#### 研究成果報告書 科学研究費助成事業

今和 元 年 6 月 2 5 日現在

機関番号: 50104

研究種目: 基盤研究(C)(一般)

研究期間: 2016~2018

課題番号: 16K06756

研究課題名(和文)自己修復能を持つ金属防食用ポリウレタン塗膜の定量的性能評価

研究課題名(英文)Evaluation of self-healing property of polyurethane coating for corrosion protection

研究代表者

千葉 誠 (Chiba, Makoto)

旭川工業高等専門学校・物質化学工学科・准教授

研究者番号:80390384

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文):金属材料の防食法として広く用いられる塗装は微細な欠陥が生じたさいに局部腐食が発生し金属材料に致命的な損害が生じることが知られている.このため,我々の研究グループでは長期間にわたり欠陥のない健全な状態を保つことができる自己修復性ポリウレタン防食塗膜の開発を目指し研究をおこなっている.本プロジェクトではこのように合成したカプセルを分散させた塗膜を合成し、この自己修復能について表 面観察,ならびに電気化学的手法により評価した.この結果,自己修復性塗膜を金属材料表面に形成することで 傷などの欠陥が生じた際にも高い耐食性を維持でき,この修復能にはカプセル構造が大きく関連することが明ら かとなった.

研究成果の学術的意義や社会的意義 本研究により塗膜修復剤内包カプセルの合成,ならびに自己修復生塗膜の開発に成功した.しかし,本塗膜の修 復能は完全ではなく塗膜に欠陥形成した試料の耐食性を調査するとその向上は確認できるものの,修復の有無や その度されたようがあることが明らかとなったようなは実験復剤内包カプセルの合成法を最適化し,より高い 修復能を有する塗膜開発を目指し、研究を継続する予定である。

研究成果の概要(英文): Coating one of the most powerful technique for the corrosion protection of metal substrate. However, if the coating is damaged, the local corrosion of substrate metal will occur, because substrate metal will be exposed to surroundings at the damaged area of coating. On this view point, self-healing coating are developed in our research group. The capsule containing the healing agent can be produced by the reaction of prepolymer and glycerol and the coating dispersed with these capsule has a self-healing property by formation of self-healing structure, remarkably. However, the self-healing structure can not covered to the damaged area of self-healing coating, completely. We should to Improve this property by improving the capsules dispersed to the coating.

研究分野: 腐食防食科学

キーワード: 防食 塗膜 機能性表面 マイクロカプセル

# 様 式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19(共通)

# 1.研究開始当初の背景

金属材料の防食法として広く用いられる塗装は、微細な欠陥が生じたさいに、局部腐食が発生し金属材料に致命的な損害が生じることが知られている。このため、長期間にわたり欠陥のない健全な状態を保つことができる自己修復性ポリウレタン防食塗膜の開発が広く求められている.我々の研究グループで開発している塗膜の自己修復機構は以下である.まず、液体状塗膜修復剤を内包したカプセルを均一分散させた塗膜を金属材料基盤上に形成する.こうすることで、塗膜に微小な欠陥が生じると同時に塗膜中のカプセルも割れ、内包した修復剤がカプセル外部に流出する.これが空気中の水分とすみやかに反応し、塗膜を再生させるというものである.

### 2.研究の目的

高い修復能を有する自己修復性塗膜開発を目指し,塗膜の自己修復能の定性的,定量的評価を行うことで塗膜作成条件の最適化を目指す.

#### 3.研究の方法

上記より,塗膜の自己修復には分散させるカプセルの形状,ならびに内部構造が大きく影響すると予想される.すなわち,カプセル形状が均一であり,内部に十分な量の修復剤を有していることが重要であると考えられる.このようなカプセルの合成法として,次のようなものが考えられる.まず,激しく撹拌したポリオール 界面活性剤水溶液に,ポリウレタン前駆体であるプレポリマーを滴下するとプレポリマーは油相であるためエマルジョンが形成する.さらに油相/水相界面でのみプレポリマーとポリオールが反応すると,ポリウレタンシェルに修復剤を内包したカプセルが合成される.このように合成したカプセルを分散させた塗膜を合成し,この自己修復能について走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた表面観察,ならびに電気化学インピーダンス測定(EIS)を用いた電気化学的手法により評価する.

