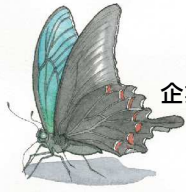


無機系無溶剤のシラン系コーティング剤：パーミエイト



企業レポート

佐野 勝彦*

Inorganic-NonSolvent type silane based coating agent:permeate

Key Words : Inorganic, NonSolvent, Silane, Sealing, Coating

1. はじめに

屋外構造物で多く使用されている鉄鋼をはじめとする多くの金属材料、コンクリートや石材は、様々な外的要因に曝され徐々に劣化していく。この劣化を予防するために材料自体の改良や、材料の表面処理が行われている。表面処理としては、酸化しにくい（錆びにくい）金属で材料表面を覆うメッキ処理、溶融金属を吹き付け積層させる金属溶射、陽極酸化やクロメートなどの化成処理、塗料や樹脂で基材を被覆する方法などがよく知られている。この中で、塗料や樹脂を用いた表面処理である塗装は簡便なため広く用いられており、他の表面処理と併せることでその劣化予防効果を高めている¹⁻⁴⁾。

弊社では、シラン系ポリマーを用いたコーティング剤の開発を行い、様々な用途への適用を行っている（商品名パーミエイト）。本稿では、このシラン系ポリマーコーティング剤とその適用について記載する。

2. シラン系ポリマー

シラン系ポリマーは、図1に示すような、主骨格がSi-O-Siのシロキサン結合で、側鎖に有機基をもつオルガノポリシロキサンの総称である。シラン系ポリマーの特徴として、耐熱性、耐寒性、絶縁性、撥水性や耐候性が高い、離型性が高いといったもの

R: メチルやエチル等のアルキル基

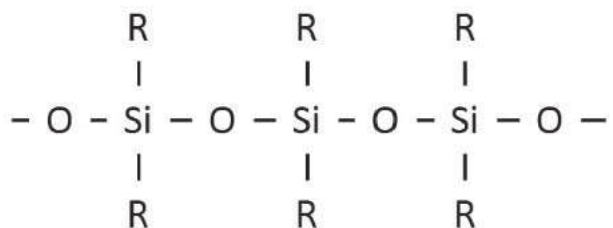


図1 オルガノポリシロキサンの構造

があり、これらの特徴はシロキサン結合に由来している。これらの特徴を生かし、用途としては、潤滑剤に用いられるシリコンオイル、壁などの隙間を埋めるコーキング剤、調理器具などで身近に見ることができ、工業的にはさらに広範に使用されている⁵⁻⁶⁾。

3. パーミエイトの開発

従来のシラン系ポリマーが塗料として適さない原因である成膜後の表面自由エネルギーの低さを、シラン系ポリマーの構成をコントロールすることで解決した。具体的には、成膜後に表面自由エネルギーが高く、基材への付着力が高いシリケート様のSi-O連続構造を内部に持つようにしている。しかし、シリケートの性質が強くなりすぎると、基材への付着力は高いが、塗膜内部に応力が蓄積しクラックを発生してしまうことがあり、発生した応力を緩和するためにメチル基やフェニル基等のアルキル基を一部残存させている⁷⁾。パーミエイトは図2のようにアルコキシシランを前駆体とし、大気中の水分により加水分解-脱アルコール反応で縮合重合することで硬化する⁸⁾。アルコキシシランは分子量数百程度で粘度の低いオリゴマーが主に用いられる。低分子量で低粘度であるために、アルコキシシランの低い表



* Katsuhiko SANO

1975年7月生

大分大学大学院工学研究科博士前期課程
修了現在、株式会社ディ・アンド・ディ
技術開発部 課長 修士(工学)

