導電性樹脂（ポリアニリン）による防錆技術

前田 重義^{*,†}^{*}(株)日鉄技術情報センター 東京都江東区白河4-9-16-1201 (〒135-0021)[†]Corresponding Author, E-mail: maeda_s226@ybb.ne.jp

(2012年4月13日受付; 2012年5月31日受理)

要 旨

導電性樹脂のポリアニリンは鉄および非鉄金属に対し腐食防止効果を有することがわかった。ポリアニリンは合成が容易で、優れた環境安定性を有し、しかもコストが安い特徴がある。鋼におけるポリアニリンの腐食抑制メカニズムはポリマーと鉄表面との間に電気化学反応によって薄い保護性の酸化層が生成することに基づいている。走査振動電極法 (SVET) によって、ポリアニリン皮膜には欠陥の自己修復作用のあることがわかった。ポリアニリンはエポキシやアクリルなどの通常の塗料に対するプライマーや防錆添加剤として用いられる。米国航空宇宙局 (NASA) はフロリダのケネディ宇宙センターのスペースシャトル発射台の防錆にポリアニリン含有塗装を採用した。

キーワード：導電性樹脂，ポリアニリン，腐食防止，防錆顔料，自己修復作用

1. はじめに

白川英樹博士のノーベル化学賞の受賞の基となった電気を通すフィルム状ポリアセチレンの合成と、それに続くドーピングによる驚異的な電気伝導度の達成 (1977年) を契機として、世界的な導電性ポリマーの研究ブームが巻き起こった。すでにポリアセチレンを始め、ポリアニリン、ポリピロール、ポリフェニレン・ビニレン、ポリチオフェンビニレンなど多くの導電性ポリマーの開発に成功し、ポリマーバッテリーや帯電防止などに実用化された¹⁾。導電性高分子は合成金属 (Synthetic Metals) とも言われ、1979年からこれを専門とする学術誌が定期刊行されている。

導電性ポリマーに金属防食作用のあることを米国SumX社のDeBerry²⁾ がポリアニリンを被覆したステンレス鋼において初めて見いだした (1985年)。この発見を契機としてドイツのZipperling社のDr. Wessling³⁾ を始めとした世界各国の研究者・技術者によって鉄鋼、ステンレス鋼、銅、アルミ合金などの各種の金属を対象にしてポリアニリンによる防錆メカニズムならびにその実用化研究が現在に至るも精力的に行われている。

2. ポリアニリンとは⁴⁾

ポリアニリンは導電性ポリアセチレンと同じく、二重結合と

図-1 電子およびプロトンの移動によるポリアニリンの分子内転移

単結合が交互に連なった共役π電子系の構造を有する電子伝導性ポリマーである。安価なアニリンモノマーから化学酸化で合成され、空气中で安定かつ強固なフィルムを形成する。ただし高い導電性を得るためには対イオン (Dopant, ドーパント) となる塩酸や硫酸などの無機酸やトルエンスルホン酸などの有機酸の添加が必要である。導電性ポリアニリンはエメラルド色 (緑) を呈することからEmeraldine saltと言われ、これをアルカリで脱ドーピングしたものはEmeraldine baseと言ひ、青色の絶縁体である。それぞれの還元体はLeuco型のSaltおよびLeuco型Baseで無色の絶縁体である (Leucoとは無色の意)。この関係を図-1に示した⁴⁾。

3. ポリアニリンの合成⁴⁾

金属表面へポリアニリンを直接成膜する方法にはステンレス鋼の場合は電解酸化による重合法がある。ただし鋼などの活性金属では、アノード溶解の防止のためにあらかじめシュウ酸などで処理し、表面を不活性化する必要がある。

ポリアニリンを化学的に合成するには、アニリンを溶解した塩酸 (ドーパント) 水溶液に過硫酸アンモニウムなどの酸化触媒を加えて、5℃以下の低温に保持して攪拌するだけでよい。しかし生成した純粋なポリアニリン (Emeraldine salt) は不融・不溶の剛直なポリマーであるため、コーティング剤とするには

〔氏名〕 まへだ しげよし
〔現職〕 (株)日鉄技術情報センター 客員研究員
〔趣味〕 囲碁, 古代史研究
〔経歴〕 昭和35年東京都立大学理学部化学科卒業。同年八幡製鐵 (現新日本製鐵) (株)入社。表面処理の研究開発に従事。主幹研究員。平成7年日本パーカライジング(株)取締役研究所長。平成9年パーカー興産(株)常務取締役を経て平成12年より現職。工学博士。専門：界面化学, 電気化学。

図-2 Template Guided Polymerizationによるポリアニリンとポリアクリル酸のInter Polymer Complex (Double Strand 構造)を示す模式図⁵⁾

