

表面剥離型防汚材料に関する研究

環境・機能材料科 高松 宏行
陶磁器科 吉田 英樹

要 約

海洋構造物を付着生物から保護するため、表面が少しずつ剥離して新しい表面が維持されることで汚れにくい機能性塗料について検討した。生分解性高分子であるポリ乳酸およびポリカプロラク톤を結合剤として種々の無機粒子を配合した塗料状の懸濁液を調製し、アルミニウム板に塗装することで砂岩状の塗膜が得られた。得られた塗膜は、アルミニウム板に強固に固着し、塗膜表面を指でこする程度では崩壊しなかったが、爪で強く引っ掻くと表面の粒子が少しずつ崩壊する程度の脆さであることが確認された。

キーワード：海洋構造物、付着生物、防汚、表面剥離、塗料、低環境負荷

1. はじめに

長い海岸線を有する長崎県では、その独自の地理的環境を活かした海洋産業の創出に力を入れている。海洋開発の推進に必要な構造物等は、海水による腐食、波浪による物理的ダメージなど、海洋の過酷な環境下に曝される。特に、フジツボなどの海洋生物の付着は、発電システムの冷却水の循環を妨げたり、船舶やタンカーなどでは波の抵抗により燃費が増大したりと多大な経済損失をもたらす要因となっており、対策が求められてきた。その対策として研究開発され、実用されてきた重要なもののひとつとして防汚塗料がある。これまでに実用された防汚塗料としては、防汚剤が溶け出して海洋生物を忌避するタイプや表面の微構造を制御して汚れの付着を抑制するタイプなど多くの事例があるが、防汚剤の溶出による環境への影響や防汚性能の持続性、コストなど課題が多く、これらを解決できる技術が求められている¹⁾。本研究では、上記課題を解決する技術開発として、表面が少しずつ剥離して新しい表面が維持されることで汚れにくく低環境負荷な機能性塗料に適用できる素材を、県内無機系未利用資源等と環境

にやさしい結合剤を複合させることで新規に創出することを目的とした。

2. 実験方法

著者は、これまでに岩石海岸を観察し、潮間帯の硬く表面が平滑な火成岩では多くの海洋生物が強固に付着しているのに対し、柔らかく表面が崩れやすい砂岩などの堆積岩では小型の藻類の付着は認められるものの大型の海洋生物の付着が少ないことから、堆積岩の表面が波や風に浸食されて徐々に崩落する際に大型の付着物も同時に除去されているのではないかという仮説を立てた。このことに着想を得て、本研究では海洋構造物へのフジツボや大型の海藻などの海洋生物の付着を抑制する、堆積岩に類似した脆さを有する塗料状の素材について検討した。

2.1 防汚材料の原料の選定

堆積岩は、自然環境下における長期間の続成作用により形成されるが、この固化メカニズムを塗料に適用するのは現実的ではない。

そこで、適切な結合剤により無機粒子を緩く結合

させ、塗膜表面の粒子が少しずつ崩壊する程度の脆い材料を設計することを検討した(図1)。

無機粒子として、県内無機系未利用資源であるセルベン、廃石膏、碎石屑、ろう石に加え、窯業原料であるタルクやベントナイトなどの板状粒子を選定した。これらを乳鉢で粉碎後、ふるい分けにより300 μ mアンダーに調製した。

これら無機粒子を接着・固化させるための低環境負荷な結合剤として、生分解性高分子であるポリ乳酸、ポリカプロラク톤を選定した。

2.2 塗料状防汚材料の調製

2.2.1 結合剤の溶解

平均分子量が16万と20万の2種類のポリ乳酸、ポリカプロラク톤をそれぞれ25g秤量し、これら結合剤の重量の3~10倍量の塩化メチレンを入れた密閉容器に加え、室温で24時間静置して溶解させ結合剤溶液を調製した。

