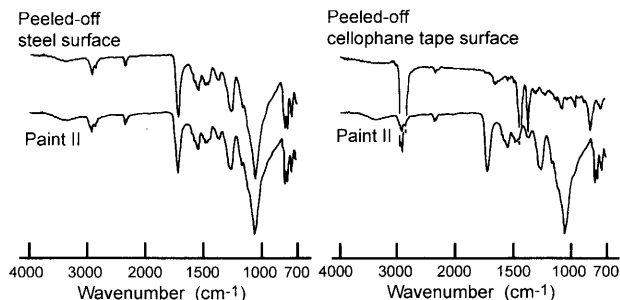


Fig. 1. ATR IR spectra for the steel surface side and the cellophane tape surface side which were peeled off from the steel (modified A)/Paint II adhesive joint in Erichen test process.

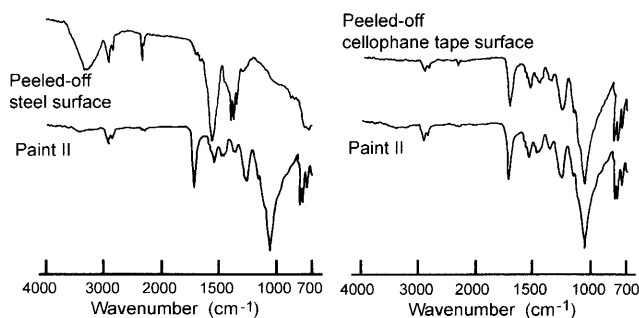


Fig. 2. ATR IR spectra for the steel surface side and the cellophane tape surface side which were peeled off from the steel (modified B)/Paint II adhesive joint in Erichen test process.

キシレート ( $\text{COO}^-$ ) と帰属できる<sup>6)</sup>。これに対し、セロハンテープ側のIRスペクトルは、塗膜 (Paint II) のスペクトルと一致し、メラミン樹脂の特徴ある吸収帯とアルキッド樹脂に特有な吸収帯が全て現れている。以上の結果から、試料6はエリクセンはく離試験をすると、塗膜が鋼板界面からはく離し、セロハンテープ側に移行する。そのとき、鋼板表面と接している塗膜中のアルキッド樹脂の未反応カルボン酸、あるいはエステル結合の解裂から生じたと考えられるカルボン酸が塗膜とは離れ、鋼板に残存すると結論できる。

以上、エリクセンはく離試験ではく離した鋼板側およびセロハンテープ側表面のIRスペクトルを検討したが、その結果は次のようにまとめることができる。

(1) エリクセンはく離試験から密着性が異なると判定された試料5と6は、はく離した表面のIRスペクトルは異なる。その違いは次の通りである。

(2) 密着性のよい試料5は、エリクセンはく離試験をしても、鋼板表面に塗布された塗膜は全くセロハンテープ側にはく離して移行しない。一方、密着性の悪い試料6は、塗膜が鋼板界面からはく離し、セロハンテープ側に移行する。そのとき、鋼板表面と接している塗膜中のアルキッド樹脂の未反応カルボン酸、あるいはエステル結合の解裂から生じたと考えられるカルボン酸が塗膜とは離れ、鋼板に残存する。

したがって、試料5は、エリクセンはく離試験した後でも塗膜全く鋼板からはく離しない。一方、試料6は、塗膜は鋼板との界面から完全にはく離する。この結果は、鋼板/塗膜界面でアンカー効果に加え、化学的な相互作用が密着性に寄与している可能性が大きいことを示唆するものであろう。この可能性を確かめるには、鋼板/塗膜界面をはく離して分析するのではなく、*in situ*での分析が必要であろう。次節では、鋼板/塗膜界面を*in situ*でIRスペクトル測定することを検討する。

