

環境対応型の防汚船底塗料の開発

村上 知弘* 田窪 佑乃介** 安永 真** 吉田 康二***

Development of Environmentally-friendly Fouling Prevention Paints for Bottom of a Ship

Tomohiro MURAKAMI*, Yunosuke TAKUBO**, Makoto YASUNAGA**
and Koji YOSHIDA***

Abstract

Environmentally-friendly Fouling Prevention Paints for Bottom of a Ship was developed by using the polymer gels. Because past organic solvent system paints contain volatile organic compound (VOC), it is undesirable in the environment. Therefore, the performance of the water-soluble paint of the in existence has not reached an organic solvent system paints yet though the development of the water-soluble paint that doesn't contain VOC is sped up. In this study, the performance of the gel layer was made in paintwork and the function to fouling paints was evaluated.

1. はじめに

塗料及び塗装の目的は一番に被塗物の保護である。しかしこれまでの塗料は、被塗物の保護に重点を置きすぎたことによって、環境破壊や健康阻害を起こしてきた。従来の防汚塗料は有機溶剤が使用されており、塗料中の有機溶剤は揮発性有機化合物 (VOC) を含んでいる。この VOC は、常温でガス状物質として大気中に放出され、対流圏において NOx と共存下で紫外線の作用を受けてオゾン濃度の増加や大気酸性化を引き起こすと言われている。世界的に環境保護が叫ばれている中、VOC 削減は早急の課題となっている。

このため最近では、有機溶剤に代わる塗料として水溶性溶剤塗料が使用されるようになってきた^[1]。しかしながら水溶性塗料は、まだ有機溶剤ほどの機能を持ち合わせていないのが現状である。

そこで、本研究では高分子ゲルを利用して、塗膜をゲル化することによって、水溶性塗料よりも水に近い状態を作り出すことにより、より高い防汚機能をもつ塗料の開発を目的とした。

本研究で使用するゲルは、水溶性高分子ゲルとして広く知られているポリ N-イソプロピルアクリルアミド (PNIPA) ゲルを使用する。

図 1 に示すように塗料表面をゲル層にすることで塗料と外部との間にもうひとつ膜ゲル層が出来上がる。つまり、ゲル層が水を十分含んでいるため、汚れが浮きあがるローリングアップ機構により除去できるようになる^[2]。このシステムを模式的に示したものを図 2 に示す。

また高分子ゲルはフジツボや藻類などを付着させない効果があるという報告がある^[3]。このため、同塗料を船底で使用することによって、フジツボや藻類などが船底表面に付着するファウリング防止に効果が期待される。同時にこのゲル層の存在は、イルカなど海洋生物と同じ効果で船体抵抗の減少につながり、船舶の燃費効率を向上させる効果も期待される。また耐食性においても現在の使用されている塗料の多くに VOC が含まれているため水溶性塗料が望ましいと言われている^[4]。特に船舶での海水バラストタンク (BWT) などでは現在タールエポキシ樹脂を用いた塗料が多いが、LNG (液化天然ガス) 船などでは、BWT が非常に広い面積となっているため、環境悪化や健康被害も大きい。バラスト水は世界中の海水を各地に運ぶため、海洋の環境破壊が問題視されてい

* 商船学科
** 商船学科 5 年
*** 海上輸送システム工学専攻

環境適応型の防汚船底塗料の開発 (村上・田窪・安永・吉田)

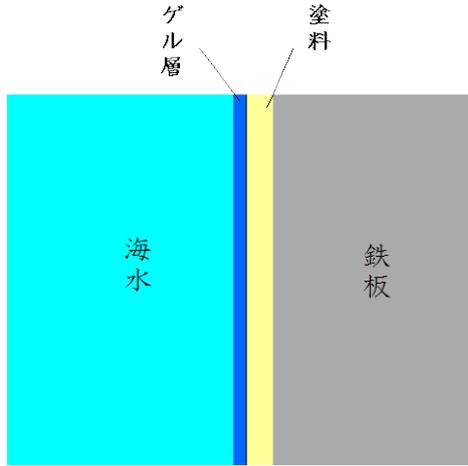
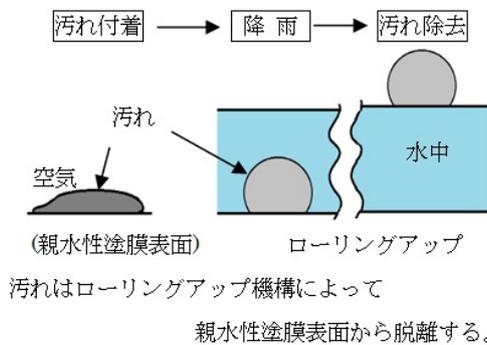