2.2.2 結合剤溶液への無機粒子の混合・分散

調製した結合剤溶液に、結合剤重量の2倍量の無機粒子を加え、以下の3通りの方法で混合・分散処理を行うことで塗料状の防汚材料を調製した。

- ① 攪拌棒を用いた手攪拌
- ② 3本ローラーによる処理を3回行う
- ③ 150個の直径10mmのボールを入れた容量400mLのポットミルによる6時間のボールミル処理

2.3 塗料状防汚材料の模擬海洋構造物への塗装

模擬海洋構造物として、サンドブラストで表面処理した70mm×50mm×6mmのアルミニウム板を用いた。

調製した塗料状防汚材料を、以下の3通りの方法によりアルミニウム板上に塗装した。

- ① 水彩用平筆による刷毛塗り
- ② スプレーガンを用い、約6kgf/cm²の排出圧で塗装
- ③ 塗材を内径1.6mmの針を装着したシリンジに入れ、加圧しながらアルミニウム板上に線状に押し出した後、ヘラを用いて平にならず(図2)これらの方法のうち、③については板状粒子が層状に剥離する塗膜を得るための試みである。

2.4 シリンジを用いて塗装した塗膜の配向性評価

塗膜の原料である結合剤と無機粒子および、これ

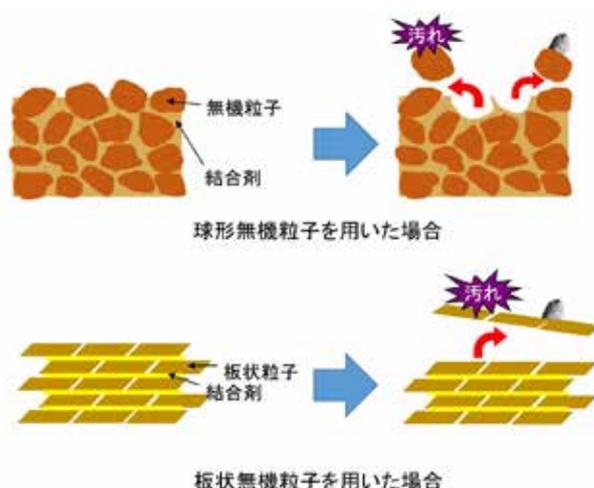


図1 想定する表面剥離型防汚材料の構造と防汚メカニズム

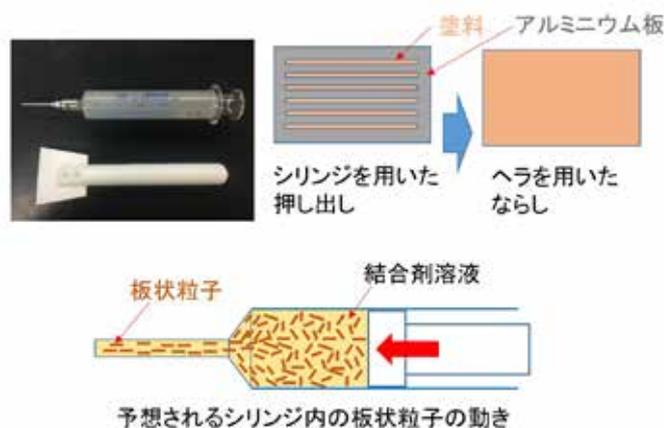


図2 シリンジを用いた板状粒子の配向処理

らから調製された塗料について刷毛塗りした塗膜とシリンジを用いた塗装により得られた塗膜をそれぞれ薄膜X線回折測定を行い、配向の有無について評価した。

3. 結果と考察

3.1 刷毛塗りにより得られた塗膜

結合剤として分子量の異なる2種類のポリ乳酸を結合剤重量の10倍量の塩化メチレンに溶解し、無機粒子としてタルクを添加し、混合・分散方法として攪拌棒による手攪拌をして刷毛塗り塗装をした試料を図3に示す。いずれも無機粒子が凝集した箇所が認められ、平均分子量20万のポリ乳酸を結合剤として用いた場合には、アルミニウム板からの塗膜の剥

