

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

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。得られた塗膜について、人工海水中での経時的な表面剥離性評価を実施したところ、塗膜表面が1日に数マイクロメートルずつ剥離することが確認された。また、長期間人工海水にさらされたアルミニウム板について、塗装しなかった箇所は腐食が確認されたが、塗装した箇所は塗膜に保護されて腐食が低減され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、環境負荷が小さく、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、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た機能性塗料に適用できる表面剥離型防汚材料を新規に創出することを目的とした²⁾。

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、堆積岩が波や風に浸食され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、粒子を300 μ m以下に調製した。

また、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2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

2.4 塗膜の表面剥離性評価

結合剤としてポリカプロラク톤を用い、ポリカプロラク톤重量に対してセルベンおよびタルクを

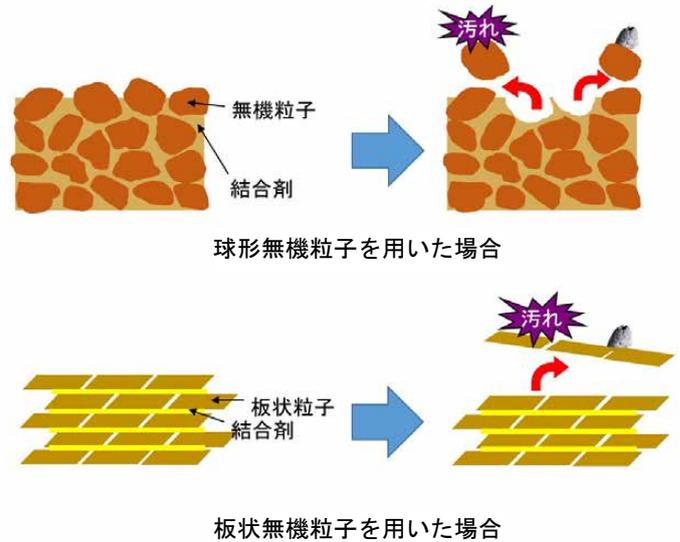


図1 想定する表面剥離型防汚材料の構造と防汚メカニズム

1~4倍量配合して塗料状の防汚材料を調製し、刷毛塗りによりアルミニウム板上に塗装したものを表面剥離性評価用の試料とした。試料は、図2(a)に示すアルミニウムで調製した表面剥離性評価用治具に固定(図2(b))した後、羽攪拌装置に取り付け、比重1.02に調製した人工海水に浸漬し、回転速度120rpmで24時間、約2か月の間連続して回転させた(図2(c))。試料を定期的に引き上げ、図2(d)に示すように各試料にあらかじめ印をつけておいた5点の厚さをマイクロメータで測定し、平均値をその時点での試料の厚さとし、この厚さの減少量を塗膜の剥離量と仮定することで剥離性を評価した。