### 4. 研究成果

上記の手法で作成した自己修復性塗膜にカッターで欠陥を形成させたのち,エイジングした資料表面を SEM により観察すると欠陥部に明らかな修復構造が観察された.さらに欠陥形成試料の EIS 測定より,通常塗膜に欠陥形成したものに比べ,明らかな防食性の向上が確認された.加えてこのような塗膜の自己修復能はカプセル形成条件により大きく変化することから,その構造が大きく関連することが示唆された.このような成果は,自己修復性塗膜の実用化に向けた大きな一歩になるものと期待される.

# 5 . 主な発表論文等

## 〔雑誌論文〕(計3件)

- 1. 山田 千波・姉帯 一樹・奥山 遥・杉浦 みのり・S. Pletincx・H. Verbruggen・兵野 篤・<u>千葉 誠\*</u>・I. De Graeve・H. Terryn・高橋 英明,修復剤内包カプセルを用いた金 属防食用自己修復性塗膜の開発,材料と環境,66(6),p.202-208 (2017).
- 2. <u>Makoto Chiba\*</u> · Kazuki Anetai · Chinami Yamada · Sven Pletincx · Hilke Verbruggen · Atsushi Hyono · Iris De Graeve · Herman Terryn · Hideaki Takahashi, Development of Self-Healing Coat Using a Micro-Capsules for Corrosion Protection of Metal, ECS Transactions, 75(27), p.89-99 (2017).
- 3. 辻湧貴・奥山遥・柳本はるの・兵野篤・<u>千葉誠</u>・高橋英明,シェル前駆体となるプレポリマーへの熱処理とカプセル形態への影響,材料と環境,68(6), pp.152-156 (2019).

# [学会発表](計15件)

- 1. M. Chiba\* C. Yamada K. Anetai A. Hyono S. Pletincx H. Verbruggen I. D, Graeve H. Terryn H. Takahashi , Development of self healing coating for corrosion protection of metal Synthesis of micro-capsules containing a healing agent of coating , EuroCorr 2017 , Prague (Czech Republic)(2017)9/3-7.
- 2. 辻湧貴・奥山遥・永井かなえ・柳本はるの・兵野篤・<u>千葉誠\*</u>・高橋英明,金属防食用 自己修復性塗膜開発に向けたマイクロカプセルの合成 -シェル前駆体となるプレポ リマー処理条件のカプセル形態に対する影響-,化学系学協会北海道支部 2018 年冬 季研究発表会,札幌(2018) 1/16-17.
- 3. 辻 湧貴・奥山 遥・永井 かなえ・柳本 はるの・兵野 篤・<u>千葉 誠\*</u>・高橋 英明,金属 防食用自己修復性塗膜開発に向けた長球形カプセル合成条件の検討,日本金属学会 2018 年春期(第 162 回)講演大会,千葉(2018)3/19-21.
- 4. 辻湧貴・奥山遥・柳本はるの・鬼柳春花・近藤眞生・西脇綾乃・兵野篤・<u>千葉誠\*</u>・高橋英明,シェル前駆体となるプレポリマーへの熱処理を用いた新規カプセル合成法の確立,日本化学会北海道支部 2018 年 夏季研究発表会,北見 (2018) 7/21.
- 5. <u>千葉誠\*</u>・辻湧貴・奥山遥・柳本はるの・鬼柳春花・近藤眞生・西脇綾乃・兵野篤・高橋英明,種々形状の修復材内包カプセルの合成とそれらを用い作成した自己修復性塗膜の開発,一般社団法人表面技術協会 138 回講演大会,札幌(2018) 9/13-14.