図1 船底塗料模式図



従来の塗膜 (親油性)	低汚染型塗膜 (親水性)
<p>疎水性塗布膜 水をはじきやすい</p>	<p>親水性塗布膜 水になじみやすい</p>

図2 ローリングアップ機構^[2]

る。そのためバラスト水のフィルターの設置を強化している。しかし、タンク内に海洋生物が付着してしまうと除去が大変であるが、本ゲル塗料を用いることで付着防止をし、フィルターで海洋生物を除去

することが期待される。

これらの塗料も水溶性塗料に今後変わっていくと思われるため、当該研究の環境負荷低減型のゲル塗料の開発が望まれる。

2. 実験

2.1 試料ゲル^[5-7]

実験に使用した高分子ゲルは、以下のように準備した。主鎖として N-イソプロピルアクリルアミド (NIPA)、架橋剤としてメチレンビスアクリルアミド (BIS)、イオン化剤としてアクリル酸ナトリウム (AP) を純水中に入れ、窒素ガスにより攪拌し、その溶液に反応開始剤及び反応促進剤として、テトラメチルエチレンジアミン (TEMED) 及び過硫酸アンモニウム (AP) を加え素早く攪拌したのち 20℃、24 時間放置してゲル化させる。図 3 に示すように、ゲル化後、ビーカーから取り出したゲルを純水で十分洗浄し、真空乾燥させる。十分乾燥させたゲルを図 4 に示す粉碎器で 50 μm 程度のパウダー状にし、ゲルパウダーを作製する。

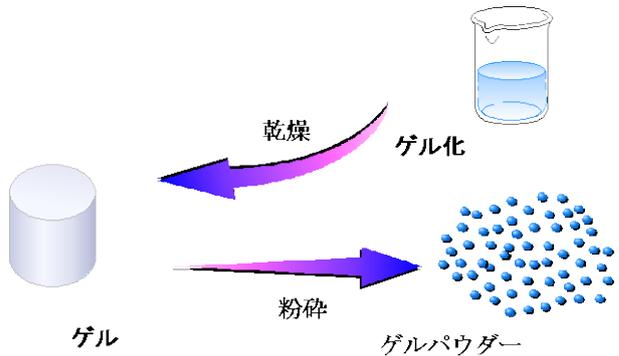


図3 ゲルパウダー作製模式図



図4 粉末器 (ゲルパウダー)

2.2 実験板

塗料とゲルパウダーを混合させ、図 5 に示すようなエアスプレータイプの塗工機により塗装を行った。試験板は、250mm×200mm、厚さ 4mm の鉄板を用いた。船底塗料は、市販の自己消耗型の塗料 (SeaJet033 : 中国塗料株式会社) を用いた。ゲルパウダーと塗料を十分に混合させ、できるだけ均等になるように塗装した。その後、屋外で十分に乾燥させ、図 6 に示すような実験板とした。実験板は、図 7 に示すように海中に沈める前に表面の状態について、図 8 に示す顕微鏡で測定した。読み取り顕微鏡に顕微鏡 (moticam2000, SHIMADZU) を取り付け、USB ケーブルでパソコンに繋いだだけの簡単な装置となっている。読み取り顕微鏡には明るさ調整のための光ファイバー照明装置を取り付けた。このとき、表面が乾燥している状態と表面に水分を含ませて、ゲルを膨潤させた場合について調べた。その後、本校栈橋に実験板を設置して、約 1 ヶ月海中においた。栈橋の橋から垂らして、海中に浮かべる形をとった。栈橋は浮き栈橋のため、潮の満ち引きによって実験板が海中から飛び出たり、また海底に付くようなことはない。