2.5 塗膜による被塗装物の腐食抑制評価

表面剥離性の評価に用いた試料において、塗料を塗布した箇所と、塗料を塗布しなかった箇所を比較して、人工海水に対する被塗装物の腐食低減効果を目視で観察した。

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

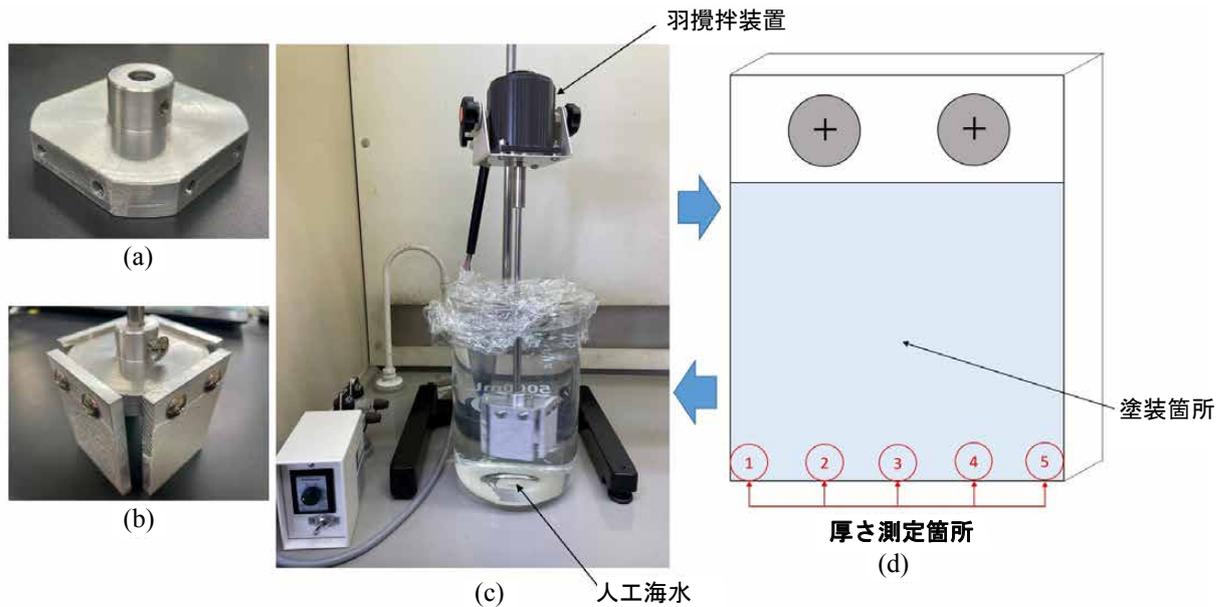


図2 開発塗料を塗装した試料の表面剥離性評価

- (a) 表面剥離性評価用治具、(b) 治具に試料を取り付けた状態、
- (c) 人工海水中での表面剥離性評価の様子、(d) 表面剥離性試験における試料厚さ測定箇所

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

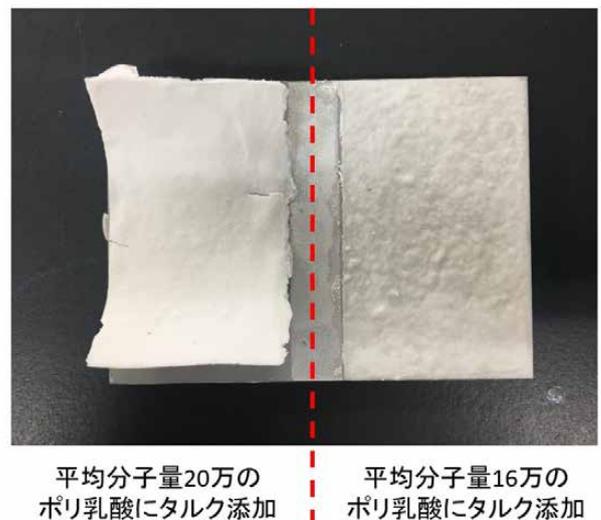


図3 ポリ乳酸とタルクの複合塗膜 (手攪拌 / 刷毛塗り)

処理した試料を図5に示す。手攪拌、3本ローラーで混合・分散処理した塗料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表面の粒子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。

また、結合剤としては、ポリ乳酸よりポリカプロラク톤を用いた方が得られた塗料の塗工性がよく、アルミニウム板への塗膜の固着も強い傾向が確認されたため、以後、結合剤はポリカプロラク톤を用いることとした。

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、無機粒子としてそれぞれセルベン、廃石膏、碎石屑、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。各試料はいずれも均質な塗膜を形成していた。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、指で強くこすると速やかにアルミニウム板から剥離したが、塗膜そのものは軽く引っ張った程度では崩壊しない柔軟性と強度を有していた。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さないが、無機粒子を機能性粉末などに変えることでその特殊な組織は機能性不織布など他の用途での活用が見込まれる。

