無公害防汚塗料を使用した F R P 船体の汚損防止—Ⅱ. —シリコン塗膜の防汚性能と物性との関係—

小 川 量 也*

The Prevention of Marine Fouling on a FRP Ship Hull by Coating a Non-polluting and Antifouling Paint-Ⅱ.

—Relation between Preventative Performance and Physical Properties of Silicone Coated Film—

Kazuya OGAWA

Abstract

A new coating system using a non-polluting and antifouling type of silicone paint was presented in the previous paper.

The reasons why this proposed coating system has an effectiveness for the prevention of bio-fouling on FRP ship hulls are investigated from the viewpoint of the physical properties of the coated film.

As a result of investigations which were done both by measuring a contact angle and a sliding angle of a drop of water on the silicone coated film, and by observing the repelling appearance of colored water sprayed on this film, it was found that the existence of a plasticizer, which is contained as an ingredient in the chlorinated rubber paint being used as an undercoat, has a positive effect on the preventing properties of the silicone coated film.

And it can be considered that a sliding angle would be a more useful index to an evaluation of the prevention of bio-fouling than a contact angle.

1. はじめに

船舶の船底には、海中生物の付着を防止するために、有毒な防汚塗料が塗られているが、この塗料の毒性成分が海中に溶出するので、海洋汚染が懸念される。特に、瀬戸内海に代表されるような潮流の停滞するいわゆる閉鎖海域での汚染は、海洋レジャーの発展と共に、社会問題としてクローズアップされている。

筆者は、従来の船底防汚塗料によって生じる海洋汚染を防止するために、無公害な塗料であるシリコン系防汚塗料を、プレジャーボート等の F R P 船体に適用すべく、かねてよりフィールドテストを重ねてきた。そして、これまでに、下塗りに塩化ゴム系塗料、上塗りに特定メーカー（A 社）のシリコン系防汚塗料を組み合わせた塗装システムが、本シリコン系塗料を使用し下塗り塗料を替えた他の塗装システムやシリコン系塗料単独の場合に比べて、防汚性能が向上することを見い出している⁽¹⁾。

ここで、防汚性能とは塗膜の生物汚損防止能力であり、その良否は、本研究ではマクロ的な観察に基づく生物付着量の程度から判定したものである。

図 1 は、最も顕著な効果を発揮した 2 社の下塗り塗料についての実験例である。（A）は A 社の各種 A C（船底防錆）塗料を下塗りに、（B）は B 社の各種外舷塗料を下塗りに使用した場合の数ヶ月後の汚損状況

* 正会員 弓削商船高等専門学校（〒794-25 愛媛県越智郡弓削町下弓削1000）

である。双方とも、ビニル系塗料やエポキシ系塗料を使用した場合及び下塗り塗装がない場合に比べ、塩化ゴム系塗料を使用した場合の方が、明らかに塗膜面が清浄（白い部分は生物汚損のないことを表す）であり、防汚効果が大きいことが分かる。

この図では、A社の塩化ゴムAC塗料とB社の塩化ゴム外舷塗料による防汚効果の差はほとんど見られないが、別の水平浸漬実験において、前者は日陰側に当る下面において防汚効果が若干落ちることを確認しているので⁽¹⁾、以後の実験では、後者の塗料を下塗り塗装に採用している。

使用した塗料の無公害性に関しては、①下塗り塗料、②シリコン系塗料、③下塗り塗料とシリコン系塗料の組み合わせ、の各塗装系について、広島県立西部工業技術センターに依頼した塗膜溶出水の分析結果、いずれも水質汚濁防止法の排出基準で定められた有害物質は含まれていないことが判明している。②については、メーカーが広島市衛生研究所に依頼した検査結果でも、排水基準に合格していることがパンフレットに示されている。

