海洋開発と高分子

海から人類に利益をもたらすことを目標に始められた海洋開発は、もぐる、調べる、ものを採る、の3技術を柱にしている。高分子材料はその特徴を生かし、この3技術の中で重要な役割を果たすであろう。FRP製の深海艇が航行し高分子製の観測室やブイが高分子製のロープでつながれ情報収集などで海の開発に寄与するであろう。高分子製の海中タンクやパイプラインは物質の貯蔵や輸送に当るであろう。高分子で絶縁され保護されたケーブルは神経とエネルギー供給の働きをつかさどり、日本列島周囲および大陸間の海底ケーブルは情報化時代の一役をになうであろう。海中作業基地や各種産業機械は、高分子皮覆によって海水の侵食を防がれた金属が用いられるであろう。高分子の最も適切な使用、すなわち material selection の問題は、模擬海洋空間中における厳密な試験研究を通して解決されるであろう。このような努力の積み重ねが海洋開発の着実な進歩につながるであろう。

齋藤省吾*

1. 海洋開発について

最近では毎日のように新聞あるいはTVなどにおいて海洋開発の重要性が報道されている。このようにやや過多と思われる報道の背景は、海洋開発が宇宙開発に比べて、産業界により密着し、より多くの利益をもたらすであろうという思想にあると思われる。この時期にアメリカ政府諮問機関である海洋科学技術資源委員会の最終報告(1969年1月)をながめることは非常に有意義であろう。この報告の最も重要な主張は「海における国家的能力(National Capability)を高める」という点に置かれている。日本においては総理諮問機関である海洋審議委員会答申で、つぎの5項目を重要計画に設定している。

- a) 日本周辺大陸棚海底の総合的基礎調査
 - b) 海洋環境の調査研究および海洋情報の管理
 - c) 海中栽培実験漁場による栽培漁業技術の開発
 - d) 大深度遠隔操作掘きく装置に関する技術開発
 - e) 海洋開発に必要な先行的、共通の技術の研究開発
- 日米国家方針の間に若干の差があるにしても、「もぐる」、「調べる」、「ものを採取する」の三つの技術が最も重要であることは明らかである。

これらの技術を開発するため、高分子材料にその応用の場が提供され、あるいは高分子材料ならではの応用分野が開かれている。この小論では、高分子の応用例およ

び応用の際の重要因子である海洋環境についてながめてみよう。

2. 海洋環境について

海洋は材料、機器を使用する環境としては非常に侵食性に富んだ環境である。水面以上においては、湿気、塩分、酸素、日光、温度変化、風、雨、 H_2S 、 CO_2 、 O_3 、ゴミ、イースト、バクテリア、カビなどの侵食作用を考慮する必要がある。水面下においても、つぎに述べるように、海水は純水とは著しくその性質を異にする。

海水は多くの物質を溶かし込んでおり、salinity(塩分)という量でその程度を表わすのがふつうである。Salinityは海水1kg中のsolid materialsの全量(g)で定義される。ただし、炭酸塩は酸化物、臭素とヨウ素は塩素に、有機化合物は完全に酸化された形で評価することになっている。salinityの平均値は35‰(=0.035)、大河の河口ではその値が非常に小さく、紅海表面では40‰以上にも達するほど分布している。salinityの深度による変化は水深4,000mまでの表面層で起こり、それより深い海中ではほぼ一定で34.6~34.8‰である。

海水の密度、密度最大を与える温度、電気的伝導度、屈折率、音波伝播速度、氷点、浸透圧、比熱、粘性率などはこのsalinityと温度ならびに圧力の関数として近似的に与えられている。

海水温度は熱帯海面の30℃から南極海の-2℃の間に分布している。また、同一地点においても海水温は深度の関数であり、深度増加に伴い一般に水温が低下し、2,000m以上の深度ではほとんど一定(2~5℃)になる。

* Shogo SAITO 工業技術院電気試験所(188 東京都田無市向台町 5-4-1) 主任研究官・工博
Polymers Used for Ocean and Underwater Engineering