3.3 塗膜の表面剥離性

調製した表面剥離性評価用の試料を図8(ポリカ

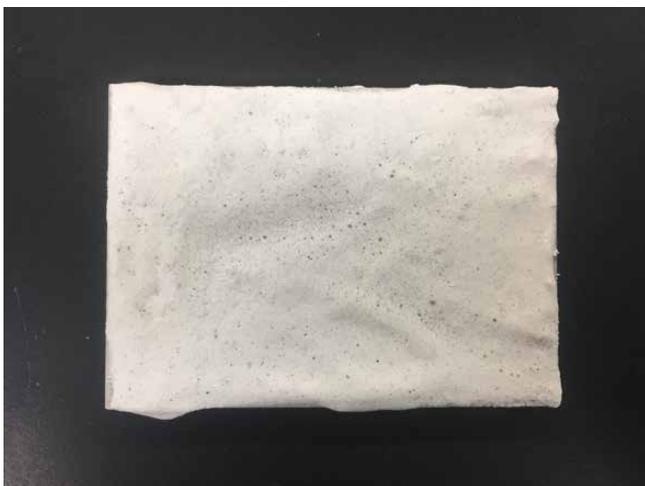


図4 ポリ乳酸とセルベンの複合塗膜
(3本ローラー/刷毛塗り)



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)



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)

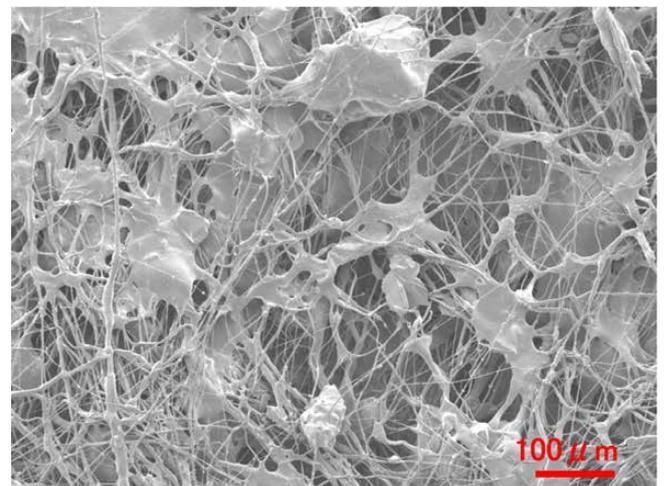


図7 スプレー塗装により得られた塗膜の微細構造

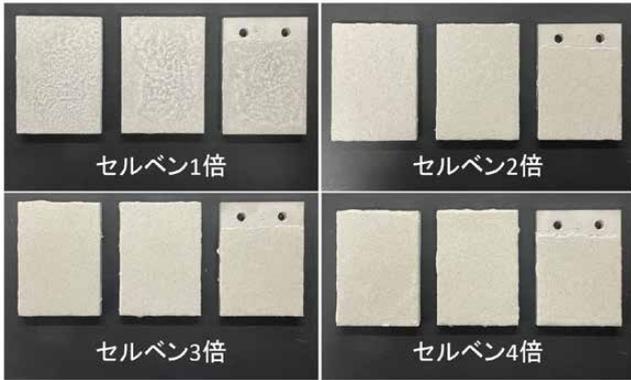


図8 ポリカプロラクトンにセルベンを配合した塗料による表面剥離性評価用試料

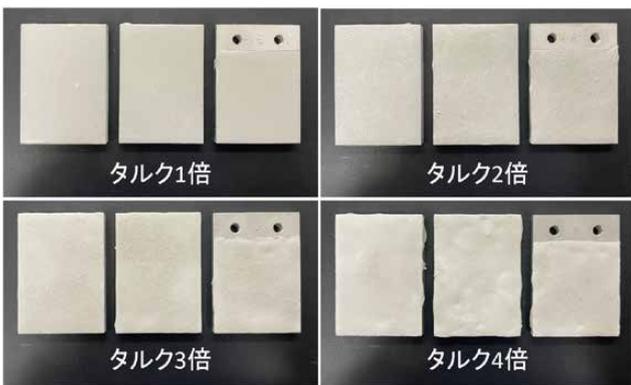


図9 ポリカプロラクトンにタルクを配合した塗料による表面剥離性評価用試料

プロラクトンにセルベンを配合した塗料を使用) および図9(ポリカプロラクトンにタルクを配合した塗料を使用)に示す。いずれの試料もアルミニウム板への塗膜の強固な固着が確認された。

