

新規無毒生物汚損防止塗料の開発

Development of New Type Non toxic and Non pollutive
Foul release paint



関西ペイント販売株式会社
建設塗料本部
開発技術部
加納 央
Nakaba
Kanou



関西ペイント販売株式会社
建設塗料本部
防食塗料技術部
堀 誠
Makoto
Hori

1. はじめに

海洋汚染が社会問題化されている現状では、塗料に対しても「海に優しい塗料」の開発が要求されている。海洋汚染の代表は防汚塗料であり、その使用用途は広く、船舶船底部、海洋プラント、発電所における冷却水取水路、循環水管、復水器、熱交換器、除貝装置、魚網などに及んでいる。図1に発電所における塗装箇所例を示す。

従来の防汚塗料は、重金属、薬剤などを含有させ、それらを海水中に溶出させて防汚性能を得ているために、環境によっては海洋汚染につながるケースが考えられ、環境規制として、船舶船底部について、国際海事機関による2003年の有機錫含有防汚塗料の塗装禁止、2008年の有機錫含有防汚塗料の使用禁止など、防汚塗料の分野においても着実に有害物の削減が進行している。

こうした環境問題を配慮して、防汚剤の溶出に頼らず塗膜の表面特性や物理的性質で生物の付着を防止しようとする試みが古くからなされており、シリコンゴムをベースとしたシリコン型防汚

