

ノート

交互積層法を用いためっき上への高分子電解質系皮膜の作製

梶山 哲人^{*1)}

Preparation of polyelectrolyte layer on plating using layer-by-layer assembly

Tetsuto Kajiyama^{*1)}

キーワード：高分子電解質，亜鉛めっき

Keywords：Polyelectrolyte, Zinc plating

1. 緒言

亜鉛めっきは鉄鋼材料の防錆のために広く用いられている。亜鉛は鉄よりもイオン化傾向が大きい卑な金属なので、めっき皮膜に欠陥が生じて亜鉛の犠牲防食作用により鉄素地をさびから守る性質を有している。

鉄鋼材に亜鉛めっきを施す場合、後処理としてクロメート処理が行われる(図1)。近年、この処理液に含まれる六価クロム(Cr⁶⁺)が有害物質規制の対象となっている。よって、クロムフリーの耐食性皮膜の開発が盛んに行われている⁽¹⁾⁽²⁾。

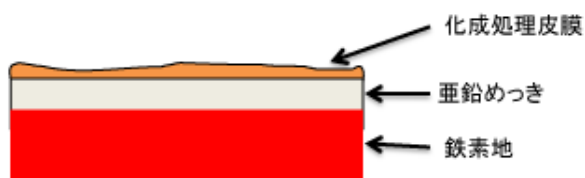


図1. 化成処理皮膜

一方、溶液キャスト法や薄膜作成法による高分子薄膜作成は、簡便な手法であるため従来から用いられてきたが、水溶性の高い高分子のコーティングは困難であった。G. Decherらは、水溶性の高分子電解質をコーティング素材として、それらの多層薄膜を作製させる技術を報告している⁽³⁾。そして現在では、交互積層法として世界中の多くの研究者らが興味深い研究を行っている。例えば、芹澤らはキトサンとデキストラン硫酸から作製された薄膜上での血液凝固を検討している⁽⁴⁾。その結果、最外層がキトサンの場合は血液凝固が促進され、デキストラン硫酸の場合には凝固が抑制されることを報告している。

筆者らは、遷移金属化合物系のクロムフリー化成皮膜に関する検討を行っている⁽⁵⁾が、有機系材料を用いた代替皮膜に関しても検討を行っていく必要がある。そこで本研究では、交互積層法を用いてめっき表面上に高分子電解質系

積層膜を作製し、得られた膜の耐食性皮膜としての可能性を模索することを目的とした。

2. 実験

2.1 試薬 酸化亜鉛，ポリアクリル酸水溶液（約25%）平均分子量10000，水酸化ナトリウム（特級），ポリアクリルアミド水溶液（約50%）分子量10000は市販品を使用した。亜鉛めっきの光沢剤として用いたイミダゾール-エピコロヒドリン反応生成物は土井らの開発品を使用した⁽⁶⁾。

2.2 亜鉛めっき ジンケート浴（3000 ml ビーカー）を用いて、冷間圧延鋼板（SPCC 100×25×1 mm）に化成処理実験用亜鉛めっき下地（膜厚10 μm）を調製した。

2.3 交互積層法 交互積層膜は正および負の電荷を有する高分子電解質水溶液を二種類用意し、これらの水溶液に材料を交互に浸漬するだけの単純な手法である。材料表面においてポリイオンコンプレックスを逐次的に形成させながら交互に高分子電解質を積層させていくものである(図2)。

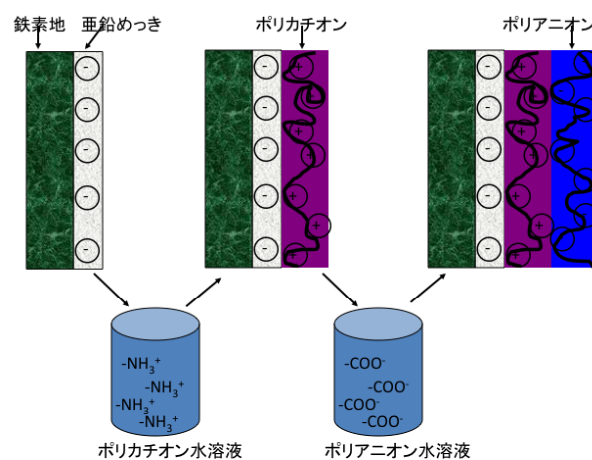


図2. 交互積層法

*1) 資源環境グループ

本研究では、ポリカチオンとしてポリアクリルアミド（重量平均分子量約 10000）、ポリアニオンとしてポリアクリル酸（平均分子量 8000～12000）の水溶液を用いた（図 3）。