また、後述する可塑剤や表面調質剤については、それぞれ下塗り塗料、シリコン系塗料に含有される成分であるゆえ、上述の検査結果を考えれば無害であることは明らかである。

本報では、上記の塗装システムが防汚性能を向上させる機能について、物性面からの検討を行った。即ち、下塗りを替えた各種塗装システムにおいて、シリコン塗膜面の水滴の接触角、滑り角、はっ水模様等と防汚性能との関連について調査した。また、塩化ゴム系塗料に特有の成分である可塑剤**がこれらの物性に及ぼす影響についても調査した。

2. 塗膜物性評価法

シリコン塗膜の生物付着防止メカニズムは、塗膜表面特性として有している①はっ水性、②にじみ出し、③滑性、④弾性などの複合的な効果であると言われている⁽²⁾⁽³⁾。①は、付着生物から分泌される接着性物質（タンパク質）が、塗膜に付着しにくいことを示すものである。②は、シリコン系塗料に含有する表面調質剤（変性シリコンオイルやパラフィン等の液体や半固形物質）が塗膜表面に移行し、はっ水性を向上させるものであり⁽²⁾⁽³⁾、この性質は①に含めて考えることができる。③は、付着生物と基盤との摩擦力を小さくし、水流等の外力によって脱落させる性質のものであり、④は、表面が不安定であるため生物が付着しにくく、また付着しても弾性反発で脱落しやすいことを表すものである。

これらの物性の中で、筆者は、これまで行った数多くの浸漬実験結果から、特に①～③が生物付着防止に大きな影響を及ぼすものと考えている。そこで、今回、これらの特性と実際の防汚性能との関連について検討を行ったものである。

シリコン塗膜の防汚物性の代表的な評価指標として、先に述べたはっ水性に関しては、表面張力や対

〔下塗り塗料〕
 ① A社塩化ゴムAC
 ② A社ビニルAC
 ③ A社エポキシAC
 ④ 下塗りなし

〔下塗り塗料〕
 ① B社塩化ゴム外舷
 ② B社ビニル外舷
 ③ B社エポキシ外舷
 ④ 下塗りなし

〔上塗り塗料〕(A), (B)ともA社シリコン系

図1 シリコン塗膜の防汚性能に及ぼす下塗り塗料の種類の影響

**塗膜に弾性や柔軟性を与えるために加えるものである。ビニル系塗料にも少量含有される場合がある。

水接触角、滑性に関しては、静摩擦係数が一般に用いられている⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

本報では、以下に述べる最も簡単な塗膜物性の評価法を採用した。即ち、はっ水性評価については、対水接触角の測定と、定性的ではあるが塗膜面への着色水噴霧によるはっ水模様の観察を行った。滑性評価については、塗膜の傾斜による水滴の滑り角の測定を行った。

図2は、シリコン塗膜面上での水滴の形状と接触角の測定法を示したものである。この接触角は、水滴面と塗膜面との接点2箇所と水滴の頂点を測ることによって求めることができる。これは、水滴が小さい場合には、重力による影響が無視でき、水滴はほぼ球形になるため、幾何学的に算出できるからである。実験では、市販の接触角測定機を使用した。水滴の量は約 $3\mu\text{l}$ であり、塗膜面上での水滴の投影直径は約 2mm である。

この接触角が大きいほど、言い替えると表面張力が小さいほど、一般には海中生物が付着しにくいと言われているが、テフロン（フッ素化合物）とシリコンとの間では逆の関係も報告されており、防汚性能評価の完全な指標とは言えないようである⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾。

図3は、シリコン塗膜面上に水滴を置き、試験板を傾斜させたときの水滴の形状と試験板の傾斜角の測定法を示したものであり、水滴が移動し始めた時の角度を測定し、滑り角とした。実験では、筆者の製作した簡易装置を使用した。水滴の量は約 $12\mu\text{l}$ であり、塗膜面上での投影直径は約 5mm である。この水滴の大きさは、実験に供する種々の試験板での結果がすべて 90° 以下に収まるように、前もって検討したものである。