水圧は、周知のとおり、10 m 深度増加に伴って約 1 気圧上昇する。

海水の流れも、海洋環境を考えると、無視できない重要な因子である。速い海流の例としては、Hatteras 岬と Bermuda 島間を北上する海流は時速 20~30 km, $70\sim90\times10^6\text{ m}^3/\text{sec}$ の海水が移動するといわれる。流速は深度増加につれて単調に減少し、たとえば表面で 220 cm/sec の海流も深度 1,500~2,000 m では 1~10 cm/sec となる。このように表層の水は、海流および潮の干満などにより、移動しやすいが、水面部分は特に splash zone と呼ばれ海水による力学的破壊作用が著しい。

海水中では植物、動物、バクテリア、カビのような微生物、炭素の life cycle からの化合物による劣化作用をも考慮しなければならない。

以上のいろいろな因子に加うるに、人間がつくり出す破壊力をも考慮する必要である。たとえば、回転しているプロペラ、通信に用いる超音波のエネルギー、異種金属の接触による電気化学的作用、油もれ、汚物、噴射水流などである。

3. 高分子材料の応用

さきに述べたように、i) 海水中に潜行すること、ii) 海水および海底から、いろいろな情報を集めること、iii) さらに、いろいろな物質を採取すること、以上主要技術の開発に高分子材料がその応用の場を見出すことができる。高分子材料を用途面から分類すれば、

- a) 構造材料、b) 浮力材料、c) ロープ材料、
- d) 電気ケーブル材料、e) 海洋エレクトロニクス部品材料、f) シール材料、g) 塗膜材料

になるであろう。以下、各用途別に高分子の応用例と応用の際の問題点について述べよう。

斎藤 省吾氏 昭和 30 年東京理科大学化学学科を卒業後、電気試験所に勤務、現在、同所主任研究官。その間アメリカのカリフォルニア大学化学学科に 1 年間留学。専門・研究は、有機高分子、無機高分子、無機ガラスの電気的性質、高圧力下の挙動など。趣味は旅行、野球。

第 1 図 材料と水深の関係 (Graner³⁾)

3-1. 構造材料

潜水調査船の船体自身を高分子でつくろうという試みがある。深海艇は本来クロム-モリブデン-ニッケル鋼の船体のものから始まり、チタン合金やアルミニウムのような軽いものがその後使用されるようになった。構造材料として最も重要な問題は浮力であり、強度/重量の比が大きい材料が望まれる。この比の小さな金属材料を使用すると、フロート部分を大きくして浮力をもたせるため、船体自身の大きさは限られたものになってしまう。このような立場から、FRP が船体として有効であると考えられ、ガラス-エポキシド積層品が用いられるようになった。特にフィラメントワインディングによるガラス-エポキシド材料は非常に高い耐圧を示し、きわめて有望である。浮力に関する材料間の比較を第 1 図に示す³⁾。

FRP は船体のみでなく、各種船具、海中貯蔵タンク、海中パイプラインなどその用途は広い。問題点としては、ボイドを含まない加工法および接続構造部の加工法の確立、海水中における疲労、寿命に関するデータの集積があげられる。不飽和ポリエステル樹脂も、海水および微生物に対する耐性がすぐれているので、複合材料母体として注目されている。

熱可塑性高分子では、ポリメタクリル酸メチルの用途が広い。この材料は透明度が非常に高いため、観測用の窓として使用されている。さらに、球形の耐圧観測室がこの高分子で作製されている。この観測室はその内部に各種測定器を入れ、海中からの各種情報を集めるために使用されるものである。深海用の耐圧観測室は高シリカガラスでつくられるのが普通であるが、ポリメタクリル

第 1 表 圧縮応力に対する降伏強度

高シリカガラス	300,000 psi 以上
フィラメントワインディング ガラス-エポキシド	120,000 psi
特殊鋼 (HY)	180,000~200,000 psi
チタン合金	110,000~120,000 psi

第2表 固体浮力材料

材 料	密 度	可能深度	欠 点
金属リチウム	0.53	無限大	水と反応
木 材	0.4~1.3	浅	圧縮強度小
ポリエチレン	0.9~0.95	無限大	浮力 小
ポリプロピレン			
発泡プラスチック	広範囲	浅	圧縮強度小
syntactic foam	0.65~0.75	6,000 m	

酸メチル製のものでは直径 3 m, 常用深度 300 m のものがつくられている。加工法の発達によって, 併用深度がますます深くなることが期待されている。

3-2. 浮力材料

潜水艇に浮力を与えるため, これまではガソリンを浮力材として用いてきた。しかし, ガソリンは燃えやすく, かつ圧縮率ならびに膨張係数が大きいという欠点を持っている。アンモニア水溶液やシリコン油を用いて燃えやすさという欠点を改善することが試みられたが, これらも圧縮率, 膨張係数が大きく, さらに浮力が小さいという欠点を持つ。そのため, 高分子材料などを用いた固体浮力材を使用されることが多くなってきた。第2表に主な固体浮力材の性質を示している。