### 3.2 鋼板/塗膜界面のIRスペクトル

ATR IRスペクトル法では、ポリマー表面に赤外線を照射すると、エバネッセント波がポリマー内部に侵入し表面近傍の化学状態のスペクトルが測定できる。このエバネッセント波の侵入深さ（分析深さ、 $d_p$ ）は、実験項2.3に示した式(1)にて見積もることができる。今回はポリマー内部により深く侵入するダイヤモンドプリズムを用いてATR IRスペクトルを測定することにした。このダイヤモンドプリズムを使用したときの分析深さ（ $d_p$ ）は、式(1)より波数 $1000\text{ cm}^{-1}$ の波長で $1.2\text{ }\mu\text{m}$ と計算される。したがって、鋼板表面に塗られた塗膜が $1.2\text{ }\mu\text{m}$ よりも薄くなれば、鋼板/塗膜界面を*in situ*でIRスペクトルの測定が可能となることが分かる。

試料5および6の塗膜の厚さは $20\text{ }\mu\text{m}$ もあり、これではエバネッセント波が鋼板/塗膜界面に到達しないので、約 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 程度の薄膜を塗布した試料を作成し、塗膜表面を2000番のサンドペーパーを用いて少しずつ削りながらその都度ATR IRスペクトルを測定した。サンドペーパーで削る前の塗膜の状態をstage 0、サンドペーパーで軽く削った状態をstage 1、これ以上サンドペーパーで軽く削ると塗膜のスペクトルが現れなくなる状態をstage 3とした。stage 2は、stage 1とstage 3の中間の状態を意味している。このようにして測定したATR IRスペクトルをFig. 3, 4に示した。Fig. 3に明らかなように、stage 0からstage 1, stage 2, stage 3へと塗膜の厚さが薄くなるにつれて、アルキッド樹脂のエステル基( $1727\text{ cm}^{-1}$ )の吸収とメラミン樹脂のトリアジン環のN=C基に基づく吸収( $1579, 1549\text{ cm}^{-1}$ )との相対強度に変化が現れ、エステル基の吸収強度が減少している。このエステル基( $1727\text{ cm}^{-1}$ )とトリアジン環( $1549\text{ cm}^{-1}$ )の吸収強度比は、stage 0での1.4からstage 3では1.0に減少している。さらに、トリアジン環の吸収領域の中の $1600\text{ cm}^{-1}$ に新たな吸収も現れた。この新たな吸収は、エステル基が鋼板表面のCrなどと相互作用し、カルボキシレート( $\text{COO}^-$ )に変化したとも解釈できるが、この解釈は推察の域を出ない。

試料5で観測されて塗膜厚さが薄くなることによって起こるエステル基とトリアジン環との相対強度の変化は、試料6のstage 3の試料でも認められる (Fig. 4参照)。さらに、試料5と6のstage 3におけるIRスペクトルを比較すると、

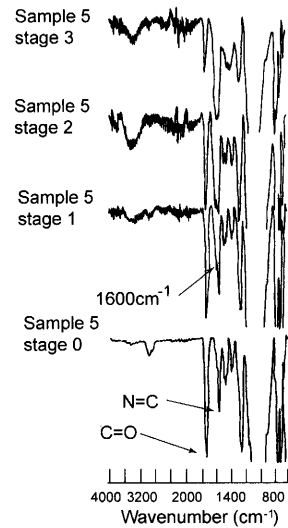


Fig. 3. ATR IR spectra for the Paint II films coated on steel (modified A) surface and sandpapered down, stage 0: pristine Paint II film; stage 1: slightly-sandpapered Paint II film; stage 2: deeply-sandpapered Paint II film; stage 3: Paint II film at the Paint II film/steel interface.

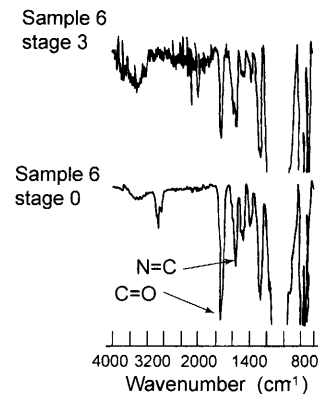


Fig. 4. ATR IR spectra for the Paint II films coated on steel (modified B) surface and sandpapered down, stage 0: pristine Paint II film; stage 3: Paint II film at the Paint II film/steel interface.