離が生じたが、平均分子量 16 万のポリ乳酸ではアルミニウム板への強固な固着が確認された。このことから、以後、ポリ乳酸は平均分子量 16 万のものを結合剤として用いることとした。また、塗料としての粘性が低く、塗装工程での取り扱いに難があったことから、結合剤を溶解させる塩化メチレン量を減らして粘性を高くする必要があることがわかった。

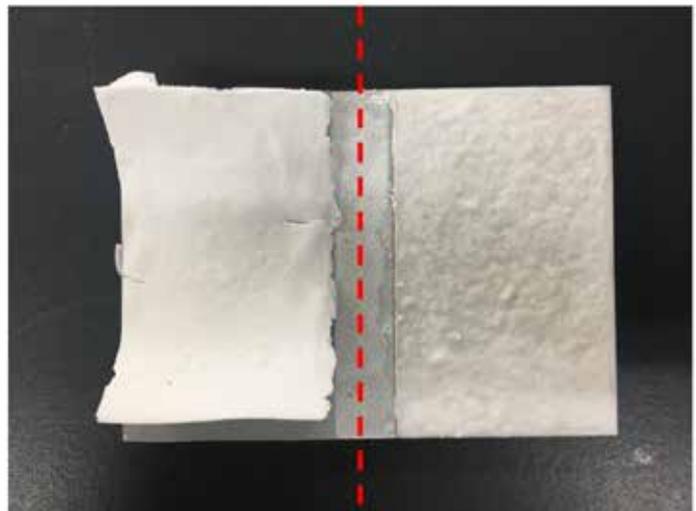
結合剤として平均分子量 16 万のポリ乳酸を結合剤重量の 3 倍量の塩化メチレンに溶解し、無機粒子としてセルベンを添加し、混合・分散方法として 3 本ローラーを用い、刷毛塗り塗装をした試料を図 4 に示す。3 本ローラーによる混合・分散では、結合剤を溶解するための溶媒である塩化メチレンの使用量を結合剤重量の 3 倍量に減量して高粘性の状態にしないと処理が難しく、そのためこの方法により得られた塗料は高粘性に起因した塗装ムラが生じやすい傾向があった。

結合剤としてポリカプロラク톤を結合剤重量の 4 倍量の塩化メチレンに溶解し、無機粒子としてベントナイトを添加し、ボールミルにより混合・分散処理した試料を図 5 に示す。他の混合・分散方法と比較して無機粒子の凝集は低減され、均質な塗膜が得られることが確認された。

刷毛塗り塗装では、共通して気泡の少ない比較的密な砂岩状の塗膜が得られたが、塗膜表面の刷毛塗り跡が凹凸として目立つ傾向があった。また、アルミニウム板に強固に固着し、塗膜表面を指でこする程度では崩壊しなかったが、爪で強く引っ掻くと表面の粒子が少しずつ崩壊する程度の脆さであることが確認された。

3.2 スプレー塗装により得られた塗膜

結合剤としてポリカプロラク톤を結合剤重量の 5 倍量の塩化メチレンに溶解し、無機粒子としてセルベン、廃石膏、砕石屑、ろう石を用い、混合・分散方法としてボールミル処理をしてスプレー塗装した試料を図 6 に示す。いずれも均質な塗膜が得られた。この塗装方法によって得られた塗膜は、土壁のような質感があり、アルミニウム板への塗膜の固着は弱く、指で強く擦ると速やかに剥離したが、塗膜そのものは軽く