第2表の中では syntactic foam が最も注目すべき浮力材である。これは直径 30~300 μ のガラスの中空球をエポキシ樹脂で固めたものである⁴⁾。ガラス球のきわめて高い圧縮強度を利用したものといえる。わが国においてはまだこの浮力材が生産されていないようであるが, アメリカにおいては近い将来密度 0.5 のものがつくり出されるといわれる。また, 使用深度 6,000 m 以下のものも可能であろう。将来液体浮力材のかわりは syntactic foam になることは確実であろう。

3-3. ロープ材料

ロープは海中作業あるいはブイの連結など海洋開発技術のいかなる場合にも使用されるものである。したがって, ロープの製造は, 後で述べる海中電気ケーブル製造とともに, 海中開発ではまず最初に利益をあげる産業といわれている。

ロープとしては金属製以外に合成高分子繊維ロープが多く使用されている。現在ではポリエチレンテレフタレート製が強度の点などで最高級といわれている。ナイロンは最も大量に使用されており, 特に引き網や錨綱に利用されている。ポリプロピレンは最も軽いという点が有利であり, 将来性が高い。また, ポリエチレンテレフタレートとナイロンあるいはポリプロピレンなどの組合せロープも利用されている。特殊なロープとしてはポリエチレンテレフタレートフィルムをスリットしたものからつくられたものがある。これは非常に低い伸び率を要求される場合に使用する。使用例を第2図に示す。

ロープに要求される性質としては, 吸水率が小さいこと, 膨潤度が小さいこと, 耐摩耗性にすぐれていること, クリープが少ないこと, 強度, 特に衝撃強度が高いこと, 融点が高いこと, 魚類の襲撃を受けにくいことなどである。たとえば, 長期間にわたり荷重が加わる使用法の場合はクリープが少ないことが特に重要視される。衝撃強度で材料間の比較を行なうと, マニラロープを1とすればナイロンは 8.6, ポリエチレンテレフタレートは 4.0, ポリプロピレンは 5.2 となる。しかし, 衝撃強度の高いロープは切断したときの実害も大きい。また, 魚類の襲撃としては, ロープの中からサメの歯が発見されたという報告もある。この性質については実際に海中で試験してみなければわからないであろう。1,500 m より深い海中では魚類から受ける実害はない。

3-4. 電気ケーブル材料

電気ケーブルとしては, 海中で使用する機器に電力を供給する電力ケーブルと, 情報通信のための信号伝達をつかさどる通信ケーブルとがある。最近の傾向では, この両者を同一組織内に組み込んだケーブルが普通である。電力ケーブルは通常 33,000 V までの交流を送電し(ときには高電圧の場合に直流送電を行なうこともある), 通信ケーブルとしては 1~10 KHz の音声周波数用, TV 用, 広帯域周波数の大陸間海底ケーブルがある。さらに, 長い通信ケーブルでは信号の減衰を補うため, 途中に増幅器を連結する。日米間の海底ケーブルは約 5,000 m の深度まで沈むといわれている。

高分子はケーブル中の絶縁材料あるいは皮覆材として利用される。皮覆材はケーブルの金属外皮を海水の侵食から防ぐために用い, これについては後で述べる。絶縁

第2図 ロープの使用例

材料として利用されている高分子は天然ゴム、エチレン-プロピレン共重合物、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、テフロン、ナイロンなどがある。

高分子に要求される性質は、電気絶縁性にすぐれ、吸水性が少ないことである。さらに、電気特性に対する圧力効果も重要問題点の一つである。幸いにして、深度増加に伴う圧力増加は明らかに直流導電率を低下させ⁵⁾、また絶縁破壊強度を増大させるであろう。したがって、圧力は絶縁の面からは一応好都合である。しかし、通信ケーブルの場合には、絶縁物の静電容量、すなわち高分子の誘電率の圧力による変化が信号の伝送特性に影響する。また、誘電損率は信号の減衰を支配する重要な量であるが、これは温度や圧力によって複雑な変化を行なう。最近では情報量の増加に伴い高周波化の傾向が強くなり、この場合誘電損率の値はますます重要になる。したがって、絶縁に使用される高分子の誘電性の温度特性、圧力特性⁶⁾をよく調べておくことが必要である。