TEL : 059-329-8680

FAX : 059-329-8680

E-mail : sano@ddcorp.co.jp

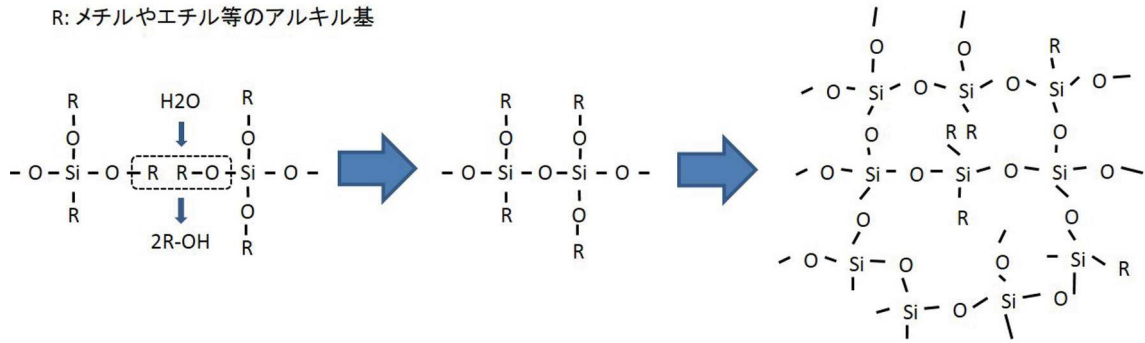


図2 パーミエイトの加水分解・脱アルコール反応での重合過程

面張力と合わさって、非常に微細な空孔へと浸透することができる。また、低粘度であるために希釈のための溶媒が必要でないため、環境面や機能面でも有利な、適用範囲の広いコーティング剤として製品化することに成功した。

4. パーミエイトの用途

前項で述べたように、パーミエイトは細孔への浸透性が高い。この高い含浸性を生かして金属溶射の封孔剤としての適用を目標に開発を始めた経緯がある。金属を溶融して吹き付ける金属溶射は、非常に高い防食性を持っているが、そのメカニズム上、被膜に多くの細孔があり、この細孔から水分等が侵入して基材へ到達して腐食させてしまうことがある⁹⁾。細孔を埋めるために使用されるのが封孔剤で、従来はエポキシ樹脂などを有機溶媒で10～15%に希釈して施工されていた¹⁰⁾。有機溶媒が蒸発した分空隙となり、数度にわたって封孔処理を施さないと十分に細孔を満たせない。対して、パーミエイトは無溶剤であるために、細孔に浸透した大部分が硬化するので一度の封孔処理で十分である(図3)。

さらに、パーミエイトの高い耐候性により、長期にわたって防食性能を維持できるようになり、ライフサイクルコスト(LCC)を低減させることができる。LCCの低減は金属溶射に限らず、インフラストラクチャーの維持管理において大きなメリットとなる。実際の施工例を図4に示す。

溶射は長大構造物のみではなく、電子部品や精密部品などでも用いられており、耐腐食性や電気絶縁性を目的にパーミエイトを使用する研究などが進められている。

細孔を埋めるという機能はさらにコンクリートに

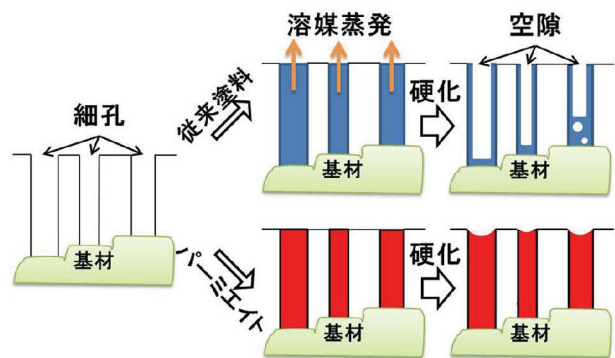


図3 従来の封孔剤とパーミエイトの封孔状態の違い



図4 パーミエイト使用施工例 第二京阪道路防護施設

も適用できる。コンクリートは鉄筋コンクリートとして構造物に多く使われている¹¹⁾。コンクリート表層から二酸化炭素が侵入し、アルカリ性であるコンクリートが中性化し、鉄筋が腐食することがあり¹²⁾、この中性化を防ぐために二酸化炭素および液体の水の浸入を防ぐ必要がある。ここでパーミエイトを塗布すると、コンクリート表層の細孔に含浸して細孔を塞ぎ、二酸化炭素および液体の水の浸入を阻止できるようになる。