この滑り角が小さいほど、海中生物が付着しにくいと考えられ、防汚性能評価の有力な指標として期待しているものである。

これら接触角と滑り角の測定は、あらかじめ $7.5\times 10\text{cm}$ 寸法の塗装したFRP試験板を清水の入った小型アクリル水槽内に垂下し、所定の期間経過後取り出し、表面の水分をよく振り払った後に実施した。水槽内の清水は塗膜成分の溶出で次第に汚れるので、1週間毎に取り替えた。また、試験板は、毎日2回水槽内で上下に10回程度揺動させ、塗膜表面の清浄化の維持に努めた。求められた接触角と滑り角の値は、測定回数4～6回の測定値の平均を取ったものである。

着色水噴霧による塗膜面上のはっ水模様の観察については、市販の食品添加剤である赤色の色粉を清水中に溶解し、家庭用の霧吹き器を使用して試験板の斜め上方より左右に数回振り動かしながら均一に噴霧した。この場合も、試験板表面の水分をよく振り払った後に実施した。

3. シリコン塗膜の物性と防汚性能との関連

3.1 下塗り塗装の影響

既に図1で示したように、下塗りとして塩化ゴム系塗料を使用した時のシリコン塗膜の防汚性能は、他の塗料（塩化ビニル系やエポキシ系）を使用した場合や、下塗りがなくシリコン塗装のみの場合と比べて一段と向上する。ただし、その効果は約半年程度で、その後はシリコン自体の効果として持続することが前報で明らかになっている⁽¹⁾。

ここでは、上記の下塗りによる防汚性能向上の機能を解明するために、シリコン塗膜面における水滴の接触角及び滑り角の測定を行った。図4の(A)、(B)は、清水浸漬3週間後と1ヶ月後の各塗装システムにおける測定結果を比較したものである。

(A)の接触角の比較では、④のシリコン塗装単独の場合が $96^\circ\sim 97^\circ$ であるのに対して、①の塩化ゴム系塗装システムは $100^\circ\sim 101^\circ$ であり後者が大きい。接触角が大きいということは、水滴に対する塗膜の表面張力が小さいことであり、はっ水性が良いことを表すので、塩化ゴム系塗料の下塗りは、はっ水性に好影響を及ぼすことが理解できる。

他の2つの塗装システム②と③については、④よりも接触角が小さいので、これらの下塗りは逆に悪影

図2 シリコン塗膜面上の水滴の接触角測定

図3 シリコン塗膜面上の水滴の滑り角測定

響を及ぼすと考えられる。

(B)の滑り角の比較では、④のシリコーン塗装単独の場合が $61^{\circ} \sim 66^{\circ}$ であるのに対して、①の塩化ゴム系塗装システムは $16^{\circ} \sim 17^{\circ}$ であり、前者がはるかに小さい。滑り角が小さいということは、塗膜面がより低摩擦係数を有していることであり、滑性が良いことを表す。したがって、塩化ゴム系塗料の下塗り、滑性にも好影響を及ぼすことが理解できる。

他の2つの塗装システム②と③は、④よりも明らかに大きく、接触角の場合と同様、これらの下塗り塗膜の滑性に悪影響を及ぼすと考えられる。

以上(A)、(B)より、シリコーン塗膜の接触角及び滑り角のいずれも下塗り塗装の影響を受け、下塗りが塩化ゴム系塗料の場合はプラスの効果を生じ、塩化ビニル系やエポキシ系塗料の場合はマイナスの効果を生じることが明らかとなった。

また、この塩化ゴム系塗料の効果は、接触角よりも滑り角において極めて顕著に現れるので、シリコーン塗膜の防汚性能は、接触角よりも滑り角との関連性が大きいものと考えられる。

なお、上記は、清水を使用した実験結果であるので、別に実海水に類似した市販の人工海水を使用した実験も行って見たが、清水中とほぼ同様の結果が得られている。

同図の(C)は、清水浸漬1ヶ月後、試験板表面の水滴を振り払い、着色水を噴霧した時のシリコーン塗膜面のはっ水模様を示したものである。①を、②及び③と比較すると、前者の塩化ゴム系塗装システムのはっ水模様は、後二者(ビニル系、エポキシ系)よりもはるかに緻密でかつ水滴の粒子が微細であることから、はっ水性がきわめて良いことがわかる。④の下塗り塗装のない場合は、これらの中間に当たる。