ポリカプロラクトンにセルベンを配合した塗料の表面剥離性評価の結果を図10に示す。各グラフは、塗料を塗布した試料の人工海水中での経時的な厚さの変化を示している。評価開始約1週間後から、塗膜の減少量が安定する傾向が確認された。厚さの減少量が安定した期間の経時的な厚さの変化を直線近似し、その傾きを1日当たりの塗膜の減少量、すなわち剥離量と仮定すると、図10に示すように、ポリカプロラクトン重量に対してセルベンを等倍量配合した試料は0.9 $\mu\text{m}/\text{日}$ 、2倍量配合した試料は1.2 $\mu\text{m}/\text{日}$ 、3倍量配合した試料は1.8 $\mu\text{m}/\text{日}$ 、4倍量配合した試料は2.6 $\mu\text{m}/\text{日}$ の剥離性を示した。すなわち、ポリカプロラクトンにセルベンを配合した塗膜は、1日当たり0.9 μm 以上の剥離量を示した。また、セルベンの配合量の増加(結合剤の減少)に伴い、1日当たりの剥離量が増加する傾向が見られた。

ポリカプロラクトンにタルクを配合した塗料の表面剥離性評価の結果を図11に示す。評価開始約3週間後から、塗膜の減少量が安定する傾向が確認され