平均分子量20万の
ポリ乳酸にタルク添加

平均分子量16万の
ポリ乳酸にタルク添加

図3 ポリ乳酸とタルクの複合塗膜（手攪拌 / 刷毛塗り）

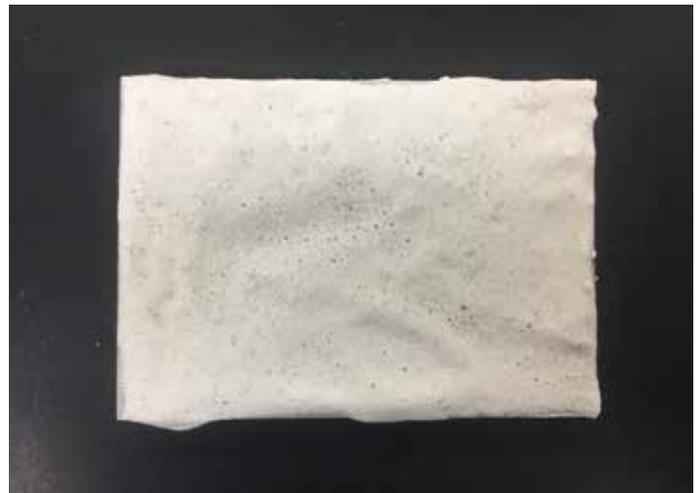


図4 ポリ乳酸とセルベンの複合塗膜（3本ローラー / 刷毛塗り）



図5 ポリカプロラク톤とベントナイトの複合塗膜
（ボールミル / 刷毛塗り）

引っ張った程度では崩壊しない強度を有していた。この塗膜の電子顕微鏡像を図7に示す。微細な繊維状の結合剤に無機粒子が捕捉された組織が確認された。この塗膜は、本研究の防汚塗料の用途には適していないが、その特殊な組織は無機粒子を機能性粉末などに変えることで機能性不織布など他の用途での活用が見込まれる。

3.3 シリンジを用いた板状粒子の配向を試みた塗膜

結合剤としてポリカプロラク톤を結合剤重量の5倍量の塩化メチレンに溶解し、無機粒子としてタルクを用い、混合・分散方法としてボールミル処理をしてシリンジを用いた板状粒子の配向を試みた試料を図8に示す。刷毛塗り塗装と同様、気泡の少ない比較的密な砂岩状の塗膜が得られるが、塗膜表面のヘラでならした跡が残る傾向があった。

次に、塗膜の原料であるポリカプロラク톤とタルクおよびこれらから調製された塗料について刷毛塗りした塗膜とシリンジを用いた塗装により得られた塗膜の薄膜X線回折像を図9に示す。原料のタルクには炭酸マグネシウムが含まれていることが確認された。2通りの塗装方法によって得られた塗膜のタルク由来のピークを比較したが、各ピークの強度比の大きな差異は認められず、配向を示唆する結果は得られなかった。

この方法で得られた塗膜は、刷毛塗りによる塗装と同様、アルミニウム板に強固に固着し、塗膜表面を指でこする程度では崩壊しなかったが、爪で強く引っ掻くと表面の粒子が少しずつ崩壊する程度の脆さであることが確認された。

4. まとめ

表面が少しずつ剥離して新しい表面が維持されることで汚れにくい機能性塗料を開発すべく、脆い堆積岩に類似した構造の素



図6 ポリカプロラク톤と各種無機粒子の複合塗膜 (ボールミル/スプレー塗装)

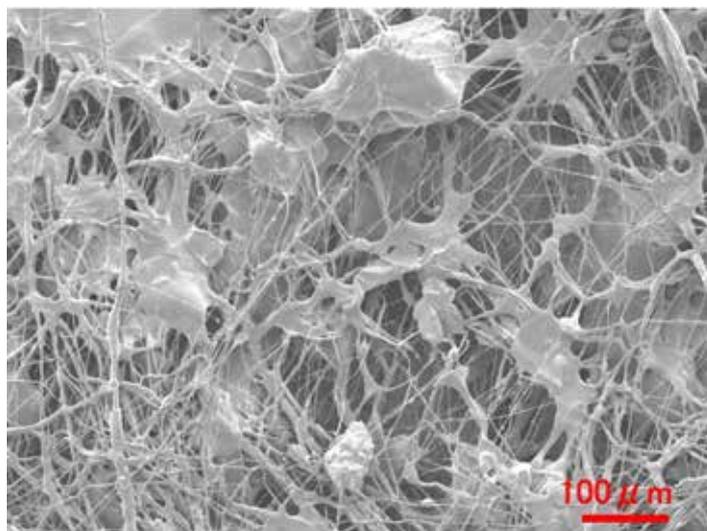


図7 スプレー塗装により得られた塗膜の微細構造



図8 ポリカプロラク톤とタルクの複合塗膜 (ボールミル/配向塗装および刷毛塗り)