塗料が発電所の導水管や循環水管等で1980年代後半から実用化されてきている。

近年、発電所の導水管、循環水管の定期点検期間の短縮、インターバルの延長により、本塗料の耐用年数の延長の要求が高まっている。

本報では、非固定相の長期持続性とファウルリリース性の向上を兼ね備えた、無毒で長期防汚性の塗料を紹介する。

2. 現 状

シリコン型防汚塗料は2.1に示す複数の防汚機構が重なって性能を発揮する。

さらに、長期間において性能を発揮させるにはそれぞれの防汚機構の経時変化が少ないことが必要とされるが、明確な解析がなされていなかった。

本章では、市販品(3社)について海水浸漬後の経時変化を追跡し、防汚性をより長期に持続させる為の補強点を明確にした。

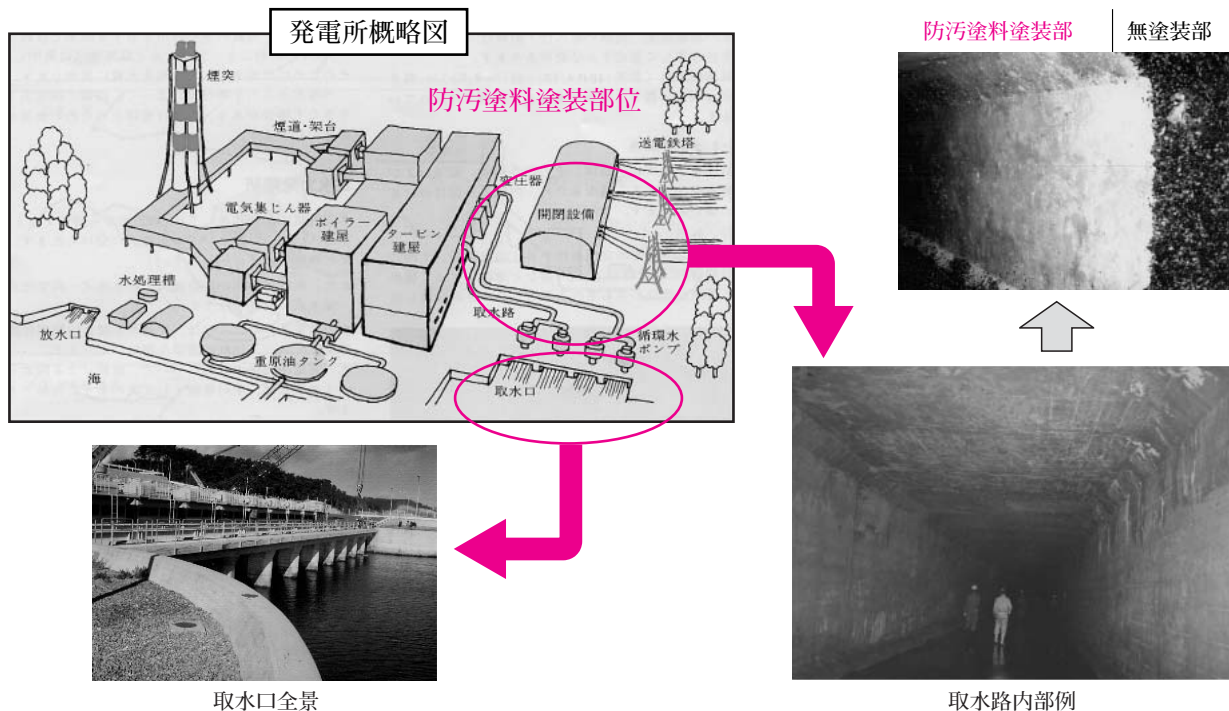