3-5. 海洋エレクトロニクス用材料

海中から情報を集めるため温度計、圧力計はじめ各種 sensor からの信号を処理記録し、あるいは信号を増幅して送信する各種エレクトロニクス機器が海洋調査に必要である。さらに、遠隔操作の作業機器などを制御する機器も必要である。このようなエレクトロニクス機器は使用環境によって二つに分類される。すなわち、常圧環境下装置と高圧力下装置である。前者の例としては耐圧観測室内で使用する装置があり、この場合は sensor からの電線のシールが問題になる。そこで、シールの問題を簡便化し、かつ熱放散を容易にするため、後者を採用するほうが設計上はるかに有利である。すなわち、エレクトロニクス機器を柔軟な膜を含む容器内に液体誘電体とともに入れ、常に外部水圧と圧力を平衡させて使用する。ガラス電子管からオシログラフに至るまで、このような方法で使用する。

高分子はエレクトロニクス機器中の絶縁材料やコンデンサのような部品に、あるいは変圧器などを埋め込む材料として使用される。現在使用されている高分子は 3-4. に示したものとエポキシ樹脂のような熱硬化性高分子および絶縁塗料などである。

高分子に要求される性質および問題点は 3-4. に示したものとほとんど同じである。ここでは、データがまだ豊富とはいえない導電性や誘電性の圧力特性について一言述べておこう。筆者らの研究によると、これらの性質の圧力依存性は常圧下の温度依存性と密接な相関があることが明らかにされた⁶⁾。その結果を簡単に表現すれば、圧力 100 気圧の増加は、常圧下で温度を 2~3°C 低下させたことに相当する特性変化をもたらす。

3-6. シール材料

海中構造物、潜行舟艇の常圧部分と外部の高圧海水の

間にはしばしばシールを必要とする。sensor と耐圧観測室の間、プロペラの回転軸の周囲などがその例である。

高分子、特にゴムのようなエラストマーがシール材料として利用されている。天然ゴム、ブチルゴム、ネオプレン、シリコンゴム、硫化物ゴム、フッ素ゴムなどが用いられている。

シール材料に要求される性質は、海水による劣化が起こりにくいこと、海水による膨潤が起こらないことである。実際はエラストマーを一定期間ごとに交換するが多いようである。高圧力下で使用するときは、なるべくかたいエラストマーを使用すべきである。このようなものは永久変形が少なく、より信頼性のよいシールとなる。しかし、圧力によって剛直化してエラストマーとしての働きが失われるようなものは不適当である。ガラス転移温度 T_g の圧力依存性を調べておくことが必要であろう。天然ゴムやポリイソブチレンでは dT_g/dP が 0.024 ($\text{deg}\cdot\text{atm}^{-1}$) である。

ここで、エラストマーの他の用途についてふれておこう。それは船舶接岸時の衝撃緩和材、油輸送ホースなどである。また、人間の潜水作業にはエラストマーは欠かすことができない材料である。

3-7. 塗膜材料

金属は高分子に比べて耐海水性の点で著しく劣る。そこで、金属の腐食を防ぐ塗膜材料として高分子が使用される。金属船体は当然保護皮覆の対象となるし、レーダー用アンテナや超音波系の外皮は海水による激しい腐食を受けるので保護しなければならない。さきに述べた海底ケーブルの金属外皮を皮覆することも、ここに属する高分子の使用法である。

現在多くの高分子が塗膜材料として使用されているが、その例を一つあげよう。すなわち、鋼の表面にエポキシ樹脂塗料あるいはビニル系塗料を $0.2\sim0.25\text{mm}$ 厚さに塗っておくと、鋼は海水中で数年間保護される。この塗料と同等の働きは塩化ビニリデン系塗膜を用いた

第 3 表 高分子材料の水分透過率

高 分 子	透過係数* $\times 10^8$
アルコール可溶フェノール樹脂	0.1
ポリエチレン	0.2
ポリ塩化ビニル	0.5
塩ビ-酢ビ 95/5	0.8
塩ビ-酢ビ 87/13	1.0
ポリスチレン	3.5
ポリ酢酸ビニル	30.0
エチルセルロース	77.0
酢酸セルロース	114.0