また、一連の実験の流れを図 4 に示した。

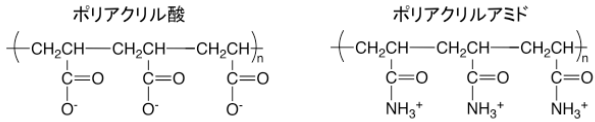


図 3. ポリマーの構造

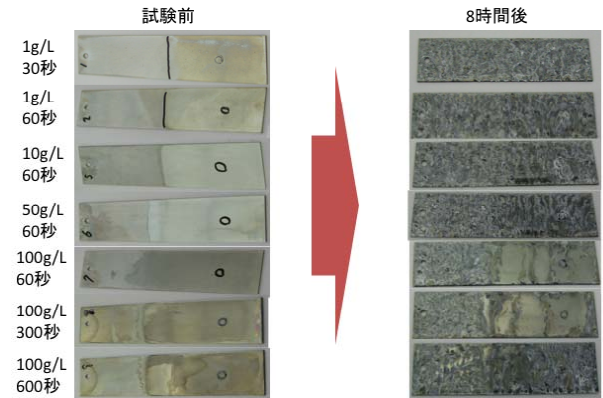


図 6. 塩水噴霧試験

★純度の高い皮膜が得られるジンケート浴を使用

ジンケート浴の組成とめっき条件	
酸化亜鉛(ZnO)	110g/L
水酸化ナトリウム(NaOH)	10g/L
光沢剤(S47年開発品)	イタノール-エドコロヒドリン反応生成物(2g/L)
温度、攪拌	<30℃、緩やか
陰極電流密度、時間	2A/dm ² 、20分

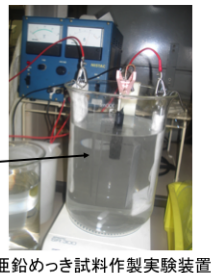


図 4. 実験の流れ

8 時間の中性塩水噴霧試験を行った結果、100 g/l のポリマー水溶液にそれぞれ 60 秒、300 秒浸漬した時に耐食性の皮膜が形成されることがわかった（図 6）。しかしながら、600 秒の反応時間で得られた皮膜は耐食性が低下した。以上の結果より、本検討に用いたポリマーの最適反応条件は 100 g/l のポリマー水溶液にそれぞれ 60 秒間の浸漬であることがわかった。

しかしながら実験結果より、亜鉛めっきとポリカチオン間の結合は非常に弱い静電的な結合であると推察され、いかにして簡便な方法で金属-ポリマー界面の結合を高め、密着性を向上させるかが今後の大きな課題である。

3. 結果と考察

3.1 ポリマー水溶液濃度の影響 ポリマー水溶液濃度を 1 g/l～100 g/l に変化させた溶液を用い、反応時間は 30 秒～600 秒で交互浸漬を行ったところ、いずれの条件でも皮膜の形成を目視により確認した（図 5）。

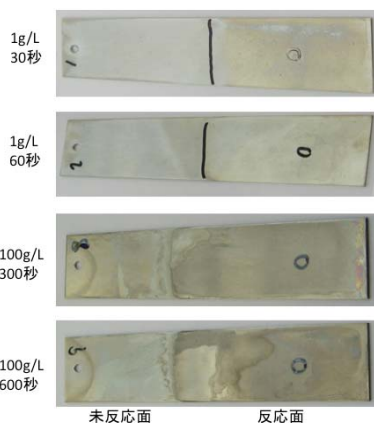


図 5. 形成された交互積層皮膜の例

3.2 耐食性試験 塩水噴霧による耐食性試験はスガ試験機製（型番 ISO-3-CYR）の塩乾湿複合サイクル試験機を用い、JIS H 8502-7.1 準拠の試験を行い、白さび発生面積を目視により評価した。

4. まとめ

本研究により、交互積層法を用いて亜鉛めっき上への皮膜形成が確認され、その皮膜に耐食性が得られることが明らかとなった。

（平成 21 年 7 月 6 日受付，平成 21 年 8 月 25 日再受付）

文 献

- (1) 植松崇，渡部修：「亜鉛めっき皮膜上への架橋タンニン酸化処理皮膜の作製と耐食性評価」，表面技術，Vol.58, No.12 pp.858-859 (2007)
- (2) 川舟功朗，吉川修一：「タングステン酸塩を用いたクロメート代替化成皮膜の膜形成に及ぼす浴添加剤の効果と膜の組成分析」，表面技術，Vol.59, No.2 pp.126-132 (2008)
- (3) D. Decher, "Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites", Science, Vol.277, pp.1232-1237 (1997)
- (4) T. Serizawa, et al., "Alternating Bioactivity of Polymeric Layer-by-Layer Assemblies: Anti- vs Procoagulation of Human Blood on Chitosan and Dextran Sulfate Layers", Biomacromolecules, Vol.1, pp.306-309 (1997)
- (5) 梶山哲人，土井正ら：「クロメート代替化成処理皮膜の検討」，投稿中
- (6) 土井正ら：「ジンケート浴からの亜鉛の電着-イミダゾール-エピクロロヒドリン合成物質の添加剤的性能と構造の推定」，社団法人金属表面技術協会第 50 回学術講演大会講演要旨集，pp.12-13 (1974)