図1 発電所における防汚塗料の塗装箇所

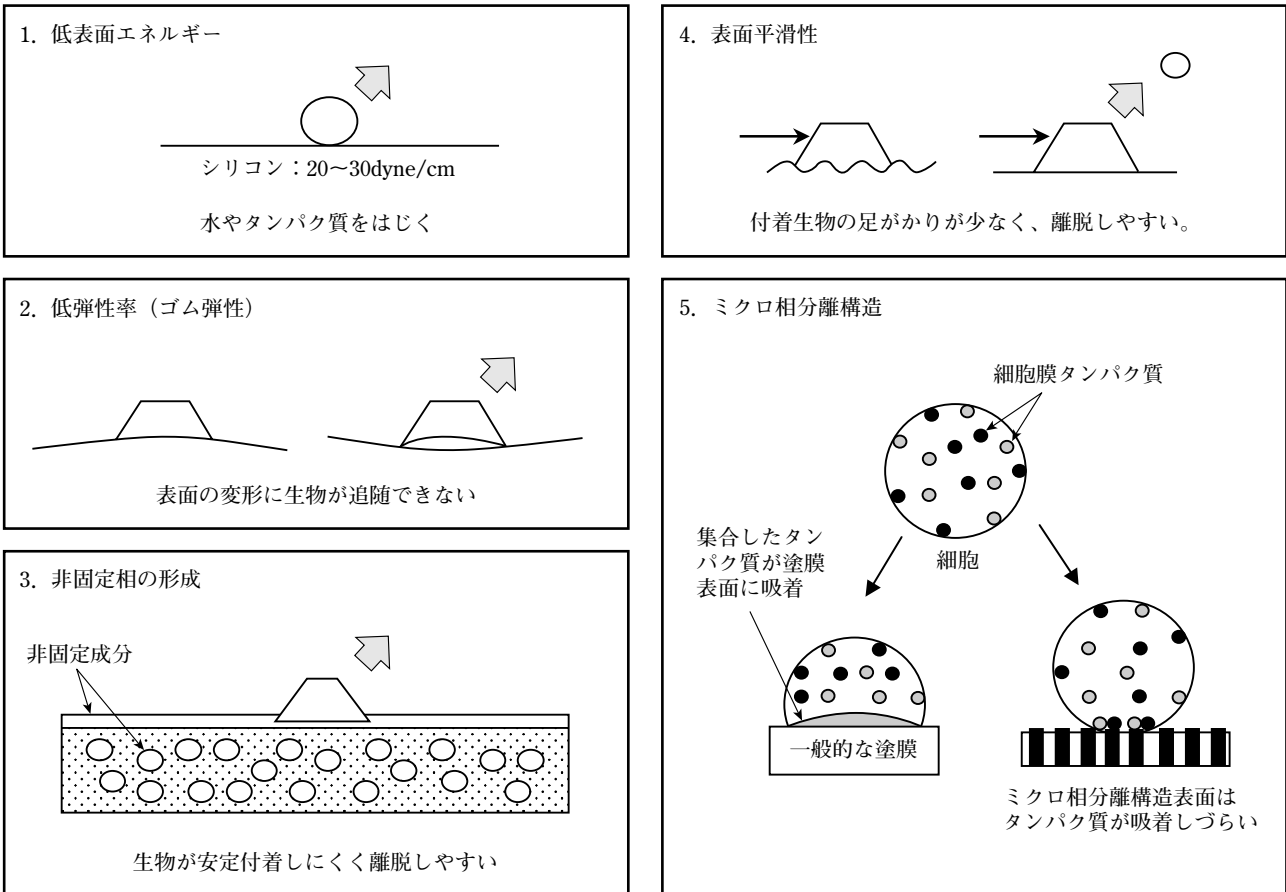


図2 シリコン型防汚塗料防汚機構

2.1 シリコン防汚塗料の防汚機構

シリコン型防汚塗料（基本組成：室温硬化シリコンゴム＋架橋剤＋充填剤等）の防汚機構は未だ定説は無いものの、概ね以下のように説明されている。その概念を図2に示す。

a) 低表面エネルギー

低表面エネルギーの表面は付着生物が分泌する接着成分を付着しにくい。

b) 低弾性、ゴム弾性

弾性体であるため、塗膜の変形によって硬い接着タンパクで付着している生物を脱落しやすい。

c) 非固定相の形成

表面調整剤と呼ばれる液状物質が表面で膜を形成し（これを非固定相と呼ぶ）付着しにくく脱離しやすい塗膜表面を形成させ生物の付着を阻害し、付着しても脱離しやすい性質を付与している。