試料5は、試料6に比べエステル基の吸収強度が小さい。

以上、エバネッセント波が塗膜から鋼板/塗膜界面に到達する状態まで塗膜を削り、IRスペクトルを測定した。その結果を、次のようにまとめることができる。

(1) 塗膜表面と鋼板/塗膜界面近傍の塗膜のIRスペクトルは異なる。

(2) 鋼板/塗膜界面に近づくにつれて、アルキッド樹脂のエステル基( $1727\text{ cm}^{-1}$ )の吸収とメラミン樹脂のトリアジン環のN=C基( $1579, 1549\text{ cm}^{-1}$ )に基づく吸収との相対強度が変化し、エステル基の吸収強度が減少する。

(3) 鋼板/塗膜界面近傍で、 $1600\text{ cm}^{-1}$ に新たな吸収が現れる。この吸収は現段階では何に帰属できるか不明である。

このようなIRスペクトルの変化、特にエステル基の吸収強度の減少は、塗膜組成が塗膜表面から鋼板との界面に

近づくとつれて変化しているのであろうか。それとも、鋼板/塗膜界面でのみエステル基の減少が起こっているのであろうか。現段階では、どちらであると結論できないが、塗膜中のアルキッド樹脂のエステル基が鋼板と相互作用している可能性は高い。ポリマー中の特定の官能基、エステル基、アミド基、イミド基などのC=O基と金属原子との間で相互作用することはよく知られたことである<sup>7-10</sup>。特に、Cr, Ti, Mn, Alなどの金属原子はエステル基、アミド基、イミド基のC=Oとの間でC-O<sup>-</sup>Metal<sup>+</sup>の形で相互作用し、この相互作用がポリマーと金属との密着力に寄与している<sup>7-10</sup>。塗膜がクロム酸処理された鋼板との界面で、このような相互作用を引き起こすことは十分可能性のあることであろう。その結果、エステル基の吸収強度が減少したと解釈できる。

試料5と6の塗膜密着性の相違は、このアルキッド樹脂のエステル基と鋼板表面に存在するクロム原子との間で形成されたC-O<sup>-</sup>Cr<sup>+</sup>結合の濃度に起因すると考えると、なぜ試料6ではC-O<sup>-</sup>Cr<sup>+</sup>結合の形成が難しいのであろうか。鋼板表面のクロム酸処理の際に、試料5ではシリカを併用したが、このシリカはC-O<sup>-</sup>Cr<sup>+</sup>結合の形成に寄与しているのか。などの疑問が未だ残ったままである。

### 3.3 クロム酸処理した鋼板上塗膜のIRスペクトル

塗膜はクロム酸処理した鋼板表面で相互作用している可能性が現れたので、新たに次のような試料を作成し、相互作用の可能性を確かめた。鋼板表面にバーコーターを用いてPaint IIを塗布し、3時間室温で自然乾燥した後、その塗膜表面にクロム酸処理し、130°Cで10分間焼き付けた。このようにして作成した塗膜を鋼板からはがし取り、IRスペクトル測定のための試料とした。なお、今回の塗膜試料には、Paint IIにシリカを混入していない。シリカを混入しない理由は、Paint IIにシリカを混入すると、シリカのSi-O結合に起因する強い吸収が1000 cm<sup>-1</sup>付近に現れ、メラミン樹脂のメチロール、ブタノール変性部分のC-O結合(1117, 1065 cm<sup>-1</sup>)、またアルキッド樹脂のエステル基のO-C(O)結合(1255 cm<sup>-1</sup>)に基づく吸収帯と重複し、メチロール、ブタノール変性部分のC-O結合、エステル基のO-C(O)結合の変化が読みとれないと判断したからである。Fig. 5には、Paint IIのみを焼き付けた塗膜とPaint IIにシリカを混入して焼き付けた塗膜のIRスペクトルを比較したが、シリカを混入しないことで1000 cm<sup>-1</sup>付近のメチロール、ブタノール変性部分のC-O結合、エステル基のO-C(O)結合に基づく吸収帯がはっきり現れており、クロム酸処理層との相互作用がはっきりと読みとれると期待できる。なお、今回使用したPaint IIは、アルキッド樹脂とメラミン樹脂を主成分とするものであり、Fig. 6のような基本構造からなる塗料である<sup>2-4</sup>。

