HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Study on Advanced Antirust Coatings Using pH Sensitive Microcapsules [an abstract of entire text]
Author(s)	松田, 武士
Description	この博士論文全文の閲覧方法については、以下のサイトをご参照ください。 https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第14259号
Issue Date	2020-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/79666
Type	doctoral thesis
File Information	Takeshi_MATSUDA_summary.pdf



Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 の 要 約

博士の専攻分野の名称　　博士（工学）　　氏名　　松田　武士

学 位 論 文 題 名

Study on Advanced Antirust Coatings Using pH Sensitive Microcapsules
（pH 応答型マイクロカプセルを活用した次世代防錆被膜に関する研究）

環境問題に対する取り組みがグローバル規模で強化されており，環境負荷物質の使用を回避する一方，材料の最終寿命を長期化させる取り組みも求められている。その緻密な構造と Cr(VI)種による自己補修性の兼備により優れた防錆性能を示すクロメート被膜も環境負荷物質の対象となり，代替の防錆被膜，すなわち次世代防錆被膜が必要とされている。Cr(VI)種に代わる自己補修性を有し長期的に防錆性能を維持する防錆被膜として，各種の自己補修性防錆剤を含む有機無機ハイブリット塗膜に関する研究に関心が集まるものの，湿潤環境において防錆剤が過剰に溶出しやすく，長期的な防錆性能を担保することが困難であるものが多い。これを解決するには，通常時は防錆剤を環境から遮断し，腐食が生じた場合のみ腐食反応サイトに防錆剤を供給するオンデマンドキャリヤーの利用が望ましい。pH 応答型マイクロカプセル（pH-MC）は，腐食反応にともなう pH 変化を利用して防錆剤を放出するオンデマンド防錆剤キャリヤーとして有望であり，自己補修性防錆剤を内包することで防錆効果を長期間保持する機能を備えた次世代防錆被膜が実現できるものと期待されている。しかしながら，pH-MC を活用した有機無機ハイブリッド被膜の詳細な防錆メカニズムは明らかになっていないことから，次世代防錆被膜としての設計指針は定まっていない。

本論文では，pH-MC を活用した有機無機ハイブリッドクロメートフリー防錆被膜を開発するための設計指針を得るため，pH-MC の pH 応答性と防錆剤の放出挙動，さらに pH-MC を含有した被膜を有する金属材料上での防錆性能と防錆メカニズムに関する研究を行った。各種の腐食・電気化学実験通じて，pH-MC を有する被膜で覆われた各種実用金属材料試験片の腐食反応メカニズムを解明し，長期間の防錆に最適な被膜条件を検討し，本被膜が次世代防錆被膜として機能する上で必要な基礎的因子を提言した。

第 1 章は序論であり，本研究を始めるに至った背景および本論文の研究目的を述べた。

第 2 章では，ブチル化尿素樹脂（Butylated urea formaldehyde resin, BUF）とペンタエリスリトールテトラ（3-メルカプトプロピオネート）（Pentaerythritol tetra (3-mercaptopropionate), PETMP）をシェルの原料として有機系防錆剤あるいは無機系防錆剤を内包物とする pH-MC を乳化重合により合成し，その pH 応答性および内包物の放出挙動を検証した。MC の粒径は乳化時に使用した回転羽の回転速度により調整可能であることを示した。赤外分光法およびラマン分光法によるシェルの構造解析を行い，BUF のブトキシ基と PETMP のチオール基との架橋反応に加え，PETMP 同士のチオール基の酸化反応によるジスルフィド結合の形成を確認した。この pH-MC はアルカリ性水溶液あるいは酸性水溶液に浸漬したとき，シェルの加水分解反応を伴いながら内包物を放出し，pH に応答することを実証した。

第 3 章では，第 2 章で合成した pH-MC を添加したエポキシ樹脂塗料を冷延炭素鋼板に被覆し，その防錆性能および防錆メカニズムを検討した。検討した防錆剤のうち硝酸セリウム(III)を内包物とした pH-MC（Ce-MC）が最も高い防錆性能を示した。Ce-MC 添加塩化ナトリウム水溶液中に浸漬した鋼板表面は球状で緻密な Ce(III)水酸化物で覆われ，アノード反応が抑制されることを示した。鋼板の水溶液浸漬中，Fe の酸化と対反応の溶存酸素の還元により環境の pH が増加することで Ce(III)種が放出されるオンデマンド機能を実証した。Ce-MC を添加したエポキシ樹脂塗膜を単層被覆した鋼板，あるいはその上層にエポキシ樹脂塗膜を重ね塗りした二層被覆鋼板において，Ce(III)水酸化物被覆による被膜抵抗の増加と塩水噴霧試験（SST）での塗膜下腐食抑制を確認した。種々の被膜設計条件を検討し，被膜厚と防錆性能の関係とともに被膜中に添加する MC の粒径およびその添加量の適量値を明らかにした。

第 4 章では，第 3 章で設計した pH-MC 添加エポキシ樹脂塗料を AA2024 アルミニウム合金上に塗布し，その防錆性能および防錆メカニズムを検討した。Ce-MC を添加したエポキシ樹脂塗膜単層被覆アルミニウム合金は塩化ナトリウム水溶液中にて高い電気抵抗を示し，SST でも腐食による塗膜膨れを発生することなく一応の防錆性を示した。Ce-MC の内包物である硝酸セリウム(III)は，塩化ナトリウム水溶液中に浸漬したアルミニウム合金表面の介在物残留物上に Ce(III)水酸化物として被覆物を形成し，カソード反応を抑制するため，塗膜膨れの抑制に寄与するものと考察した。

第 5 章では，pH-MC 添加アクリル樹脂塗料を電気亜鉛めっき鋼板上に塗布し，その防錆性能および防錆メカニズムを検討した。N-イソプロピルアクリルアミド（N-isopropylacrylamide）とメタクリル酸（Methacrylic acid）をシェルの原料とし，これらの共重合体からなる pH-MC を設計した。亜鉛の防錆に効果が報告されている硫酸酸化バナジウム(IV)を内包物とする pH-MC（V-MC）は水溶液の他アクリル樹脂塗料中で二次凝集せずに均一に分散することを確認した。滴定実験から V-MC の $pKa = 7.5$ が求められた。アクリル樹脂塗膜被覆白金箔試料を用いて塗膜単体の被膜抵抗を評価した結果，V-MC の添加による絶縁性の低下が腐食反応を誘発し，アクリル樹脂塗膜中の速やかな水酸化物イオンの拡散によって V(IV)種が放出されることを説明した。また，放出された

V(IV)種は Zn の酸化を犠牲にして酸化バナジウム(III)などの腐食生成物として電気亜鉛めっき表面を覆うことによりカソード反応を抑制することを示し，V-MC を添加したアクリル樹脂塗膜で被覆した電気亜鉛めっき鋼板の腐食が抑制されることを実証した。

第 6 章は結論であり，pH-MC を活用した有機無機ハイブリットクロメートフリー防錆被膜の防錆性能は塗膜の絶縁性や水酸化物イオンの拡散性，pH-MC の p*K*a や内包物種により決定されることを述べ，効果的な防錆性を示す被膜の設計指針について纏めた。この設計指針に基づく被膜は金属材料の長期的防錆を実現可能であり，本論文は次世代防錆被膜の設計指針を確立するものであると結論づけた。