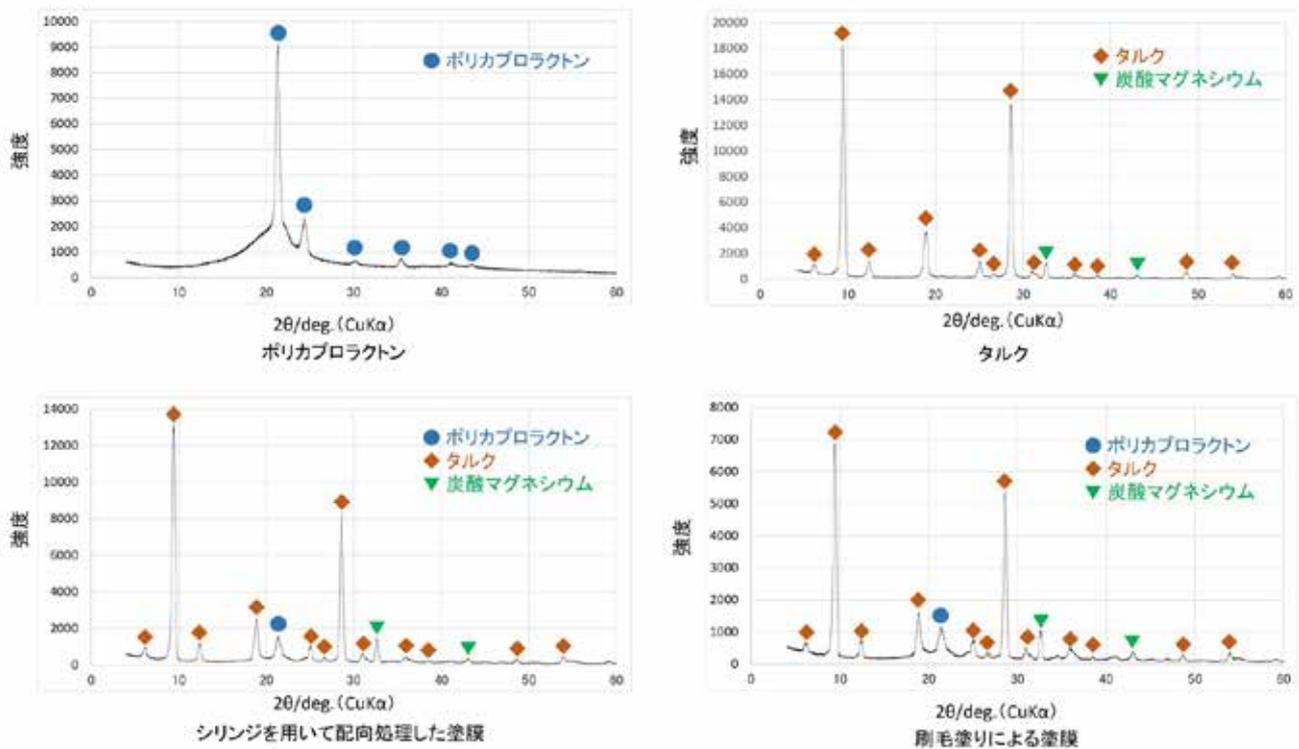


図9 ポリカプロラクトンとタルクの複合塗膜の薄膜 X 線回折による配向評価

材を試作した。生分解性高分子であるポリ乳酸およびポリカプロラクトンを結合剤として種々の無機粒子を配合した塗料状の懸濁液を調製し、アルミニウム板に塗装することで砂岩状の塗膜が得られた。得られた塗膜は、アルミニウム板に強固に固着し、指でこする程度では崩壊しなかったが、爪で強く引っ掻くと表面が少しずつ崩壊する程度の脆さであることが確認された。今後は、試作した素材の改良を行いながら、塗膜の機械特性や水中における経時的な表面の崩壊特性について検討する。

文献

- 1) 舩岡茂, 生物付着と防汚, 塗料の研究, No.152, p47-51 (2010).