d) 表面平滑性

付着の足がかりとなる凹凸が少ない。

e) ミクロ相分離構造

ミクロ相分離構造を有する表面は生物たんぱく質の吸着が少ないことが実験で確認されており、それにより生物皮膜の形成や付着表面積を減らすことができる。

このように、シリコン型防汚塗料が有害な薬剤を使用せずに高い防汚性能を発揮するのは、複数の防汚機構によるとされている。

2.2 市販品の評価

各機能について市販品（3社）の海水浸漬での経時変化を追跡したところ以下のことが確認された。尚、e)ミクロ相分離構造については明確な知見が得られなかった。

a) 表面エネルギー … 表面エネルギーに由来する、大気中の水接触角の測定結果を代用した。その結果を図3に示すように市販品いずれも差は無く、経時変化も無かった。

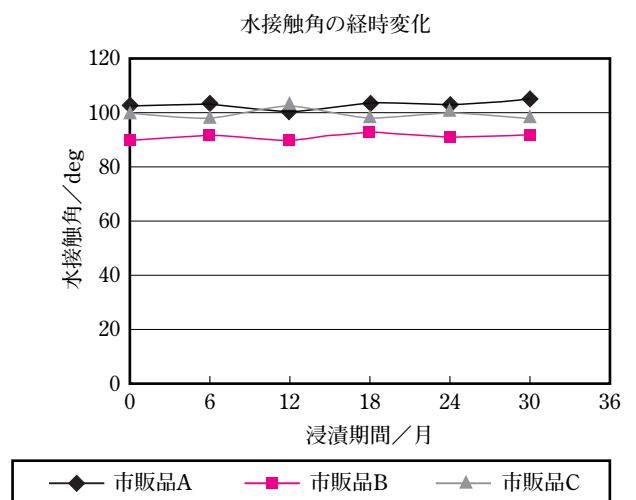


図3 表面エネルギーの経時変化

新技術

b) ゴム弾性 … オートグラフにより弾性率を測定したが、図4に示すようにいずれの市販品も差は無く、経時変化も無かった。

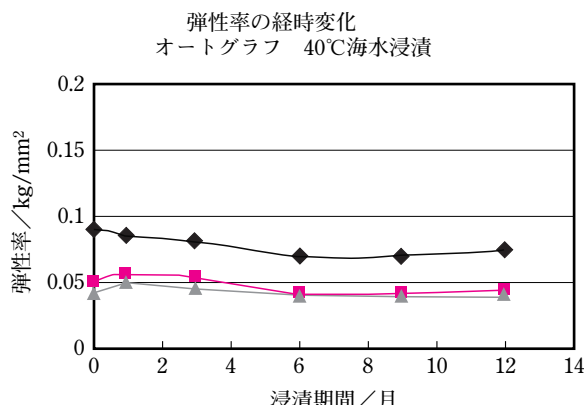


図4 弾性率の経時変化

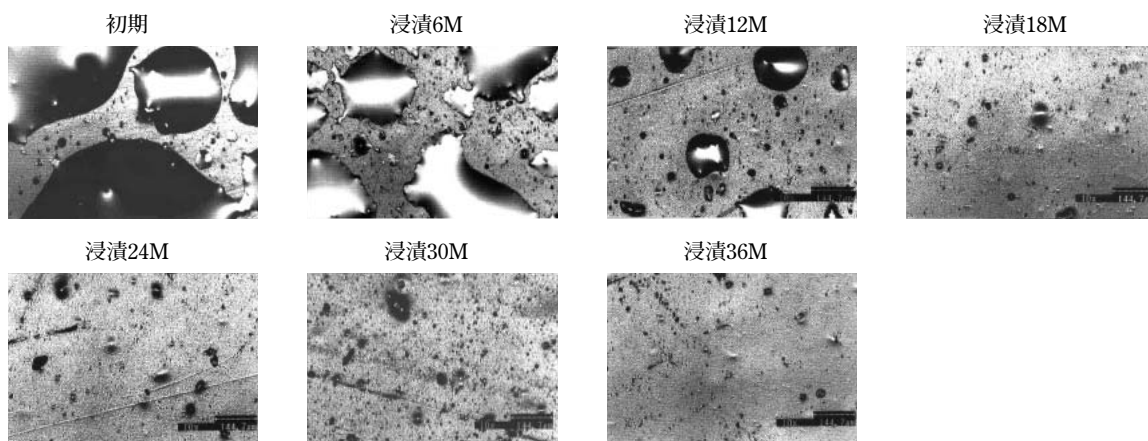
c) 非固定相 … 塗膜表面の観察をレーザー顕微鏡で行った結果を図5に示す。市販品いずれも浸漬経時で非固定成分を形成する油滴が減少し18ヶ月で殆ど観察されなくなった。すなわち、経時で非固定成分が水流等の物理的な力により減少し防汚性が低下したと考えられる。

d) 表面平滑性 … 初期の塗膜は平滑であるが、浸海中に塗膜表面に傷がついて(耐ダメージ性)凹凸が増加し、防汚性が低下する場合がある。

塗膜表面の傷の発生面積率を評価したところ、図6のように、市販品いずれも浸漬12ヶ月で殆ど無かったのに対し、24ヶ月、36ヶ月で急激に傷が増加した。傷は付着生物の離脱等により発生したと考えられる。