* $\text{g/hr/cm}^2/\text{cm}(\text{cm Hg})$

場合は 0.05 mm 厚のもので達成されたという報告もある。

高分子塗膜に要求される性質としては、水分透過率が小さいこと、膨潤度が小さいことが重要な項目である。第3表に多くの高分子の水分透過性を比較しておく。水分透過率と圧力の関係は複雑であるが、水圧増加とともに透過率は減少の傾向が強いようである⁷⁾。水分透過率および膨潤度は圧力ばかりでなく海水中の塩分によっても変化するであろう。このようなデータの蓄積が望まれている。

4. 海洋環境の simulation について

これまで高分子材料の海洋開発技術への応用について述べてきた。高分子を実際にこの技術に応用する場合は、材料としてさらには材料を組み込んだ装置の形で、模擬海洋空間中でその性能を試験することが必要である。

このような simulation の項目としては、温度、圧力、振動、衝撃、海流、海水の化学作用などがあげられる。たとえば、温度効果としては材料の疲労、強度、各種物性値の温度変化を調べる必要があるし、圧力効果としては材料の圧縮強度、リーク検査、各種物性値の圧力による変化、変換素子の性能変化などを調べる必要がある。筆者写真中に見えている円筒は、本来誘電材料の高圧力

下電気物性研究のための高圧セルであるが、これも最も簡単な海洋環境 simulation の一種である。

より完全な simulation としては、人間が海中でつくる刺激および海中における生物学的プロセスまで含めるべきであろう。

文 献

海洋技術一般に関する参考書として 1), 2) があげられる。

- 1) "Ocean Engineering" ed. by J. F. Brahtz, John Wiley, New York (1968)
- 2) "Handbook of ocean and underwater engineering" ed. by J. J. Myers, McGraw-Hill, New York (1969)
- 3) W. R. Graner: *Ocean Engineering*, **1**, 353 (1969)
- 4) D. H. Kallas, C. K. Chatten: *Ocean Engineering*, **1**, 421 (1969)
- 5) たとえば, S. Saito, H. Sasabe, T. Nakajima, K. Yada: *J. Polymer Sci.*, **6**, A-2, 1297 (1968)
- 6) 斎藤, 雀部: 第 24 回日本物理学会年会講演予稿集 **6**, 8 (1969)
- 7) J. R. Saroyan: *Ocean Engineering*, **1**, 435 (1969); A. Lebovits: *Ocean Engineering*, **1**, 91 (1968)

海外文献紹介誌「海外高分子研究」内容紹介

本誌は海外の高分子研究の情報をいち早くキャッチし、その内容を日本国内の会員の方々に迅速にお伝えするのを目指としております。よりスピード・アップさせるため、収録する雑誌を航空便で取り寄せております。したがって欧米からの雑誌の原本が到着する前に、すでに日本語の抄録が「海外高分子研究」誌に掲載されています。「海外高分子研究」を会員皆さまの海外文献図書室として大にご利用下さい。

Vo. 15, No. 11 (通巻 147 号)

- (159) 2-ビニル-1,3-ジオキソランのポリマー
 - (160) 液体の放射線分解におけるイオン過程の速度論 V
無水条件下のイソブチレンのカチオン重合
 - (161) テトラヒドロフラン中、ナフチルナトリウムによるアクロレインの重合の動力学
 - (162) テトラヒドロフランおよびジオキサン中における α -メチルスチレンのアニオン重合の動力学
 - (163) 変形ゴムの容積変化と力学的異方性
 - (164) 硫酸銅-ヒドラジン系によるビニル重合 I 酸素存在下、水溶液中でのメタクリル酸メチルの重合
 - (165) 1,1-ジシクロプロピルエチレンのラジカル異性化重合
 - (166) ポリ-4-ビニルトリアリルメチルラジカルの合成およびその化学的性質
 - (167) MMA のラジカル重合における素反応の溶媒効果
 - (168) *d*, *l*- α -メチルベンジル・メタクリレートのアシルリチウムによる不斉重合での添加物効果
 - (169) ポリビニルカルバゾール中の電子励起エネルギーの伝達
 - (170) Nascent Ziegler ポリエチレンにおける繊維状結晶の形態と根源
- 1969年4月～8月号雑誌掲載論文題目
1968年11月号雑誌掲載論文題目