ユーザーによっては、コンクリートそのものの質感を残したいという要求もあり、そのような場合には、硬化速度を遅くしたクリアのパーミエイトを塗布する。この系では、塗布されたパーミエイトはすぐに硬化せず、コンクリート内部に徐々に浸透していき、コンクリート表層から1~2mm程度の深さで硬化して内部で被膜様の層を形成する(図5)。外観は無処理のコンクリートと変わらないが、コンクリート表層は図のように分子膜レベルのパーミエイトが残存していると考えられ、撥水能を持ち、水をかけても濡れ色を呈さない。光沢も残らないので、反射を嫌う用途においても好評である(図6)。

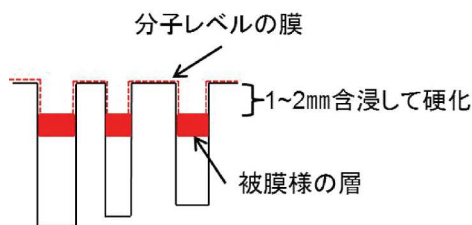


図5 浸透して硬化した模式図



図6 浸透硬化パーミエイトの施工例 鉄道スラブ軌道

屋外のみでなく、地下にもコンクリート構造物は多くあり、近年では下水道の劣化が問題として浮上している。劣化原因は主に微生物の働きによって下水から発生する硫酸で、条件によってはpH1以下となるためコンクリートは激しく腐食して劣化してしまう。そのため、硫酸に対抗するために、日本下水道事業団の規格に適合したコーティングやパネル貼り付けなどをする工法があるが、施工の簡便性、コストで課題がある。パーミエイトの組成を調整し、耐酸性の高いフィラーを分散することで、10wt%

の硫酸水溶液中に120日以上浸漬しても塗膜異常や、塗膜への硫酸イオンの浸入が起こらない塗膜を作成することができ、これにより下水道規格対応の耐硫酸被覆を容易に施工することが可能となった¹³⁾。

封孔が要求される用途は他にも多く存在する。アルミニウム、マグネシウムやチタンで耐食性や表面強度向上のために用いられる陽極酸化処理でも、目視では認識できないほどの細孔が無数に存在している。この中で、陽極酸化処理したアルミニウムは、沸騰水や加圧水蒸気処理によって封孔処理されるが、封孔は完全でなく腐食の原因となってしまう。細孔の直径は数十nmと微小であるが、パーミエイトはこのような微細孔へも浸透していくことができ、アルミニウムの陽極酸化処理被膜を封孔し耐食性を向上させることが報告されている¹⁴⁾。

パーミエイトは封孔用途だけではなく塗料としてのグレードもラインナップしている。配合を塗料用に最適化し、付着力と内部応力緩和能を高くしているのが特徴で、アルミニウムフレークを分散した下塗り、調色品の上塗りなどで、高い保護性能と耐久性を持った塗装が行え、メンテナンス間隔を長く取りたいトンネルなどの道路設備などにおいて採用が広がっている。

5. 将来適用が期待される用途

近年、構造材料に生物付着(バイオフィウリング)が起こることによって腐食等の問題が起こることが明らかにされてきており、生物付着を起こさない材料の開発が求められている。バイオフィウリングは、細菌の付着から、バイオフィームと呼ばれる細菌とその生成物の多糖類によって構成される膜状物質を形成し、さらに大型の生物が付着して進行していく¹⁵⁾。バイオフィームが形成される過程は図7のように提唱されている。この中で、バイオフィームが材料腐食の原因となったり、固着することで頑固な汚