3. 開発品の機能とコンセプト

2章で、経時劣化の認められた点について改良を加えた。特に、物性、非固定相形成成分のコントロールにより、防汚持続性は大幅に向上した。



浸漬後のレーザー顕微鏡による表面観察例

図5 非固定相の経時変化

塗膜表面のキズ面積率の経時変化

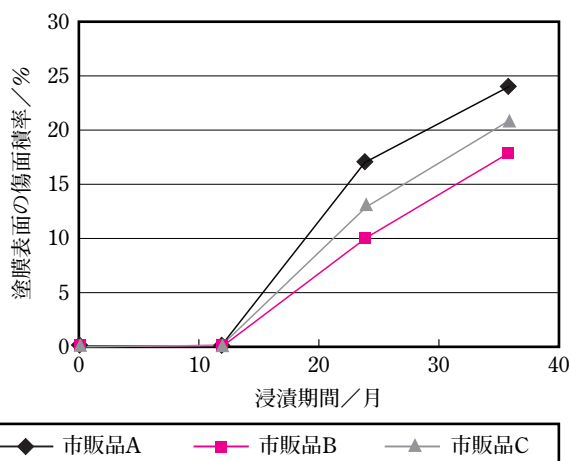


図6 表面平滑性

3.1 長期防汚性向上の為の考え方

市販品の解析及び長期防汚性を有する塗料に必要な性能について図7にまとめた。

市販品は長期浸漬では非固定相の消失や、塗膜に傷が付くことによる表面平滑性の低下により防汚性が低下していくと考えられる。

防汚機構	市販品経時変化	長期防汚性向上イメージ	備考
表面エネルギー	→	→	
弾性	→	↑ ↑ ↑	(1) 塗膜をやわらかくする →ファウルリリース性向上
表面平滑性	↘	→	(2) 塗膜を強靱にする →塗膜に傷が付きにくくなる
非固定相	↘	→	(3) 非固定層を長持ちさせる

図7 市販品の解析結果と長期防汚性向上イメージ

長期間で防汚性を発揮させるには

- ① 非固定相形成期間の長期化
- ② 塗膜表面に傷がつきにくくすることによる防汚性向上
- ③ ファウルリリース性 (生物が塗膜に付着しても容易に自重で離脱する機能) の向上

防汚性維持期間の模式図を図8に示す。市販品は初期～2年程度は非固定相により生物付着を阻止するが、その後は塗膜のファウルリリース性で防汚性を3～4年維持させる設計となっている。

長期防汚性向上品は非固定相の持続が長く、かつ、ファウルリリース性も向上させているため、より長期の防汚持続性が期待される。

	防汚性 発揮因子	防汚性発現要因とその維持期間				
		1年	2年	3年	4年	5年
市販品	非固定層 塗膜物性 (ファウルリリース性)	→				
長期 防汚性 向上品	非固定層 塗膜物性 (ファウルリリース性)	→				

図8 防汚性維持期間模式図

3.2 塗膜物性と防汚性

3.2.1 ベースポリマーの架橋間分子量と表面平滑性

図9に、ベースポリマーの架橋間分子量と破断エネルギーの関係を示す。架橋間分子量が大きくなるほど塗膜の破断エネルギーが増加する。また、図10にベースポリマーの架橋間分子量と耐ダメージ性の関係を示す。塗膜の耐ダメージ性は碎石を空気圧で吹き付ける方法で評価した。架橋間分子量が大きくなるとともに耐ダメージ性が向上することが確認された。