したがって、このはっ水模様においても、下塗り塗装の影響が現れることが判明した。

次に、上記の接触角、滑り角、はっ水模様に関する検討結果と、実際の防汚結果との関連について考察した。前出の図1で、各塗装システムの防汚状態が示されているが、短期間の結果であり、一部比較上不明瞭な点も見られるので、再度浸漬実験を行って確めた。

図5は、最も生物汚損の激しい7月期における、6ヶ月海中浸漬後の防汚結果である。塩化ゴム系塗装システム①と②(汚損割合5~10%)は、他の塗装システム③と④に比べると、塗膜表面がはるかに清浄で、防汚性能が優れていることが一見して分かる。④のエポキシ系塗装システム(汚損割合60%程度、フジツボやシライトゴカイの付着が目立つ)は、下塗り塗装のない③(汚損割合40%程度)に比べて生物付着が多く、防汚状態が劣っている。同図には、無塗装板の汚損状態(汚損割合95%)も参考のために示しているが、シリコーン塗装の防汚効果の存在は明白である。

これらの防汚結果の順位は、先に述べた接触角、滑り角の値における順序及びはっ水模様における順序と合致する。このことから、接触角、滑り角の測定結果及びはっ水模様の観察結果と、実際の防汚結果とは関連性が大きいと言える。

上述の事実は、実際に海中での浸漬実験を行なわなくても、実験室での数週間の物性測定実験で、塗装システムにおける防汚性能の比較がある程度可能であることを示唆している。

特に、着色水噴霧による簡単なのはっ水模様の観察によって、シリコーン塗膜の防汚性能の良否が予測可能であることは、新たな知見である。

図の①と②は、同じ塩化ゴム系で適用箇所の異なる塗料(外舷と上塗り)の結果であるが、両者の防汚

(A)塗膜面における水滴の接触角 (B)塗膜面における水滴の滑り角

(C) 着色水噴霧による塗膜面のはっ水模様
(1ヶ月清水浸漬後)

[下塗り塗料]		[上塗り塗料]	
①	B社塩化ゴム外舷(白)	A	社シリコーン系
②	B社ビニル外舷(白)	A	社シリコーン系
③	B社エポキシ外舷(白)	A	社シリコーン系
④	下塗りなし	A	社シリコーン系

図4 シリコーン塗膜の物性に及ぼす
下塗り塗料の種類の影響

状態は類似しており、殆ど差は見られない。接触角、すべり角、はっ水模様についても同様であった。

本報の実験では、主としてB社の塗料を下塗りに使用してきたが、それは前報で考察したように、B社の塩化ゴム系塗料がA社のシリコーン塗膜の防汚性能向上に最も効果を発揮したからである。下塗り塗料の塗膜成分はメーカーにより多少相違するので、シリコーン塗膜の物性（接触角、滑り角、はっ水模様）にも影響を与えることが予想される。

図6は、A～Dの4社の塩化ゴム系塗料による結果を比較したものである。Xは下塗りを省略したシリコーン単独の場合である。

(A)の接触角では、4社のいずれもXより優れているが、最も大きいB社とD社(104°)、最も小さいC社(99°)、そしてX(97°)との間には一見して分かるほどの大きな差は生じない。

(B)の滑り角では、4社のいずれもX(61°)よりもはるかに小さい結果となっており、塩化ゴム系塗料による効果は(A)の接触角の場合よりもはるかに顕著に現れている。最も小さいB社(11°)と最も大きいC社(19°)との間には大きな差は見られない。

(A)、(B)の両図から、4社間には大きな違いは見られないが、中でも優れているものはB社であることが容易に推察でき、先に述べた防汚性能の結果及び追認実験として行った図7の結果とも良く対応している。

写真の白い部分は生物汚損のないことを表し、また、薄黒い部分はバクテリアや無機物等いわゆるスライムの付着を示しており、フジツボやコケムシ等の生物の付着は見られなかった。