溶剤可溶化や水分散化する必要がある。そこで、まず界面活性剤の存在下で化学酸化し、ポリアニリンの水分散液を得る方法が開発され、続いてドーパントに分子サイズの大きいp-トルエンスルホン酸 (PTSA) やドデシルベンゼンスルホン酸 (DBSA) を用いることで、有機溶媒に可溶なものが開発された。さらにポリアニリンの主鎖骨格にドーパントの有機スルホン酸を導入することによって水溶化とドーピングを同時に達成する、いわゆる自己ドーブ型の製造法が開発されたが、この方法ではドーパントが水溶化に用いられるため導電性がなくなる。ただし後述するように、防食のみが主目的の場合には導電性は必ずしも必須要件ではないため、通常の化学酸化で合成したEmeraldine saltをいったんアンモニア水などのアルカリで脱ドーブしてEmeraldine baseとし、これを出発物質とするケースが増えている。導電性が必要なときは、生成したポリアニリンを濃硫酸などで処理してEmeraldine saltとする。また一度金属表面に塗布した後に強酸や各種ドーピング剤で表面を処理するなどの方法が採用される。

米国Rhode Island大学のP. McCarthy^{5,6)} や台湾の工業技術研究院 (Industrial Technology Research Institute) のJ. M. Liu⁷⁾ らは水溶性ポリアニリンの合成にTemplate Guided Synthesisの手法 (あらかじめ支持体<Template>となる水溶性ポリアクリル酸にアニリンを吸着させておき、酸化触媒を添加して攪拌しながらポリアニリン合成するもの。有機合成ではよく用いられる手法の一つ) によってポリアニリンがポリアクリル酸に縄状に巻き付いた構造 (Double strand構造) を作製し、ドーピングと水溶化を同時に達成している。

Template Guided Synthesis (Polymerization) におけるInter-polymer complexの概念図を図-2に示した。両者には化学結合は形成されない。先のRhode Island大学のS. C. Yang教授⁸⁾ らのグループは、この方法で作製したポリアニリンをクロムフリー化成処理に応用している。米国空軍Academyの化学部門のR. J. Racicot^{9,10)} はRhode Island大学と協力して、この方法で合成したポリアニリンを腐食性の強いAl-Cu系の2024合金や7075合金に対するクロメート代替に実用化した (後述) ⁸⁻¹⁰⁾。

4. ポリアニリン防食皮膜の特徴

ポリアニリンの防食作用に着目し、金属に被覆してその効果を広く検討したB. WesslingはEmeraldine saltを塗布した銅板、ステンレス鋼板、Al合金およびCuについて、0.1 MNaClおよび0.1 MH₂SO₄溶液中で分極曲線を測定し、図-3に示すように、いずれの金属の場合も、陽分極電位が著しく貴方向にシフトする

図-3 銅、ステンレス鋼および銅の電位-電流曲線に及ぼすポリアニリン塗布の効果³⁾

図-4 腐食試験後にポリアニリン皮膜下に生成した鋼表面の酸化膜³⁾

図-5 塗膜下に生成した鉄酸化膜のXPS-Fe2pスペクトル³⁾

ことを見いだした³⁾。また腐食試験後には、ポリアニリン皮膜を剥離した後の鉄面に図-4に示すように分厚い酸化膜が生成していたが、X線光電子分光 (XPS) 分析によって、 γ -Fe₂O₃/Fe₃O₄

図-6 ポリアニリンによる塗膜の欠陥補修作用を測定するための電気化学セル¹¹⁾

図-8 ジノリルナフタレンスルホン酸ドープポリアニリン塗布鋼板（膜厚 40 ~ 50 μm ）の 3 % NaCl 溶液中の直流分極曲線¹²⁾

図-7 ポリアニリンプライマーの塗装鋼板（スクラッチあり）の塩酸および塩水中の直流分極曲線（No. PA: Polyaniline プライマーなし, ES: Emeraldine Salt, EB: Emeraldine Base）¹¹⁾

と同定されている（図-5）。

Lu と Wessling¹¹⁾ は塗膜下腐食に対するポリアニリン下地処理の効果を調べるために、NMP に溶解した中性のポリアニリン（Emeraldine salt）溶液を、研磨した鋼板に塗布・乾燥したもの、ならびにこれをドーパントの *p*-トルエンスルホン酸溶液に浸漬して水洗・乾燥したものを試料として、この上に通常のエポキシ塗料を塗布・焼付けた。これに表面から素地の鉄面に達する幅 1.2 mm のカットを入れ、図-6 に示すような電解セルにセットし、0.1 N NaCl および 3.5 % NaCl 溶液を満たして、分極曲線