従って、架橋間分子量を大きくすることにより塗膜の耐傷付き性が向上し、浸海による傷発生率も大幅に低減された。図11に長期防汚性向上品の表面平滑性向上効果を示す。

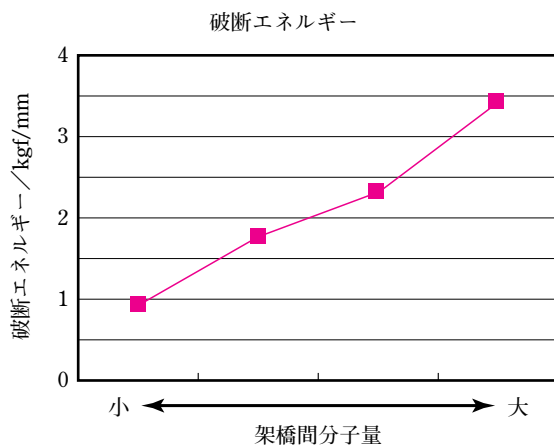


図9 塗膜の架橋間分子量と破断エネルギー

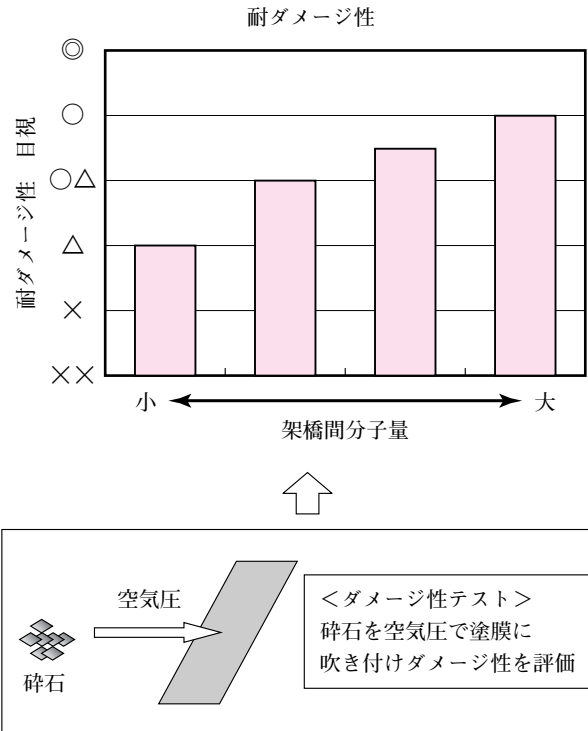


図10 塗膜の架橋間分子量と耐ダメージ性

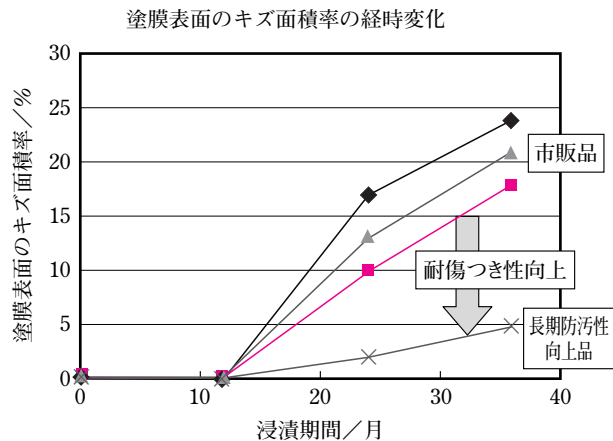


図11 長期防汚性向上品の表面平滑性

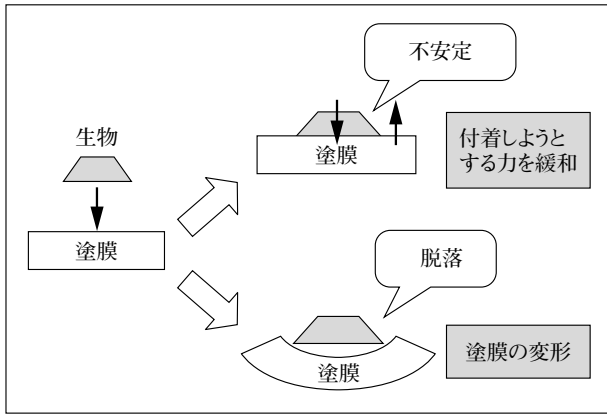
3.2.2 塗膜の柔軟化とファウルリリース性

図12の模式図に示すように、塗膜の柔軟性が高いと、生物が付着しようとする力を緩和し、塗膜の変形により付着生物の接着タンパクが追従せず生物が脱落しやすくなり、防汚性、ファウルリリース性が向上することが期待される。

塗膜の柔軟化と防汚性、ファウルリリース性の結果を図13に示す。防汚性は静岡県清水市の弊社浸海試験場2年浸漬での汚損状況写真、ファウルリリース性はフォースゲージによるフジツボ付着力の評価とロータリー磨耗試験装置にて水流を与えたときの付着生物の剥離のし易さを評価した。付着力及び剥離評価の試験装置を図14、15に示す。