Fig. 7は、塗膜表面にクロム酸処理液を塗布し焼き付けたPaint II-Crと塗膜のみを焼き付けたPaint IIのIRスペクトル

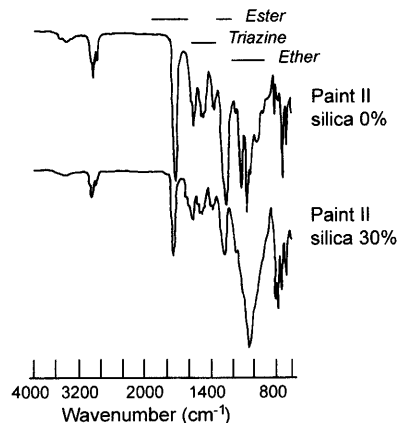


Fig. 5. ATR IR spectra for the Paint II films contained silica of 0 and 30 wt%.

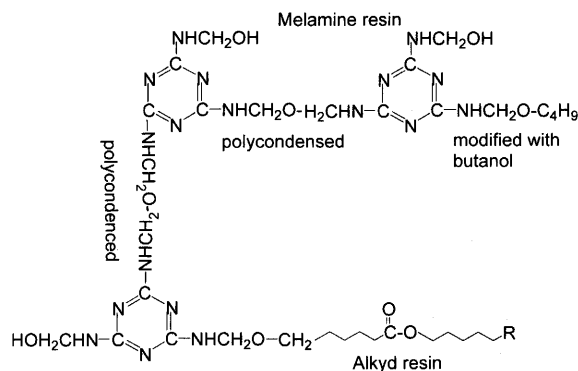


Fig. 6. Typical chemical-composition of the Paint II films.

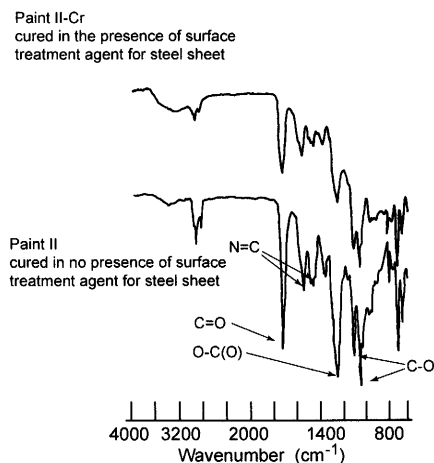


Fig. 7. ATR IR spectra for the Paint II films which were cured in the presence of surface treatment agent for steel sheet (Paint II-Cr) and in no presence of surface treatment agent (Paint II).

を比較している。Paint II-CrのIRスペクトルは明らかにエステル基に基づくC=O(1722 cm<sup>-1</sup>)、O-C(O)基(1255 cm<sup>-1</sup>)の吸収強度が減少している。さらに、トリアジン環に基づくN=C基(1548, 1470 cm<sup>-1</sup>)の吸収強度の減少が認められる。これに対し、メチロール、ブタノール変性部分のC-O結合(1117, 1065 cm<sup>-1</sup>)の吸収強度にはほと

んど変化がない。このような吸収強度の減少は、塗膜中のアルキッド樹脂のエステル基とメラミン樹脂のトリアジン環が、クロム酸処理層に対し相互作用している可能性を示唆している。一方、メラミン樹脂のメチロール、ブタノール変性部分が相互作用する可能性はないことも明らかとなった。

#### 4. 結論

鋼板表面に塗布した塗膜は、鋼板/塗膜界面でどのような相互作用を発現しているかを塗膜のIRスペクトルから検討した。具体的には、塗膜の密着性に優れている試料5と劣っている試料6を検討試料として、①エリクセンはく離試験によってはく離した表面のIRスペクトル測定、②エバネッセント波が界面に到達する状態まで鋼板に塗布した塗膜を削り、鋼板/塗膜界面を *in situ* でIRスペクトル測定、③鋼板の表面処理剤であるクロム酸処理液が共存した状態で焼き付けた塗膜のIRスペクトル測定、の3つの方向から、鋼板/塗膜界面での相互作用を検討した。これらの検討結果は次のようにまとめることができる。