図6の(C)は、着色水噴霧による塗膜面のはっ水模様であるが、上記のような接触角、滑り角の数値が接近した範囲内では、各塗装システムにおけるはっ水模様には殆ど差異が見られない。

3.2 下塗り塗料の可塑剤の影響

シリコーン塗膜の防汚性能に影響を及ぼす下塗り塩化ゴム系塗料の構成成分は、塗膜形成主要素である合成樹脂（塩化ゴム樹脂）、塗膜形成副要素である可塑剤や分散剤、顔料である着色剤、防錆剤、耐質剤、

図5 シリコーン塗膜の防汚性能に及ぼす下塗り塗料の種類の影響

[下塗り塗料]		[上塗り塗料]	
①	B社塩化ゴム上塗り(白)	A	社シリコーン系
②	B社塩化ゴム外舷(白)	A	社シリコーン系
③	下塗りなし	A	社シリコーン系
④	B社エポキシ外舷(白)	A	社シリコーン系

[下塗り塗料]		[下塗り塗料]	
A	A社塩化ゴム上塗り(白)	A	社シリコーン系
B	B社塩化ゴム上塗り(白)	A	社シリコーン系
C	C社塩化ゴム上塗り(白)	A	社シリコーン系
D	D社塩化ゴム上塗り(白)	A	社シリコーン系
X	下塗りなし	A	社シリコーン系

図6 シリコーン塗膜の物性に及ぼす下塗り塗料の影響
(塩化ゴム系塗料のメーカー別比較)

そして塗膜形成助要素である溶剤から成り立っている。

この中で、塩化ゴム系塗料特有の成分は塩化ゴム樹脂であり、また、他の塗料に比べて多く含有されている成分は可塑剤である（エポキシ塗料には含まれない）ので、これらの影響について検討を行った。

なお、着色剤や防錆剤がシリコン塗膜の防汚性能に及ぼす影響については、前報ですでに考察済みであり、着色剤については、下塗り塗膜色の影響は大きくなく、また、防錆剤の中にはシリコン塗膜の防汚性能を損なう種類のものが存在するという結果が得られている⁽¹⁾。

図8は、①下塗り塩化ゴム系塗料に可塑剤を含有したもの、②可塑剤を含有しないもの、③下塗り塗装を省略したもの、以上3ケースについて、一定期間（3週間と1ヶ月）清水浸漬後の塗膜面の接触角及び滑り角の測定、そしてはっ水模様の観察等を行った結果である。

(A)の接触角の比較では、③、②、①の順に値が大きくなっていることから可塑剤の影響が見られるが、可塑剤の有無による差は高々 3° であり、大きな差とは言えない。

(B)の滑り角の比較では、②の $38^{\circ}\sim 68^{\circ}$ 、③の $61^{\circ}\sim 66^{\circ}$ に比べて、①が $16^{\circ}\sim 17^{\circ}$ と際立って小さい値を示していることから、可塑剤の有無がシリコン塗膜面の滑性に大きく影響を及ぼしていることが分かる。

以上(A)、(B)の結果から、シリコン塗膜の接触角及び滑り角のいずれも、下塗り塩化ゴム系塗料に含有されている可塑剤の影響を受けることが判明した。そして、この可塑剤の影響は、3.1の場合と同様、接触角よりも滑り角において顕著に現れるので、シリコン塗膜の防汚性能は、接触角よりも滑り角との関連性が大きいと判断される。

(C)の着色水噴霧によるシリコン塗膜面のはっ水模様においても、可塑剤を含有した①が②、③に比べ、水滴が緻密に分布しており、はっ水性の良さが実感できる。

(D)は、シリコン塗膜表面を25倍に拡大して、表面調質剤のにじみ出し模様を調べたものである。一般にシリコン系防汚塗料には、防汚性能を向上させるために、表面調質剤が混入されており、これが少しずつ塗膜表面のにじみ出し、表面でののはっ水性を高める働きをする⁽²⁾⁽³⁾。