図-9 ポリアニリン下地エポキシポリアミド塗装鋼板の Nyquist 図（3 % NaCl 溶液）¹²⁾

を測定した。その結果を図-7 に示した¹¹⁾。これから、HCl 溶液ではドーパありなしにかかわらず Emeraldine salt も Emeraldine base も顕著な不動態が起こっている。とくにアノード電流が 10 桁も減少したことは、カット部の地鉄露出面に安定な酸化膜が生成したことを示唆している。一方、NaCl 溶液の場合は Emeraldine salt では不動態化の効果が小さく、ドーピングなしの Emeraldine base のほうが効果が大きいことがわかる。分極測定後の地鉄露出部には灰色の酸化膜が観察され、XPS 分析で Wessling らが観察したのと同じ $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ であることがわかった。また酸化膜の生成はカット部の端から塗膜下の 8 mm の距離に及んでいた。このことはポリアニリン皮膜に欠陥修復作用のあることを示している。

North Dakota 州立大学（米国）の Tallman と Bierwagen らは、ポリアニリン塗装鋼板の性能を明らかにするため、市販のポリアニリン（Monsant Chemical 製）を用い、ジノリルナフタレンスルホン酸をドーパントとしてキシレンブチルセロソルブに溶解した。これを 40 ~ 50 μm の厚みに鋼板表面に塗布し、直流分極と電気化学インピーダンス法（Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS: 周波数 0.001 ~ 5,000 Hz）で測定した^{12,13)}。図-8 は 3 % NaCl 溶液中の直流分極測定の結果で、ポリアニリン処理によって腐食電流が約 1 桁減少していることがわかる。図-9

図-10 エポキシポリアミド塗装鋼板のインピーダンスの周波数分散：Bode線図（上：エポキシポリアミド塗装のみ，下：ポリアニリンプライマーあり）（3% NaCl溶液）¹²⁾

はEIS測定の中のNyquistプロットで、複素インピーダンス ($Z = Z' + jZ''$) の実数部を横軸、虚数部を縦軸にプロットしたものである。低周波数領域 (0.01 Hz) は拡散過程に限定され、実数軸と虚数軸とが45°の直線となる。この図で特徴的なことは分極抵抗 (R_i) を示す半円形の直径 R_{ct} (実数軸の横軸を切る点) が、バリア型の通常の塗料では浸漬時間とともに小さくなるのに (界面腐食の進行に対応)、この場合は逆に大きくなっていることである。このことはポリアニリン皮膜の存在で界面反応抵抗が大きくなることを示している。この現象はAl合金 (7075Alおよび2024Al) においても同様であり¹³⁾、通常のバリア型の塗膜に見られないポリアニリン被覆の特徴である。

図-10はポリアニリン皮膜の上にエポキシポリアミド塗料をトップコートした系のインピーダンスの周波数分散 (Bode線図) で、エポキシ単独の場合と比較している。エポキシ樹脂単独被覆では腐食液浸漬によるインピーダンスの低下が大きく、劣化が早いことを示している。一方、ポリアニリン下地では、全体にインピーダンスの低下が小さく、かつ界面反応が主となる低周波数領域で高いインピーダンスが維持されている。このことは、先の図-4に示した界面に酸化膜が成長していることに対応し、ポリアニリンによって下地金属が酸化 (アノード防食) されたことを示している。

図-11 ポリアニリンの触媒作用による鋼板の不動態化を示す概念図¹⁴⁾

図-12 ポリアニリンの酸化・還元電位を重量した鉄のプルベダイアグラム¹⁵⁾

5. ポリアニリンによる防食メカニズム

Wesslingは酸化膜生成のメカニズムを図-11に基づいて説明している¹⁴⁾。すなわちポリアニリン (Emeraldine salt) はFeを Fe^{2+} に酸化し、自身は還元されてLeuco型Emeraldine (LE) となる (First step)。一方、拡散してきた酸素をこのLeuco型Emeraldineが還元すること (OH^- イオンの生成) で、自分自身は酸化されてEmeraldine saltに戻る (Second step)。さらに Fe^{2+} が Fe^{3+} に酸化されるとき放出される電子で酸素が還元され、生成した OH^- イオンと反応して最終的に $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ となる (Third step)。

Wollongang 大学 (豪州) の G. M. Spinks 教授らは、図-12の電位-pH図 (プルベダイアグラム) にあるように、水溶液中のポリアニリン (Emeraldine saltおよびEmeraldine base) の酸化還元電位はAgの電位に匹敵する高い電位を有することを示している¹⁵⁾。ポリアニリン皮膜による鉄面の酸化膜生成の駆動力は、その高い酸化還元電位 (Redox電位) によるアノード酸化によると考えられる。

6. 欠陥修復作用¹⁶⁾

P. J. Kinlenらは、ポリビニルブチラール (PVB) に溶解したポリアニリンを鋼板に被覆し、表面の二次元的な電位分布を走査参照電極法 (Scanning Reference Electrode Technique, SRET) を用いて測定し、ポリアニリンには皮膜欠陥の自己修復作用