(1) エリクセンはく離試験結果より密着性の異なる試料5と6では、はく離した表面のIRスペクトルは異なる。密着性のよい試料5は、鋼板表面に塗布された塗膜は全くセロテープ側にはく離して移行しない。一方、密着性の悪い試料6は、塗膜が鋼板界面からはく離し、セロテープ側に移行する。そのとき、鋼板表面と接している塗膜中のアルキッド樹脂の未反応カルボン酸、あるいはエステル結合の解裂から生じたと考えられるカルボン酸が塗膜とは離れ、鋼板に残存する。

(2) 鋼板表面と接している(鋼板/塗膜界面の)塗膜のIRスペクトルは、塗膜全体のそれとは異なる。鋼板/塗膜界面に近づくとつれて、アルキッド樹脂のエステル基( $1727\text{ cm}^{-1}$ )の吸収とメラミン樹脂のトリアジン環のN=C基( $1579, 1549\text{ cm}^{-1}$ )に基づく吸収との相対強度に変化が現れ、エステル基の吸収強度が減少する。さらに、 $1600\text{ cm}^{-1}$ に新たな吸収があらわれる。

(3) 塗膜とクロム酸処理層が共存すると、塗膜の構成

要素であるエステル基に基づくC=O( $1722\text{ cm}^{-1}$ )、O-C(O)基( $1255\text{ cm}^{-1}$ )およびトリアジン環に基づくN=C基( $1548, 1470\text{ cm}^{-1}$ )の吸収強度が減少する。しかし、メチロール、ブタノール変性部分のC-O結合( $1117, 1065\text{ cm}^{-1}$ )の吸収強度にはほとんど変化がない。

これらの結果を総合すると、塗膜と鋼板の密着性は、鋼板/塗膜界面でアンカー効果に加え、化学的な相互作用が寄与している可能性が大きいと判断できる。この相互作用は、このアルキッド樹脂のエステル基と鋼板表面との間で発現していると推定でき、鋼板表面に存在するクロム原子の間でC-O<sup>-</sup>Cr<sup>+</sup>結合の形成の可能性が高い。しかし、なぜ試料6ではC-O<sup>-</sup>Cr<sup>+</sup>結合の形成が難しいのであろうか。鋼板表面のクロム酸処理の際に、試料5ではシリカを併用したが、このシリカはC-O<sup>-</sup>Cr<sup>+</sup>結合の形成に寄与しているのか。などの疑問が未だ残ったままである。これらの問題は、次の研究テーマとしたい。

本論文は、(社)日本鉄鋼協会の研究会「表面処理鋼板の塗膜密着性機構解明 および評価方法の確立」(座長中前勝彦)(平成15年4月—平成18年3月)で行われた活動の一部をまとめたものである。また、本研究の費用の一部は、(社)日本鉄鋼協会から援助をいただきました。ここに感謝の意を表します。

#### 文 献

- 1) 高橋 淳, 滝本請之, 福田 晃編: 塗料・インキがわかる技術読本, シーエムシー出版, 東京, (2004), 218.
- 2) 安部通夫著: プラスチック材料講座 メラミン樹脂, 日刊工業新聞社, 東京, (1971).
- 3) H.F.Mark (Ed.): Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Interscience, New York, (1965), 1.
- 4) S.Paul: Surface Coatings, Science and Technology, Wiley, New York, (1985), 140.
- 5) 筏 義人: 高分子表面の基礎と応用 上, 化学同人, 京都, (1986), 95.
- 6) L.J.Bellamy: The Infrared Spectra of Complex Molecules, Methuen, London, (1964).
- 7) N.J.Chou and C.H.Tang: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A2** (1984), 751.
- 8) P.N.Sanda, J.W.Bartha, J.G.Clabes, J.L.Jordan, C.Feger, B.D.Silverman and P.S.Ho: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4** (1986), 1035.
- 9) A.J.Wagner, G.M.Wolfe and D.H.Fairbrother: *Appl. Surf. Sci.*, **219** (2003), 317.
- 10) P.Bébin and R.E.Prud'homme: *Chem. Mater.*, **215** (2003), 965.