図を見て分かるように、②は、塗膜面上のにじみ出した表面調質剤の形状がいびつで、かつ密に分

(A) 塗膜面における水滴の接触角 (B) 塗膜面における水滴の滑り角

(C) 着色水噴霧による塗膜面のはっ水模様 (1ヶ月清水浸漬後)

(D) 表面調質剤のにじみ出し模様 (3週間清水浸漬後、倍率25倍)

防汚状態の比較 (H7年7月)
(2ヶ月海中浸漬後)

[下塗り塗料]		[下塗り塗料]	
A : A社塩化ゴム上塗り(白)		A社シリコン系	
B : B社塩化ゴム上塗り(白)		A社シリコン系	
C : C社塩化ゴム上塗り(白)		A社シリコン系	
D : D社塩化ゴム上塗り(白)		A社シリコン系	

図7 シリコン塗膜の防汚性能に及ぼす

下塗り塗料の影響

(塩化ゴム系塗料のメーカー別比較)

[下塗り塗料]		[上塗り塗料]	
① B社塩化ゴム外被(白)(可塑剤あり)		A社シリコン系	
② B社塩化ゴム外被(白)(可塑剤なし)		A社シリコン系	
③ 下塗りなし		A社シリコン系	

図8 シリコン塗膜の物性に及ぼす
下塗り塗料の可塑剤の影響

布しているのに対して、①は小さな円形で、かつまばらに分散しているのが特徴である。この分布の相違がシリコン塗膜のはっ水性に影響を与えているものと推察している。

なお、(C)の噴霧水の大きさは、①の場合0.5～1mm程度であり、一方(D)の表面調質剤の大きさは0.05～0.2mm程度であるので、前者の方がはるかに大きい。

図9は、1ヶ月海中浸漬後の防汚結果である。下塗り塗料に可塑剤を含有した①と含有していない②とは、塗膜表面の防汚状態に差が現れており、①の塗膜面の方が清浄である(①の汚損割合は5%程度、②の汚損割合は30%程度で、フジツボ等の付着はない)。したがって、可塑剤の有無はシリコン塗膜の防汚性能に影響を及ぼすと判断される。

しかし、これまでの複数の浸漬実験の結果では、4ヶ月～半年も経過すると、両者の防汚状態には殆ど差が見られなくなるので、可塑剤の効果はそれほど長続きはしないように思われる。

以上の結果、下塗り塩化ゴム系塗料中の可塑剤の存在は、シリコン塗膜面上の水滴の接触角、滑り角、はっ水模様等の物性、及び防汚性能に影響を与えることが判明した。

3.3 可塑剤と塩化ゴム樹脂との組み合わせ影響

前節の図8(A),(B),(C)において、②と③の比較で、接触角、滑り角、はっ水模様のいずれにおいてもわずかではあるが両者の間に差が見られた。このことは、可塑剤を含有しない塩化ゴム塗料を下塗りした場合(②)と、下塗りのない場合(③)とは、シリコン塗膜の表面物性が異なることを意味する。したがって、可塑剤以外にシリコン塗膜の物性に影響を及ぼす成分が存在するものと予想される。

前述のように、下塗りの塩化ゴム系塗料の主成分は塩化ゴム樹脂であり、また特異な成分は可塑剤であるので、今回は、この両者による影響を調査した。

塩化ゴム系塗料の成分である塩化ゴム樹脂と可塑剤それぞれ2種類を準備し、各々の組み合わせによる混合液を作り、下塗り塗装した。可塑剤の混合比は通常の塗料と同様6%である。これらの塩化ゴム樹脂及び可塑剤は、いずれもB社の塩化ゴム系塗料に使用されているものである。

図10は、1ヶ月海中浸漬実験後の防汚結果であり、表1は、その結果を整理したものである。これらの図と表から、塩化ゴム樹脂2と可塑剤2を組み合わせた下塗り塗装⑥が、他の組み合わせやシリコン塗料単独の場合の結果よりも、優れた防汚効果を示していることが分かる(⑥の汚損割合は10%程度、他は30～40%程度)。