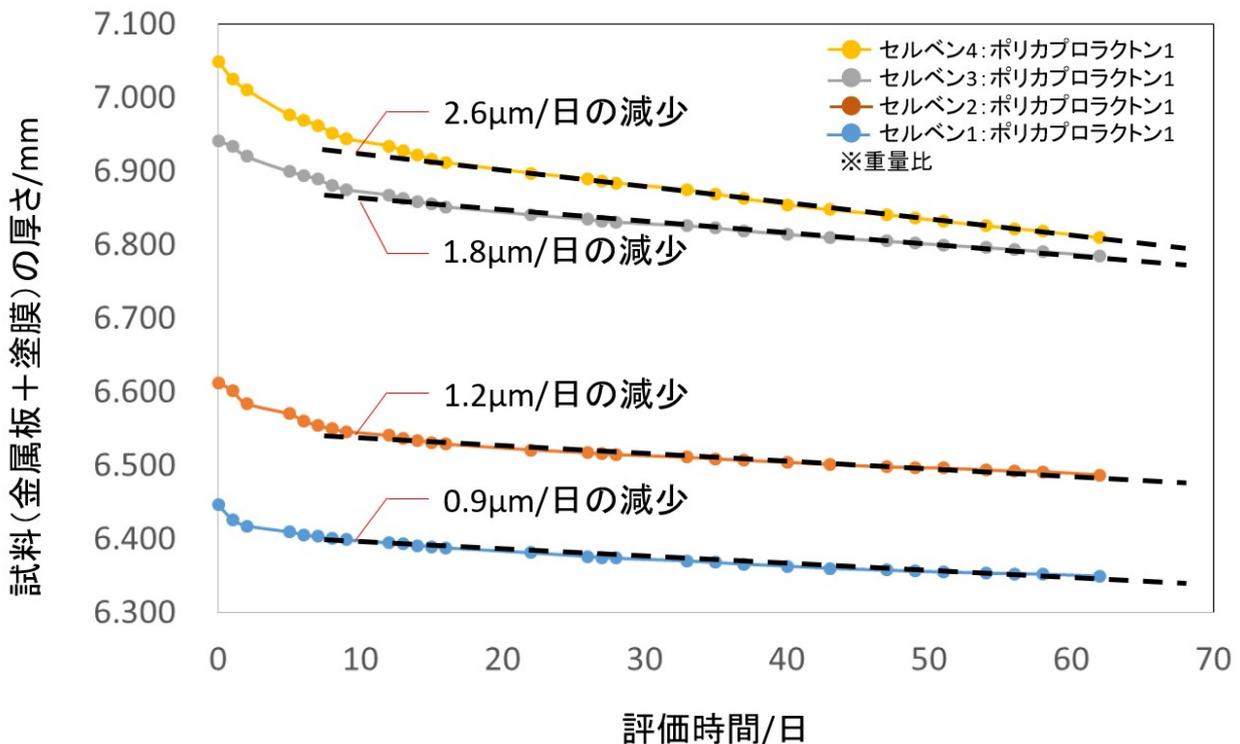


図10 ポリカプロラクトンにセルベンを配合した塗料の表面剥離性評価結果

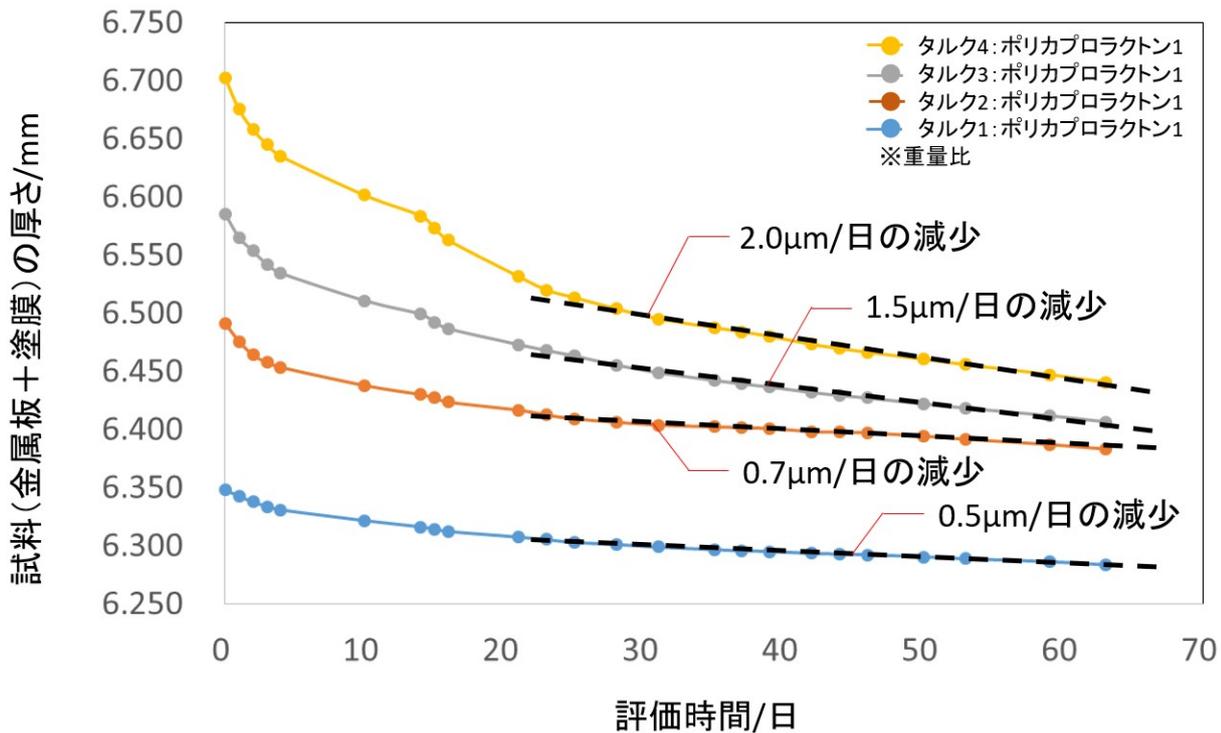


図 11 ポリカプロラクトンにタルクを配合した塗料の表面剥離性評価結果

た。厚さの減少量が安定した期間の経時的な厚さの変化を直線近似し、その傾きを1日当たりの塗膜の減少量、すなわち剥離量と仮定すると、図 11 に示すように、ポリカプロラクトン重量に対してセルベンを等重量配合した試料は $0.5\mu\text{m}/\text{日}$ 、2 倍量配合した試料は $0.7\mu\text{m}/\text{日}$ 、3 倍量配合した試料は $1.5\mu\text{m}/\text{日}$ 、4 倍量配合した試料は $2.0\mu\text{m}/\text{日}$ の剥離性を示した。すなわち、ポリカプロラクトンにタルクを配合した塗膜は、1 日当たり $0.5\mu\text{m}$ 以上の剥離量を示した。また、タルクの配合量の増加(結合剤の減少)に伴い、1 日当たりの剥離量が増加する傾向が見られた。