(Self healing) のあることを明らかにしている¹⁶⁾。

図-13はアミノトリメチレンホスホン酸(ATMP)ドーブのポリアニリンをPVBにブレンドして鋼板表面に塗布し、表面に直

図-13 ATMPドーブポリアニリン／ポリビニルブチラール被覆鋼板の表面に人工的にあけた3個のピンホールの走査振動電極による電位分布¹⁶⁾

図-14 エポキシ塗膜上塗りポリアニリン添加PVB被覆鋼板における3個の人工ピンホールの水道水浸漬における電位の時間変化¹⁶⁾ (3個のピンホールは浸漬すると2個のカソードと1個のアノードに自動的に(自然に)分離した)

径約1 mmの3個の人工欠陥(ピンホール)を作り、これを水道水に浸漬して電位分布を調べたものである。図から浸漬初期にピンホールに近接した位置に、対応して3個カソードの領域があらわれるが、時間とともに両者の電位が接近し全体が均一な表面になることがわかる¹⁶⁾。

図-14は、これにエポキシ樹脂のトップコートを実施した例で、塗膜面から素地に達する3個の人工欠陥を作り、同じく水道水に浸漬した。この場合は3個のピンホールは自動的(自然に)に2個のカソードと1個のアノードに分離したが、時間とともにアノードの電位の上昇と、カソードの電位の低下が起こって両者が同一の電位となった¹⁶⁾。

7. 樹脂とのブレンドと防錆顔料としての応用

すでに見てきたようにポリアニリン単独の被覆では、その腐食電流はたかだか無処理の1/10程度であり、また金属との密着性も良くない。そのためポリアニリンを樹脂にブレンドする方法が検討されたが、この方法にはポリアニリンと樹脂を混合する通常のブレンド法と、アニリンモノマーの段階で添加して化学酸化してポリアニリン複合体を合成する方法とがある。後者の場合は、添加物は広義のTemplateと考えることができる。

前節で述べたように、P. J. Kinlenらはポリビニルブチラールやポリアクリル酸ブチルなどの金属に密着性の良い塗料にブレンドしたものをプライマーとして、この上にエポキシ塗料などを上塗りする方法を推奨している^{17,18)}。

一方、RacicotらはTemplate Guided Synthesisによってポリアクリル酸・ポリアニリンの複合体(Double Strand構造)を作製し、クロムフリー処理に応用している^{9,10)}。複合体の電子顕微鏡写真を図-15に示した⁷⁾。これを水溶性エポキシ塗料に添加(1 wt %)し、Al合金に被覆(厚み約20 μm)してEISおよび直流分極を測定、その耐食性を市販のクロメート(アロジン処理)と比較した。SST(Undercutting腐食)および湿潤槽試験(Filiform腐食)ともクロメートのそれを凌駕していた(図は省略)。図-16の直流分極曲線から、腐食電流密度がクロメート処理より2桁近く小さいことがわかる。

イランのResearch Institute Petroleum Industry(石油工業研究所)

図-15 ポリアクリル酸とポリアニリンの複合体(Double Strand構造)の電顕写真⁷⁾

図-16 水溶性エポキシ塗料に添加したポリアクリル酸／ポリアニリン複合体の0.5% NaCl溶液中の直流分極曲線（市販クロメートとの比較）⁹⁾

図-18 SST150時間後の溶融亜鉛めっき銅板の白錆発生状況（a：ブランク，b：5% PANI添加のWash primer処理）²⁰⁾

図-17 ポリアニリン添加ポリアミドアミン硬化エポキシ塗料（膜厚55～65 μm）のSST650時間後の耐食性（a：エポキシ単独塗装，b：0.02%ポリアニリン添加エポキシ）¹⁹⁾

のM. R. Bagherzadehら¹⁹⁾は、市販のポリアニリン（OPMECON®）を用い、超音波ホモジナイザーによって水中に微粒子分散させた（粒子径50～57 nm）。これを水溶性のアミドアミン硬化剤のエポキシ樹脂に機械的に混ぜて処理液を作製（ポリアニリン添加量：0.02 wt %）し、55～65 μmの厚みに銅板に塗布した。そのSST耐食性をエポキシ単独塗装に比較して図-17に示す。ポリアニリン添加系ではSST650時間後でもスクラッチ部からの赤錆がまったく認められない。