塗膜が柔軟なほど生物付着が少なく、また、フジツボの付着力が小さく、離脱しやすいことがわかる。

新技術



○塗膜がやわらかいと...
生物が付着しようとする力を緩和し、塗膜の変形に付着生物の接着タンパクが追随せず生物が脱落しやすくなる

図12 塗膜の柔軟化による効果模式図

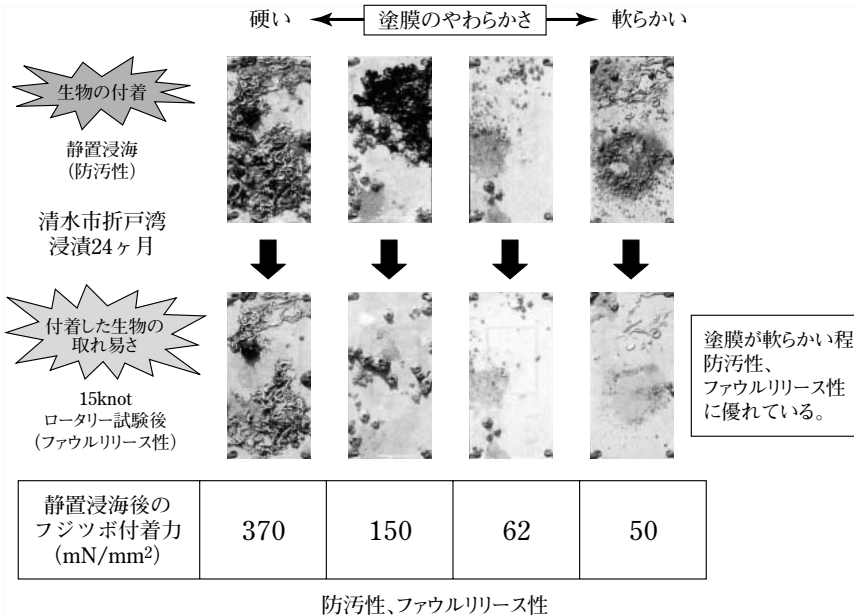


図13 塗膜の柔軟化の効果

3.3 非固定成分の長期安定化

非固定成分として用いているシリコンポリマーは初期のしみ出しは多いが水中では徐々にしみ出しが減少していくことが2.2.c)で確認された。そこで、シリコンポリマーを変性することで水中環境にて積極的に界面に配向させる手法を取り入れた。長期間安定な非固定相の形成が期待され、防汚性の長期持続性が期待される。

3.4 性能

3.4.1 防汚性 (国内静置浸海試験)

静岡県清水市にて26ヶ月浸海後の汚損状態を図16に示す。明らかに長期防汚性向上の開発品は高い防汚性を示す。

3.4.2 防汚性

温暖で汚損環境の厳しいシンガポール筏にて防汚性を評価した結果を図17に示す。

市販品は浸海16ヶ月でフジツボが強固に付着しているが、長期防汚性向上品はフジツボの付着が無く、高い防汚性を示す。

4. おわりに

シリコン形防汚塗料の防汚機構の経時変化を解析し、性能をより長期間持続させるための補強点を明確にした。

開発品は市販品と比べて、非固定相の長期持続化、塗膜の柔軟化によりファウルリリース性が向上しており、長期の防汚性が大幅に向上している。

また、開発と同時に塗装工程を簡略化するため専用下塗り、中塗りの省工程化を実施し、塗装回数の低減化を図っており、発電所の稼働効率の向上に貢献していくものとする。

参考文献

- 1) 安場直樹、「船底防汚塗料と環境への影響性」
塗装技術 No.7 48-51 (1999)