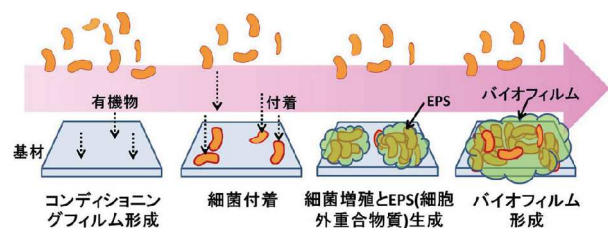


図7 バイオフィーム形成過程¹⁵⁾

れとなったりしてしまうことが指摘されている。バイオフィルムの形成を抑制するために、抗菌剤などが用いられてきているが、自然環境では細菌種なども複雑で、抜本的な解決は困難である。イオンを放出することで抗菌性を発揮する金属を用いる手法も検討されているが、生の金属ではイオンの放出が速く、耐久性や使用環境に影響が出る可能性もあり、こちらも適用が難しい状態であった。そこで、パーミエイトに銀や銅などの金属微粒子や有機金属を分散させることで、金属イオンを徐放性とし、耐久性や使用環境においての問題をクリアできるように研究を行っている¹⁶⁻¹⁷⁾。

6. おわりに

パーミエイトの用途はこれまでに挙げただけに留まらず、さらに広がりを見せている。用途の開示はできないが、電子部品や半導体部品・製造装置関連で精力的に適用が検討されている。また、国際的なプロジェクトとして、世界遺産であるトルコの Cappadocia の岩石保護にも携わっている¹⁸⁾。

参考文献

- 1) 防錆・防食技術総覧編集委員会編, “防錆・防食技術総覧”, 産業技術サービスセンター, 2000.
- 2) 水町浩, 鳥羽山満監修, “表面処理技術ハンドブック”, エヌ・ティー・エス, 2000.
- 3) 佐藤靖, “防錆・防食塗装技術”, 工学図書, 1981.
- 4) 植木憲二編, “塗料の選び方・使い方”, 日本規格協会, 2002.
- 5) ユージン G. ロコー著, 三木昭三, 土川政夫訳, “ケイ素とシリコン”, シュプリンガー・フェアラーク東京, 1990.
- 6) 黛哲也編, “シリコンの応用展開”, シーエムシー, 2001.
- 7) 山谷正明編著, “シリコン広がる応用分野と技術動向”, 化学工業日報社
- 8) 熊田誠, 和田正監修, “最新シリコン技術”, シーエムシー, 1986.
- 9) H. Kanematsu, D. M. Barry, P. McGrath, A. Ohmori, “Corrosion Protection of a Metal Spray Coating By Using An Inorganic Sealing Agent For Its Micropores,” ITSC 2004 Thermal Spray Solutions Advances in Technology and Application
- 10) 日本溶射協会編, “溶射技術ハンドブック”, オートプレス, 1998.
- 11) 戸祭邦之, “コンクリートの実像-その性能と性状-”, 理工図書, 1999.
- 12) 小林一輔, 牛島栄, “コンクリート構造物の維持管理”,
- 13) H. Kanematsu, K. Murakami, K. nakata, “Surface Finishing of Concrete Structures by a Silane Series Solvent”, SUR/FIN 2009.
- 14) H. Kanematsu, S. Fujimori, K. Nogi, T. Oki, “Application of Inorganic Silicon Sealer to Anodic Oxide Coating”, SUR/FIN 2004.
- 15) 佐野勝彦, 兼松秀行, 平井信充, 小川亜希子, 幸後健, 田中敏宏, “生物付着抑制のためのシラン系樹脂コーティングとその評価法の検討”, CAMP-ISIJ Vol.27, pp-597, 2014.
- 16) 兼松秀行, 生貝初, 黒田大介, 平井信充, “バイオフィルムとその工業利用”, 米田出版, 2015.
- 17) 佐野勝彦, 兼松秀行, 平井信充, 小川亜希子, 幸後健, 田中敏宏, “ラマン分光法及び赤外分光法を用いた、種々の金属を含有するシラン系樹脂コンポジットコーティングされた純鉄へのバイオフィルム付着性評価”, CAMP-ISIJ Vol.28, pp-371, 2015.
- 18) “Scientific Studies on Conservation for Uzumlu Church and its Wall Paintings in Cappadocia, Turkey,” University of Tsukuba, 2015.