インドのCentral Electrochemical Research Institute（中央電気化学研究所）のDr. Sathiyarayananらは、よく知られたWash Primerのクロム酸をポリアニリンに置き換えた非クロム系Wash Primerを開発している²⁰⁾。すなわちポリビニルブチラール（PVB）にTiO₂、TalcおよびSiO₂とともに5～15%のポリアニリンを溶解した（A）液と5% H₃PO₄を溶解したイソプロパノール（B液）とを（1：1）に混合するものである。これを溶融亜鉛めっき銅板に被覆し（厚み約10 μm）、SST耐食性を調べた。結果の一部を図-18に示す。これから、ポリアニリン系Wash Primerは白錆発生を効果的に抑制していることがわかる。

同じくSathiyarayananらは、Template法によってTiO₂、CeO₂、Fe₂O₃などの酸化物和ポリアニリンのコンポジットを合成している。TiO₂の例では、リン酸溶液に溶かしたアニリンに、活性のあるAnatase型TiO₂をTemplateとして添加し、酸化触媒の過硫酸アンモニウムを滴下しつつ約5℃の低温で攪拌する通常の合成法に従ってポリアニリンを合成した²¹⁾。SEM観察

によって、ポリアニリンがTiO₂粒子を均一に被覆していることがわかった。このPANI/TiO₂ Compositeを水溶性アクリル塗料にブレンドし、耐食性をSSTと電気化学インピーダンス（EIS）で調べている。その結果SST試験（35日）でスクラッチ部からの赤錆発生がなく、またインピーダンス測定によると3% NaCl浸漬35日後に10⁹ Ωcm²、60日後でも10⁷ Ωcm²の高い値を示した。一方PTC無添加のものではSSTでスクラッチ部からの流れ錆が著しく、またインピーダンス値も35日後ですでに10⁴ Ωcm²と激減していた。

マレーシア工科大学（University Technology of Malaysia）のA. AhmedやI. Khanらはリン酸溶液にAl₂O₃フレークをTemplateとして用い、通常の化学酸化法でポリアニリンを合成してアルミナ／ポリアニリン（PANI）の複合体を得た。これをアクリル塗料に添加（15 vol %）して銅板に塗布し、5% NaClに60日間浸漬して耐食性を評価した。その結果、ポリアニリンはアルミフレークを均一に被覆し、銅板の耐食性は腐食重量減少でアクリル塗膜単独では91 mg、PANI添加で60 mg、PANI/Al₂O₃複合体添加で28 mgであり、赤錆発生もPANI/Al₂O₃が最も少なく優れていた²²⁾。

一方、合成されたポリアニリンと金属酸化物とをブレンドする方法も多く、たとえば、イランのTabriz大学のA. Oladらはポリアニリン粉末とZnナノ粒子（平均35 nm）をNMP中で超音波攪拌してPANI/Zn複合体を合成した。この複合体溶液を銅板に塗布した（乾燥膜厚：20 μm）。0.1 M HCl溶液中の直流分極測定で、Zn粒子を4%添加した複合体では、無添加に比べて腐食電位が約120 mV 貴になり、腐食電流密度が2桁ほど減少することを報告している²³⁾。

同じくZn粒子ブレンド系では、チェコのPardubice大学のA. Kalendovaらは、これをエポキシ樹脂に添加して、亜硫酸ガス雰囲気中の防錆効果を評価している²⁴⁾。そのため非クロム系防錆顔料のZn₃(PO₄)₂・2H₂OおよびCa₃(BO₃)₂を、またクロム系顔料のSrCrO₄をそれぞれポリアニリンと組み合わせて性能を比較した。その結果、耐食性（スクラッチ腐食幅）はPANI + ZnDust添加が最も優れ、ついでPANI + Zn₃(PO₄)₂・2H₂O > PANI単独 > PANI + SrCrO₄ > エポキシ単独（顔料無添加）の順であった²⁴⁾。

またスペインの Polytechnica Catalunya 大学の Armelin らは Emeraldine salt と base をエポキシ樹脂に添加し、耐食性と密着性を非クロム系のリン酸亜鉛 ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 顔料と比較している^{25,26)}。3.5%塩水浸漬—水切り乾燥—室温冷却のサイクル腐食試験を720サイクル実施した後に腐食部をステンレス製へら(スパテュラ)で剥がしたところ、ポリニリン無添加は全面剥離であったのに、ポリアニリン Emeraldine salt 添加はほとんど剥離がなくて密着性が最も優れ、ついでリン酸亜鉛、ポリアニリン Emeraldine base の順であった^{25,26)}。

イギリス Sheffield Hallam 大学の R. Akid らは、ゾル—ゲル法で作製したシリカゾル(オルトシランテトラエチルの加水分解)と化学酸化法で合成したポリアニリン(Emeraldine Salt)とをブレンドし、ポリアニリンドーパのシリカゾルを作製した。これをAA2024にスプレー塗布し、大気中で70℃、16時間乾燥させたもの(膜厚12~13 μm)は、SST 500時間でスクラッチ部に腐食はまったく認められなかった²⁷⁾。しかもこのPANI-Sol膜は密着性に優れ、SST24時間でスクラッチ部のテープ剥離がなく、しかもSVETに時間軸を加えたTime scanning SVETを工夫し、人工欠陥部のアノード電流が時間とともに減少すること(自己修復作用)を明らかにしている。