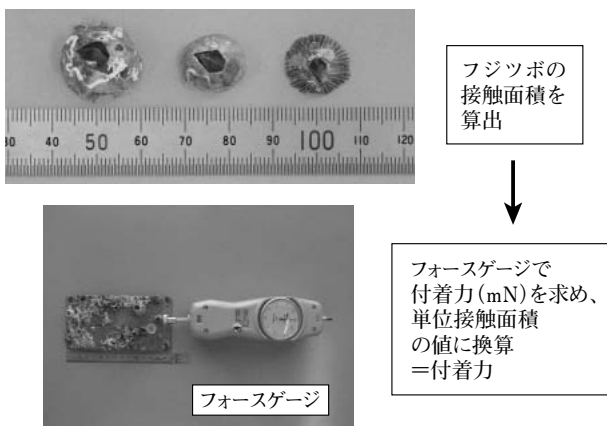
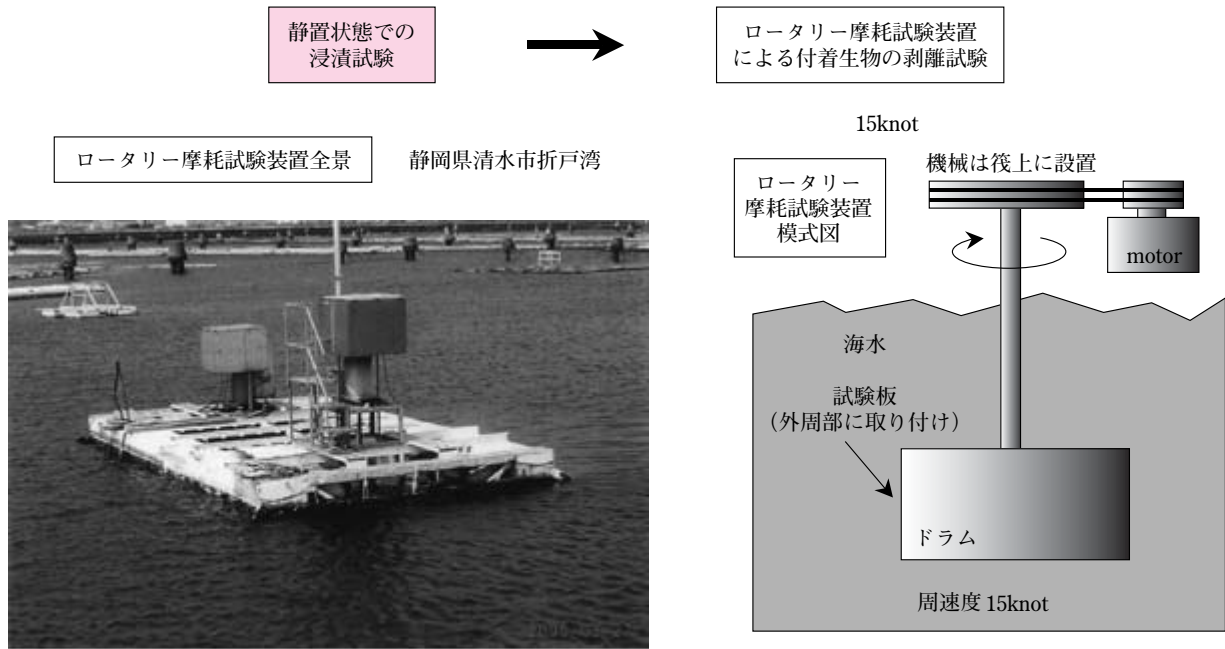


図14 塗膜の柔軟化の効果
フォースゲージによるフジツボ付着力評価



新技術

図15 塗膜の柔軟化の効果
ロータリー摩耗試験装置による付着生物の剥離試験

品名	市販品 A	市販品 B	長期防汚性 向上品
浸海試験 結果写真 平成11年7月 ～ 平成13年9月 (26ヶ月, 3夏) 膜厚:150 μ m			

図16 防汚性試験結果(1)
国内静置浸海試験

	汚損状況	フジツボ 付着個数	フジツボ 付着力 (mN/mm ²)	付着試験後 の塗膜状態
長期防汚性 向上品		◎	—	—
市販品A		13ヶ	700	ハガレ
市販品B		8ヶ	462	キズ
市販品C		5ヶ	168	キズ

図17 防汚性試験結果(2)
シンガポール浸海試験