ゲルパウダーの粒径は顕微鏡により、約 $50\mu\text{m}$ であることを計測により確認した。ゲルパウダーは、塗料 50mg に対して、それぞれ 1.7g、3.4g、5.1g の量を混ぜ、実験板に塗布した。また、ゲル無し同様に測定した。



図 5 塗装

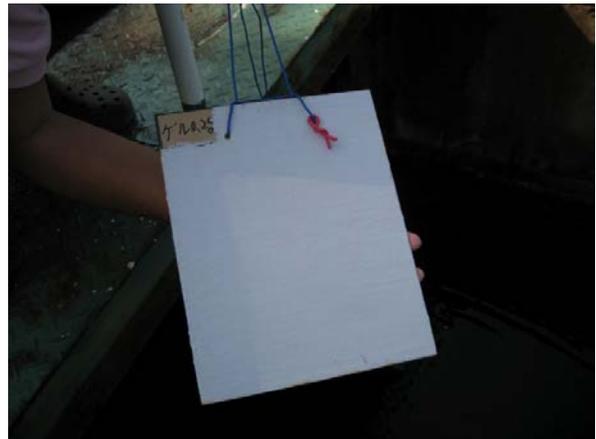


図 6 実験板



図 7 実験板の海中設置



図 8 マイクロ스코ープ

3. 結果と考察

3.1 海中設置前の実験板の表面

海中に設置する前に、実験板の表面をマイクロスコップで撮影した。撮影した映像は専用のソフト (Motic Images Plus 2.1S) で解析を行った。このソフトは撮影間隔の設定や乾燥時間の計測、撮影した試料ゲルの直径を計測することも可能である。

図 9 は、実験板表面が十分に乾いているときゲルパウダー1.7g 使用時の表面の様子である。表面が凸凹しているのは、ゲルパウダーがゲル同士で集まりすぎている状態にある。本来は、均一に分散していることが望まれるが、塗料の粘度が大きく、十分に分散し切れていないため、このようになった。表面にゲルが出ているところもあれば塗料中に含まれているものもある。

次に、表面に水分を十分与えた場合の状態を測定したものを図 10 に示す。表面にあるゲルが水分を含んで保持している様子が見える。これは、水滴のようになっているわけではないので、実験板を立てても同様な状態である。

次にゲルパウダー5.1g 混入させた塗料について塗装後の乾燥させた表面の状態と、1 ヶ月間海中に放置し、その後乾燥させた表面の状態を図 11 及び図 12 にそれぞれ示す。図 9 より黒く見えるのは、照明の関係はあるが、若干、塗料中にゲルが多いため、濃く見えることはある。また、凹凸は図 9 よりも多くゲルが多く集まっている状態がある。しかしながら手で触る感触としては、大差は感じられない。ゲルパウダーが実験板に広く行き渡っている感じはある。それに比べて、図 12 は、凹凸が少ない。これは、約 1 ヶ月間海中に浸かっていたため、塗料が自己消耗型なので、一部塗料が消費されて凸凹が少なくなっている。また、一部に穴が空いていることが確認されるが、これはゲルパウダーが塗料の自己消費に伴い、はがれ落ちたものと思われる。これらの結果から、ゲルパウダーと塗料の量的比率は、さらに検討する必要があると感じる。また、船に塗布した場合、海中にただ放置した場合と違い、水の抵抗を受けるので、さらに塗料が消費されるものと思われる。それらの対策も必要である。

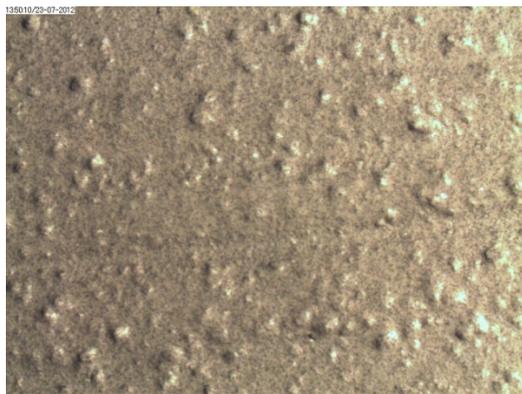


図 9 塗装後の表面(dry) (1.7g)