このことから、シリコン塗膜の防汚性能の向上は、可塑剤2の存在によるものと推察され、その効果は塩化ゴム樹脂2との組み合わせによって現れる。即ち、塩化ゴム塗料の構成成分の内、特定

防汚状態の比較(H7年9月)
(1ヶ月海中浸漬後)

- ①下塗り塗料に可塑剤含有
②下塗り塗料に可塑剤なし

図9 シリコン塗膜の防汚性能に及ぼす下塗り塗料の可塑剤の影響

(H8.6～H8.8の2ヶ月海中浸漬)

[下塗り塗料]		[上塗り塗料]
①: 塩化ゴム樹脂1 (可塑剤なし)	A社シリコン系	
②: 塩化ゴム樹脂1 (可塑剤1含有)	A社シリコン系	
③: 塩化ゴム樹脂1 (可塑剤2含有)	A社シリコン系	
④: 塩化ゴム樹脂2 (可塑剤なし)	A社シリコン系	
⑤: 塩化ゴム樹脂2 (可塑剤1含有)	A社シリコン系	
⑥: 塩化ゴム樹脂2 (可塑剤2含有)	A社シリコン系	

図10 シリコン塗膜の防汚性能に及ぼす
塩化ゴム樹脂と可塑剤の組み合わせの影響

表1 シリコン系塗料の防汚性能に及ぼす
塩化ゴム樹脂と可塑剤の組み合わせの影響

塗装システム		下塗り塩化ゴム樹脂中の可塑剤含有の有無		
下塗り樹脂	上塗り塗料	可塑剤含有なし	可塑剤1含有	可塑剤2含有
塩化ゴム樹脂1	A社シリコン系	+	+	+
塩化ゴム樹脂2	A社シリコン系	+	+	++

(注) 下塗り塩化ゴム樹脂中の可塑剤の含有割合は6%
++ : シリコン系塗料単独塗装の場合に比べ、防汚性能が優れている。
+ : シリコン系塗料単独塗装の場合と防汚性能はほとんど変わらない。

の可塑剤と特定の樹脂の複合作用によるものであることが判明した。

可塑剤を含まない2組の塩化ゴム樹脂の場合には、下塗りによる防汚効果の向上は見られない。本節の冒頭で述べた図8の②と③の物性値の相違は、可塑剤を除く他の成分による影響を暗示しているが、この実験において、塩化ゴム樹脂単独での影響はないことが判明した。

今後、塩化ゴム樹脂と他の成分との複合作用による防汚効果向上の有無についても、さらに検討を進めて行く必要がある。

なお、可塑剤自体は大気中で固化しないので、塗膜が形成されず、したがって、可塑剤単独でのシリコーン塗膜への影響の有無については、現在のところ不明である。

4. おわりに

筆者は、船体の生物付着を防止するために、現在一般に用いられている毒性塗料に代わって、環境にやさしい無公害シリコーン系塗料をFRP船体の防汚対策に用いる実験を行ってきた。

そして、下塗りにB社の塩化ゴム系塗料を、上塗りにA社のシリコーン系塗料を組合わせた防汚塗装システムが、FRP船体の生物付着防止に大きな効果を発揮することを見い出している⁽¹⁾。

そこで、本報では、このシリコーン塗膜の防汚性能に及ぼす下塗り塗装の影響について物性面からの検討を行った。即ち、シリコーン塗膜の主要な表面特性であるはっ水性と滑性に着目し、塗膜面における水滴の接触角及び滑り角の測定、着色水噴霧による水滴模様の観察を通して、防汚性能との関連について考察した。その結果、以下のことが明らかになった。

- (1) シリコーン塗膜の防汚性能は、水滴の接触角よりも滑り角との関連性が大きい。
- (2) 着色水噴霧による塗膜面のはっ水模様の観察によって、海中における防汚性能の良否の予測が可能である。