防錆顔料としての応用は、このほかにもポリアニリン粉末をエポキシ樹脂と機械的に混合して、静電塗装で鋼板に被覆し、自然電位の経過を追うことで皮膜欠陥に自己修復性のあることを明らかにしたインドの国立化学研究所の S. Radhakrishnan らの研究²⁸⁾、エポキシ樹脂とポリアニリンのブレンド系の長期耐食性(3.5% NaCl, 150日)における Emeraldine salt と base を比較した中国科学アカデミー(Chinese Academy of Science)の Y. Chen らの研究²⁹⁾、また塩化ゴム系塗料に添加したポリアニリンの防錆力を $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と比較した A. Sakhri, F. X. Perrin らの研究³⁰⁾、同じく A. Sakhri らによるリグニンスルホン酸を Template としたポリアニリン/塩化ゴム複合体の耐食性評価³¹⁾(いずれもアルジェリアとフランスの共同研究)がある。

さらに、エポキシ樹脂以外ではビニル系樹脂(J. M. Gustavsson ら<豪州>³²⁾と K. Kamaraj ら<インド>³³⁾およびアルキド樹脂(J. I. Laco ら<スペイン>³⁴⁾、スチレン・ブタジエン/アクリル共重合樹脂(A. B. Samui ら<インド>³⁵⁾、ポリメチルメタクリレート(J. E. Pereira ら<豪州>³⁶⁾)等々と枚挙に暇がない。

8. ケネディ宇宙センター発射台の防錆

8.1 ケネディ宇宙センター周辺の腐食環境とジンクリッチペイント

米国航空宇宙局(NASA)のケネディ宇宙センター(Kennedy Space Center, KSC)の地上施設は、フロリダのガラガラする強烈な太陽、高温多湿な大気ならびに周辺からの強い潮風に曝され、世界で最も過酷な腐食環境の一つに挙げられている。この中で発射タワーは、一度ロケットを発射したのち、次のロケットの発射までの数年間この腐食環境に常時曝されることになる。そのうえ、発射時の固体ロケットブースターからの排気ガスに起因する塩酸と Al_2O_3 微粒子の付着があって、さらに厳しい腐食条件に曝される。(注: 固体ロケットの推進薬は過塩素

図-19 スペースシャトル発射ブースターの外観

図-20 ジンクリッチペイント被覆鋼板の屋外暴露試験(8年間)(左: トップコートなし, 右: エポキシトップコートあり)³⁷⁾

酸アンモニウムと金属Al粒子を含む)。発射時に発生する塩酸の付着は1回の発射で17トンに上ると見積られている。図-19に次の発射まで放置された発射タワーの外観を示す。全体が全面赤錆に覆われている。

図-20はKSCの暴露試験場で実施したジンクリッチ塗料系のカットサンプルの屋外暴露8年後の結果である³⁷⁾。驚くべきことに、上塗りなしのものはあまり腐食していないのに、塗装ジンクリッチペイントはスクラッチ部からの激しい腐食を示している³⁷⁾。この予想外の結果は、トップコートの絶縁塗膜の存在によってZn粒子の犠牲防食効果が発揮されなかったためと考えられた。一方、上塗り塗膜がないとロケット発射時に流れ落ちる塩酸によって皮膜が溶出する別の問題を生じる。このためKSCはロスアラモス国立研究所と共同で、より使いやすい、補修可能で、長期耐久性のある電気活性(導電性)のあるポリマーとしてポリアニリン塗装を選択し、実用化を図った。

8.2 リグニンスルホン酸ドーパントによる実用化

KSCでは当初、ドーパントにTCNE(Tetracyanoethylene)を用いる耐塩酸性の優れた処理技術を開発した³⁸⁾。しかし、有機溶

図-21 リグニンスルホン酸ナトリウムの分子式（強酸のカチオン交換樹脂を通してNaをHに置換）

図-22 LIGNO-PANI添加水溶性アクリル塗装鋼板の塩水浸漬後の直流分極曲線⁴⁰⁾ (EG&G社PAR 283 Potentiostat：対極Pt，参照電極SCE，測定面積1 cm²)