これらの結果から、ポリカプロラクトンに対する無機粒子の配合量を変化させることで、塗膜の剥離量をその塗料が使用される目的に応じて制御し得ることが示唆された。

また、いずれの試料においても人工海水接触後の初期段階では指数関数的な塗膜の減少が確認された。これは、塗工の際の刷毛塗りの跡の凹凸や溶媒が揮発することによって、塗膜表面に生じた低密度な箇所などの不均一な塗膜層が選択的に剥離したためと考えられ、一定期間後に不均一な塗膜層が全て剥離した後は均一な塗膜層が残り、安定した剥離挙動を示すものと推察される。

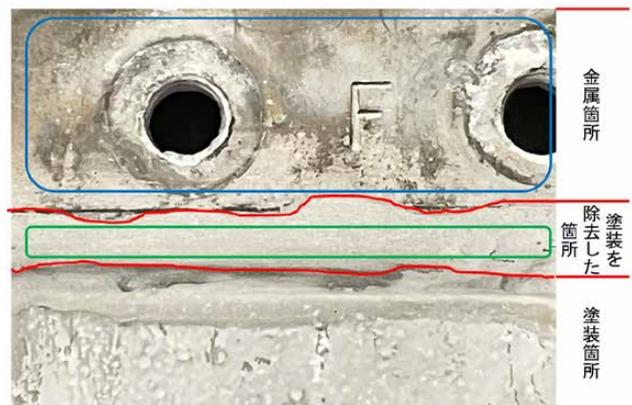


図 12 ポリカプロラクトンにタルクを 2 倍量配合した塗料をアルミニウム板に塗装した試料の表面剥離性評価後の写真

3.4 塗膜による被塗装物の腐食抑制効果

ポリカプロラクトンにタルクを 2 倍量配合した塗料をアルミニウム板に塗装した試料の表面剥離性評価後の写真を図 12 に示す。塗装をしなかったアルミニウム板表面が露出した箇所(写真上部青色枠内)では、人工海水の影響でアルミニウムの全面的な腐食が観察された。一方、腐食の有無を確認するために、表面剥離性の試験後に塗膜で覆われていた箇所

の一部の塗膜を除去した箇所（写真中部緑色枠内）では、アルミニウム板の腐食が低減されたきれいな表面が観察された。このことから、開発した塗料は、被塗装物に塗布して塗膜を形成することで、被塗装物の腐食を低減させる効果も有してい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新規な塗料の開発を目的に、生分解性高分子を結合剤として種々の無機粒子を配合した塗料を試作し、試作塗料を塗布した試料について表面剥離評価を実施して以下の知見を得た。

- (1) 結合剤としてポリカプロラク톤を、無機粒子としてセルペンおよびタルクを複合させた塗料状の液体をアルミニウム板に塗布したところ、アルミニウム板に強固に固着する緻密な塗膜が得られた。
- (2) 人工海水中での経時的な表面剥離性評価では、塗膜表面が1日に数 μm ずつ剥離することが確認され、結合剤と無機粒子の配合割合で剥離量のある程度制御できることが示唆された。
- (3) 長期間人工海水にさらされたアルミニウム板について、塗装しなかったアルミニウム板が露出した箇所は腐食が確認されたが、塗装した箇所は塗膜に保護されて腐食が低減されることが確認された。

以上より、表面が少しずつ剥離し、なおかつ被塗装物を腐食から保護する新規塗料についての要素技術が整備された。

文 献

- 1) 舛岡茂, 生物付着と防汚, 塗料の研究, No.152, p47-51 (2010).
- 2) 高松宏行, 吉田英樹, 表面剥離型防汚材料に関する研究, 長崎県窯業技術センター研究報告, No. 67, p3-7 (2020).