次に、下塗り塩化ゴム系塗料の成分である可塑剤の影響について検討した結果、以下のことが明らかになった。

- (3) 下塗り塗料に含有される可塑剤の有無が、シリコーン塗膜のはっ水性、滑性に影響を及ぼす。したがって、可塑剤が防汚性能向上の一要因であると考えられる。
- (4) はっ水性向上の目的でシリコーン塗料に混合してある表面調質剤のにじみ出し状況についても可塑剤の影響を受け、塗膜面上での分散形状が異なる。

さらに、下塗り塗料の主要成分である塩化ゴム樹脂と可塑剤の組合わせが、シリコーン塗膜の防汚性能に及ぼす影響について検討した結果、以下のことが明らかになった。

- (5) 特定の塩化ゴム樹脂と特定の可塑剤を混合したものを下塗りすると、シリコーン塗膜の防汚性能が向上する。
- (6) 塩化ゴム樹脂単独での下塗り効果は見られない。塩化ゴム樹脂と可塑剤以外の他の成分との複合作用もあると考えられる。

なお、可塑剤単独では下塗り塗膜が形成されない。したがって、可塑剤単独での効果は、現在のところ不明である。

今後の課題としては、シリコーン系塗料の中に直接可塑剤を混入することによって、下塗り塗装なしで防汚性能の向上が期待できるかどうか、また、シリコーン塗膜の接触角と滑り角の経年変化と防汚効果の持続性との関連についても、検討を行う必要がある。

最後に、本研究を行うにあたり、関西ペイント株式会社の浜正司氏と北島昌和氏、中国塗料株式会社の網台地勝美氏から塗料の提供と数々の助言をいただいた。ここに深く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- (1) 小川量也：無公害防汚塗料を使用したFRP船体の汚損防止，日本航海学会論文集，第95号，pp.211～222，1996。
- (2) 山盛直樹：海洋生物付着防止と高分子，日本ゴム協会誌，第64巻，第7，pp.57～65，1991。
- (3) 舩岡 茂：無公害防汚塗料の評価法，和多田幸男：シリコーン樹脂系無公害防汚塗料について，「無公

害生物付着防止対策の最新技術」講習会テキスト，工業技術会，1989.

- (4) 電気化学協会，海生生物汚損対策懇談会：海洋生物汚損対策マニュアル，技報堂出版，p117，1991.
- (5) 横井準治他：シリコーン樹脂系無公害防汚塗料について，シンポジウム「無公害生物付着防止対策の動向」予稿集，電気化学協会，海生生物汚損対策懇談会，P65,1990.

質 疑 応 答

長田 修（船舶技術研究所）：付着生物には、植物性のものと動物性のものがありますが、滑り角で防汚状態を判定できるとありますが、動物・植物の両方に適用できるのでしょうか。試験海域の付着生物の状況はどうだったのでしょうか。

小川量也：これまでの実験結果から、シリコーン塗膜面における海中生物の付着割合は0～15%程度です。動物類では、立体状のフジツボ、ムラサキイガイ、ホヤ等はあまり見られず、棲管系のカンザシゴカイ類や扁平なヒラコケムシ類が主な付着生物です。植物類については、海中浸漬板のシリコーン塗膜面には殆ど付着しません。したがって、植物類に対する滑り角との関連性は不明です。無塗装板には、フジツボ、カンザシゴカイ、コケムシ、ホヤ、カイメン、カキ、ヒドロムシ、藻類など多種類の付着生物が豊富に観察されます。

定兼廣行（神戸商船大学）：滑り角の測定方法についてお教え下さい。検査用水滴の量、試験片の乾燥状態、外気の湿度によって変わるとお思いますので。

小川量也：浸漬試験板を実験水槽から取り出し、シリコーン塗膜面の水をよく振り払った後、測定台に水平に置き、塗膜面に水滴を滴下します。台をゆっくりと傾けていき、水滴がすべり始める時の台の角度を読みます。水滴の量は各種試験板上での滑り角がすべて90°以内に収まるようにあらかじめ調整し、12 μ l としました。すべて実験室内で行いましたので、外部環境の影響は大きくは受けていないと考えます。試験板を水中から取り出した直後、塗膜面はよく水を弾きます。その状態の時に測定しました。