媒の使用，コストが高いなどの問題があった。

そこでNASAでは，Arkansas大学（米）のViswanathan教授の特許であるリグニンスルホン酸ドーパントを採用（1999年）³⁹⁾，発射台の防錆にはこれを用いたポリアニリン（Ligno-PANI）を実用化している。リグニンスルホン酸ナトリウムの分子式を図-21に示した。このリグニンスルホン酸塩は木材のパルプ製造の際の廃棄物であり，またリグニンスルホン酸ドーパントのポリアニリン（Ligno-PANI）は水分散化が可能であることから，低コストで，しかも周辺の環境汚染対策にもなるという利点がある。

図-22はLigno-PANIを1%添加した水溶性アクリル塗装鋼板（メラミン・ホルムアルデヒド架橋，膜厚25～50 μm，導電率1～2 S/cm）を3.5% NaCl溶液に20日浸漬した後の直流分極曲線である⁴⁰⁾。Ligno-PANI含有系は，腐食電位が200 mV 貴で，腐食電流密度が約1/17（27.4→1.58 μA/cm²）に減少することがわかる。さらにKSCのBerryらは，Ligno-PANIに活性金属のAlを添加したものは，Alの犠牲陽極作用が加わることで，いっそ

図-23 LIGNO-PANI (Catize™) 添加水溶性アクリル塗膜の耐食性 (SST280時間)⁴⁰⁾ (左：水溶性アクリル塗膜のみ，右：LIGNO-PANI1%含有アクリル塗膜)

う防食効果が高まることを見いだした⁴⁰⁾。この活性金属添加Ligno-PANIは，KSCの独占的ライセンス契約でGeoTech Chemical社（オハイオ州）がCatize™の商標で商品化している。図-23にCatize™を添加したアクリル塗装鋼板（膜厚50～75 μm）のSST280時間後の耐食性を示す。分析によってスクラッチ部は生成したAlの酸化物によって完全に塞がれていることがわかった。

（追記）スペースシャトルは1981年から計画終了の2011年2月まで合計135回打ち上げられ，最後の飛行（アトランティス号）が2011年7月9日に行われた。

9. おわりに

ポリアニリンによる金属防食は，1985年に発表されて以来，その評価と実用化を世界各国が競って行っている。すでに日本でも一部の街灯や交通標識などの鋼製ポールにポリアニリン塗装が実用化された。ポリアニリンは防錆効果が大きいうえに，安価で，合成が容易，環境に優しいなどの特性があり，技術開発も近年ますます多岐にわたり，その数も増加している（たとえば，技術論文数は直近の過去5年間でSynthetic Metals誌，Progress in Organic Coating誌およびCorrosion Science誌の3誌のみでも合計247論文に上る）。

ポリアニリン防錆の開発推進者の一人であるマレーシア工科大学のKhan博士の言によれば「ポリアニリンは腐食インヒビターとして最も有名なポリマーの一つである（Polyaniline is one of the most famous polymers used as corrosion inhibitor）」とのことである²²⁾。金属防食に携わるものにとってポリアニリンによる防食は目が離せない技術であることは間違いない。

文 献

- 1) 倉本憲幸：M&E, 27 (8), 182 (2000).
- 2) D. W. DeBerry: J. Electrochem. Soc., 132, 1022 (1985).
- 3) B. Wessling: Adv. Mater., 6, 22 (1994).