図 11 塗装後の表面(5.1g)

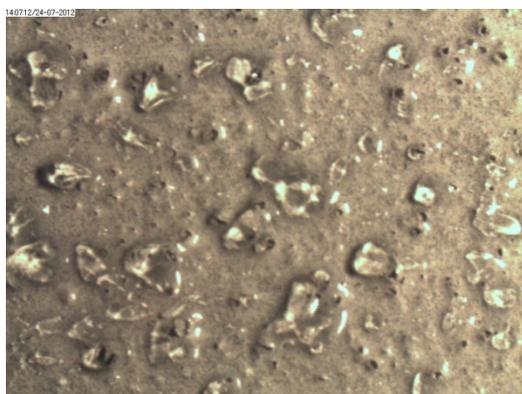


図 10 塗装後の表面(wet) (1.7g)

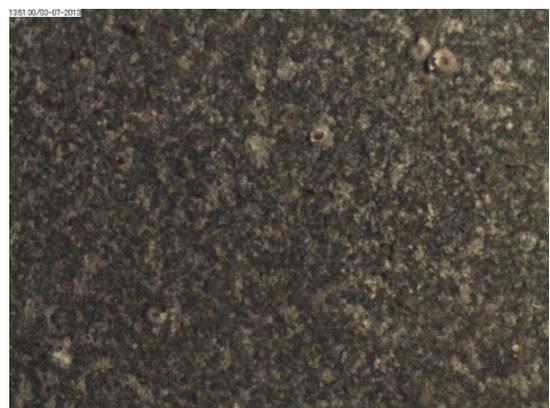


図 12 1 ヶ月間海水中に沈めた後の表面(5.1g)

4. まとめ

高分子ゲルを利用して、塗膜をゲル化することによって、水溶性塗料よりも水に近い状態を作り出す高い防汚機能をもつ船底塗料の開発を行った。ゲルパウダーと市販の塗料を混合して、実験板に塗布し、1ヶ月海中へ放置したものを調べた。これらの結果から、表面のゲル層はできてはいるものの、時間経過とともに塗料とともにゲルまでも消費されてしまった。このためゲルと塗料との混合比を含めて塗布量を含めて検討する必要がある。さらにゲルパウダーが塗料中にまとまってしまい、ゲルパウダーの大きな固まりを形成してしまう。よって塗料中に均等に分散させることも必要である。

水溶性塗料が、今後増加していくことを考慮すると親水基を有する高分子ゲルを付加していくことは、高機能塗料となると考えられるが、塗布方法を含め検討課題も多いことが明らかとなった。

謝辞

本研究の遂行に関して、本校研究室の卒業生である村上弘樹君と吉原洗喜君の協力を深く感謝する。

参考文献

- [1]. 榊田一明, *TECHNO-COSMO*, Vol.16, p8, 2003.
- [2]. 中北文彦, *塗料の研究*, NO.134, p20, 2000.
- [3]. Takayuki Murosaki, Takaya Noguchi, Kazuo Hashimoto, Akira Kakugo, Takayuki Kurokawa, Junji Saito, Yong Mei Chen, Hidemitsu Furukawa, Jian Ping Gong, *Biofouling*, 25(7), 657-666(2009).
- [4]. 猪俣重雄, 茂木淳一, 中岡豊一, *塗料の研究*, NO.148, p64, 2007.
- [5]. Eiji Kato, Tomohiro Murakami, *Polymer*, Vol. 43, p5607-5613, 2002.
- [6]. Eiji Kato, Tomohiro Murakami, *Wiley Polymer Networks Group Review Series*, Vol. 2, p169-177, (ア) 1999.
- [7]. Eiji Kato, Tomohiro Murakami, *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol.64, No.5, (ア) p1449-1452, 1995.