- 6. Yuki Tsuji · Haruka Okuyama · Haruno Yanagimoto · Atsushi Hyono · <u>Makoto Chiba\*</u> · Hideaki Takahashi , Advanced self-healing coating dispersed with spheroidal shaped capsules containing healing agent , The 19th Chitose International Forum on Photonic Science and Technology , Chitose (2018) 10/21-22.
- 7. 辻湧貴・奥山遥・柳本はるの・鬼柳春花・西脇綾乃・<u>千葉誠\*</u>・高橋英明,シェル前駆 体への熱処理による長球形カプセルの合成とそれらを用い作製した自己修復性塗膜, 第8回 CSJ 化学フェスタ,東京(2018) 10/23-25
- 8. 辻湧貴・奥山遥・柳本はるの・鬼柳春花・西脇綾乃・兵野篤・<u>千葉誠\*</u>・高橋英明,シェル前駆体となるプレポリマーへの熱処理とカプセル形態への影響,第65回材料と環境討論会,富山(2018)10/29-31.
- 9. <u>千葉 誠\*</u>・辻湧貴・奥山遥・柳本はるの・兵野篤・高橋英明,自己修復性塗膜種開発に向けた種々形状カプセルの合成法 シェル前駆体合成条件のカプセル形状への影響,平成30年度日本鉄鋼協会・日本金属学会両北海道支部合同冬季講演大会,室蘭(2019)1/10-11.
- 10. 辻湧貴・奥山遥・柳本はるの・兵野篤・<u>千葉誠\*</u>・高橋英明,シェル前駆体となるプレポリマーの合成法とそれらより作成した自己修復性塗膜用カプセルの形態,化学系学協会北海道支部 2019 年冬季研究発表会,札幌(2019)1/22-23.
- 11. 辻 湧貴・奥山 遥・柳本 はるの・兵野 篤・<u>千葉 誠\*</u>・高橋 英明,高濃度シェル前駆 体溶液より合成したカプセルとそれらを用いた自己修復性塗膜,電気化学会第86回大会,京都(2019)3/27-29.
- 12. 辻 湧貴・奥山 遥・柳本 はるの・兵野 篤・<u>千葉 誠\*</u>・高橋 英明,シェル前駆体溶液 の高粘度化処理を用いた新規カプセル合成法の開発とこれらを用い作製した自己修復 性塗膜による耐食性,材料と環境2019,埼玉(2019)5/21-23.
- 13. Yuki Tsuji·Haruka Okuyama·Haruno Yanagimoto·Atsushi Hyono·<u>Makoto Chiba\*</u>·
  Hideaki Takahashi, Synthesis of spheroidal shaped capsules containing healing agent for development of advanced self healing coating, 7th International Conference on Self-healing Materials (ICSHM2019), Yokohama/Japan (2019) 6/3-5.
- 14. 河村弥季・辻湧貴・柳本はるの・奥山遥・兵野篤・<u>千葉誠\*</u>・高橋英明,自己修復性塗膜開発に向けた修復剤内包カプセルの合成 シェル前駆体ポリマーの分子形状とカ プセル構造ー,第35回ライラックセミナー・第25回若手研究者交流会,小樽(2018) 6/15-16.
- 15. 平澤晃大・鈴木幸四郎・辻湧貴・柳本はるの・星敬仁・兵野篤・<u>千葉誠\*</u>・高橋英明, 自己修復性塗膜開発に向けた修復剤内包カプセルの新規合成手法開発 - プレポリマ ー溶液の粘度と攪拌条件の影響-,第35回ライラックセミナー・第25回若手研究者 交流会,小樽(2018)6/15-16.

[図書](計 0 件)

[ 産業財産権]

出願状況(計 0 件)

名称: 名称: 者: 者: 種類: 音 番願 発 の別:

取得状況(計 0 件)

名称: 発明者: 権利者: 種類: 番号: エ得年: 国内外の別:

〔その他〕 ホームページ等

# 6.研究組織

# (1)研究分担者

研究分担者氏名:安住和久

ローマ字氏名: Kazuhisa Azumi

所属研究機関名:北海道大学大学院

部局名:工学研究院

職名:教授

研究者番号(8桁):60175875

(2)研究協力者 研究協力者氏名: ローマ字氏名:

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等に ついては、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。