- 4) 前田重義：塗装工学, **37** (7), 242 (2002).
- 5) P. McCathy, W. Li, S. C. Yang: *Poly. Mater. Sci. Eng.*, **83**, 315 (2000).
- 6) W. Li, P. McCathy, D. Liu, J. Haung, S. C. Yang, H. L. Wang: *Macromolecules*, **34** (27), 9975 (2002).
- 7) J. M. Liu, L. Sun, J. H. Hwang, S. C. Yang: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **12**, 1529 (1991).
- 8) M. A. Rivero-Hudec, R. Brown, S. C. Yang: University of Rhode Island Transportation Center, URITC Project No.000514 (Part III).
- 9) R. J. Racicot, S. C. Yang, R. Brown: *Corrosion* '97, Paper No.531 (1997).
- 10) R. J. Racicot, S. C. Yang, R. Brown: *Synth. Met.*, **85**, 1263 (1997).
- 11) W. K. Lu, B. Wessling: *Synth. Met.*, **71**, 2163 (1995).
- 12) D. E. Tallman, Y. Pae, G. P. Bierwagen: *Corrosion*, **55** (8), 779 (1999).
- 13) D. E. Tallman, Y. Pae, G. P. Bierwagen: *Corrosion*, **56** (4), 401 (2000).
- 14) B. Wessling: *Metal Oberflach*, **50**, 474 (1996).
- 15) G. M. Spinks, S. A. J. Dominis, G. G. Wallace: *Corrosion*, **59** (1), 22 (2003).
- 16) P. J. Kinlen, M. Lenon, Y. Ding: *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 3690 (1999).
- 17) P. J. Kinlen, Y. Ding, D. C. Silverman: *Corrosion*, **58**, 490 (2002).
- 18) P. J. Kinlen, D. C. Silverman, E. F. Tokas, C. J. Hardiman: USP-5,532,025 (1996).
- 19) M. R. Bagherzadeh, F. Mahdavi, M. Chasemi, H. Shariatpanahi, H. R. Faridi: *Prog. Org. Coat.*, **68**, 321 (2010).
- 20) S. Sathiyarayanan, S. S. Azim, G. Venkatachari: *Prog. Org. Coat.*, **65**, 152 (2009).
- 21) S. Sathiyarayanan, S. S. Azim, G. Venkatachari: *Electrochimica Acta*, **52**, 2068 (2007).
- 22) A. Ahmed A., Ahmed Al-Dulaimi, S. Hashim, Mohammed I. Khan: *Pertanika J. Sci. Technol.*, **19** (2), 329 (2011).
- 23) A. Olad, M. Barati, H. Shirmohammadi: *Prog. Org. Coat.*, **72**, 599 (2011).
- 24) A. Kalendova, D. Visely, J. Stejskal: *Prog. Org. Coat.*, **62**, 105 (2008).
- 25) E. Arnelin, C. Aleman, J. I. Iribarren: *Prog. Org. Coat.*, **65**, 88 (2009).
- 26) E. Arnelin, R. Pla, F. Liesa, X. Ramis, J. I. I. Carlos Aleman: *Corros. Sci.*, **50**, 721 (2008).
- 27) R. Akid, M. Cobara, H. Wang: *Electrochimica Acta*, **56**, 2483 (2011).
- 28) S. Radhakrishnan, N. Sonawane, C. R. Siji: *Prog. Org. Coat.*, **64**, 383 (2009).
- 29) Y. Chen, X. H. Wang, J. Li, J. L. Lu, F. S. Wang: *Corros. Sci.*, **49**, 3052 (2007).
- 30) A. Sakhri, F. X. Perrin, E. Aragon, S. Laouric, A. Bnaboura: *Corros. Sci.*, **52**, 901 (2010).
- 31) A. Sakhri, F. X. Perrin, A. Benaboura, E. Aragon, S. Lamouri: *Prog. Org. Coat.*, **72**, 473 (2011).
- 32) J. M. Gustavsson, P. C. Innis, J. Hei, G. G. Wallace, D. E. Tallman: *Electrochimica Acta*, **54**, 1483 (2009).
- 33) K. Kamaraj, S. Sathiyarayanan, S. Muthkrishnan, C. Venkatachari: *Prog. Org. Coat.*, **64**, 460 (2009).
- 34) J. I. I. Laco, F. C. Villota, F. L. Mestres: *Prog. Org. Coat.*, **52**, 151 (2005).
- 35) A. B. Samui, A. S. Patankar, J. Rangarajan, P. C. Deb: *Prog. Org. Coat.*, **47**, 1 (2003).
- 36) J. E. Pereira da Silva, S. I. Cordoba de Torresi, R. M. Torresi: *Prog. Org. Coat.*, **58**, 31 (2007).
- 37) L. M. Cale, L. G. MacDowell: *Corrosion*, 2003 (March) (NASA YA-C2-T, KSC, FL-32,899)
- 38) K. G. Thomson, B. C. Benicewics: *ACS Sympo. Series*, **843**, 18 (2003).
- 39) T. Viswanathan: USP-5,968,417 (1999), USP-6,972,089 (2001), USP-7,179,404 (2007).
- 40) B. C. Berry, A. U. Shaikh, T. Viswanathan: *ACS Sympo. Series*, **843**, 182 (2003).

Corrosion Protection of Metals by Conductive Polymer Polyaniline

Shigeyoshi MAEDA^{*,†}

^{*}Japan Technical Information Services Corporation (JATIS), 3-1-1 Marunouchi, Chiyoda, Tokyo 104-0021, Japan

[†]Corresponding Author, E-mail: maeda_s226@ybb.ne.jp

(Received April 13, 2012; Accepted May 31, 2012)

Abstract

Conductive polymer polyaniline has been shown to have corrosion protection effect for ferrous and non ferrous metals. Polyaniline has the characteristics of easy synthesis, excellent environmentally stability and low cost. Corrosion protection mechanism of polyaniline on steel is based on the formation of thin protective oxide layer due to electrochemical reaction between the polymer and iron surface. Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET) showed that the polyaniline coating exhibited a “self healing” at coating defects. Polyaniline is used either as primer or as anti-corrosive pigment for conventional coatings such as epoxy, acrylic, etc. NASA has adopted polyaniline containing coating for the corrosion protection of Space Shuttle Launcher at Kennedy Space Center in Florida.

Key-words: Conductive polymer, Polyaniline, Corrosion protection, Anticorrosive pigment, Self healing