

PS-44 低温環境で用いる機能性塗膜の開発及び評価

海上安全研究領域 危険物輸送・防災研究グループ *高島逸男
中国塗料株式会社 穂苅 巍 瀬川 進
馬場崇司 村田浩章

1. まえがき

低温環境で流出した油や風化して高粘性化した油を回収する場合、回収機器や配管内で閉塞を起こしやすい。このため、高粘性油が剥離しやすい塗膜への期待がある。また、最近メタンガスをハイドレート化して輸送する研究が進められているが、ハイドレートの輸送環境は氷の焼結や凍着が予想される。そこで氷が凍着しにくい塗膜への期待がある。雪や氷が凍着しにくい塗膜は鉄道、鉄塔、建築、排雪溝、船舶等のいろいろな分野で需要があり、それぞれ個別の特色ある対応が採られている。

筆者らは前述した期待に答えるために、高粘性油が剥離しやすい塗膜の開発・評価及び氷が凍着しにくい塗膜の開発・評価について共同研究を行ったので、それらの結果について報告する。

2. 塗膜の選定及び試験方法

撥油性塗膜及び難凍着性塗膜の設計は第1の要件として、撥油性の要件は30℃程度の温水ジェットで油が除去しやすいこととし、難凍着性としては-10℃の低温室内で濡らした氷片を凍着させた場合に小さな力で剥離することとした。この他、耐磨耗性、常温硬化性、耐久性、各種素材への施工性等を考慮して設計した。

設計した塗膜と比較するために一般エポキシ樹脂塗膜及び汚れ除去性の良好なメラミン樹脂焼付塗膜を加えて評価試験を行うこととした。

評価試験の項目及び試験方法は以下の通りである。

(1) 接触角の測定

25℃とした恒温室内において塗膜表面と純水及びタービン油との接触角を計測する。

(2) 滑落角の測定

25℃とした恒温室内において、純水またはタ

ービン油3滴を滑落角計に取り付けた試験片の塗膜表面に静置してから、塗膜面を静かに傾斜させて液滴の流れ落ちる角度を計測する。

(3) 重油洗浄性試験

塗膜試験片(7.0×15cm)の中央付近(7.0×7.0cm)にC重油を約1g程度塗布し、散水ノズルから一定圧力、一定温度とした温水を噴出して、塗布したC重油を洗浄する。一定時間経過後に洗浄の度合いを比較して評価する。

(4) 氷片凍着力評価試験

低温室内(-10℃)において塗膜試験片を冷却し、3cm立方の氷片の一面をホットプレートで平滑にするとともに、その面に僅かな氷水を付けて、すばやく塗膜表面に凍着させる。その後、試験片を充分冷却してから剪断試験機を用いて氷片を凍着面に平行に押して、氷片が塗膜面から剥離するときの荷重を求める。

(5) 塗膜面に塗布した油の流下試験

洗浄試験による評価法によらないで、油の除去性を評価する方法として、一部の塗膜について油の流下試験を試みた。20℃とした恒温室内に塗膜試験片、C重油、C重油エマルジョン(含水率30,50,70w%)を充分放置し、試験片(7.0×15cm)の片側、下部2/3の塗膜面にC重油またはC重油エマルジョンを塗布し、試験片をほぼ垂直に立てて油や油エマルジョンが重力により流下する状況を経時的に観察する。

3. 試験結果

3.1 第1次選定塗膜の評価試験結果

第1次選定塗膜として、撥油性塗膜及び難凍着性塗膜とも表面自由エネルギーが小さく、撥油性及び撥水性の塗膜を形成できるシリコーン系及びフッ素系樹脂組成のものを選定し、さらにその性能維持向上を考慮してフッ素パウダーを加えた塗膜も供試した。また、凍着力を小さ

くする目的でシリコンゴム系のものを加えた。
第 1 次選定塗膜を表-1 に示す。

表-1 第 1 次選定塗膜

記号	名称	記号	名称
EP	エポキシ樹脂	B-16	B-14 と // (40%)
A-1	シリコン・イソシアネート	E-1	シリコンゴム (硬度 30)
B-1	フッ素・イソシアネート樹脂	E-2	// (硬度 40)
D-1	フッ素・メラミン樹脂焼付型	E-3	// (硬度 60)
B-11	フッ素パウダー入り (20%)	B-2	B-1 と //、エナメル (チタン白)
B-13	// (40%)	D-2	D-1 と //・エナメル
B-14	シリコンパウダー入り (20%)		

第 1 次選定塗膜について行った評価試験の結果は以下の通りである。

(1) 接触角の測定結果

選定塗膜の純水に対する接触角は 103～125 度となった。エポキシ樹脂塗膜が 87 度、メラミン樹脂焼付型が 103 度であるので、遜色ない値である。最も大きな値を示した塗膜はフッ素パウダーを 40% 入れたフッ素樹脂塗膜で 125 度となった。

タービン油に対する接触角は 43～54 度となり、エポキシ樹脂塗膜 29 度、メラミン樹脂焼付型 44 度であるので撥油性も設計の期待値に達した。タービン油に対する接触角の大きかったものはフッ素パウダーを 40% 入れたフッ素樹脂塗膜、シリコンゴム塗膜の硬度 60 のものであった。

(2) 滑落角の測定結果

選定塗膜の純水に対する滑落角は 9～32 度で、エポキシ樹脂塗膜の 37 度より全体に小さくなった。しかしメラミン樹脂焼付型が 8 度と最も小さくなり、接触角の大きかった 2 種の塗膜の滑落角が 28～32 度と大きくなったので、表面の平滑性が大きく影響していると考えられる。またタービン油に対する滑落角は 5～13 度となり、メラミン樹脂焼付型の 3～4 度に及ばな

った。

(3) 重油洗浄性試験結果

選定塗膜は撥油性塗膜と難凍着性塗膜の 2 種の塗膜であるが、全ての塗膜に対して重油洗浄性試験を行った。温水の温度を規定の 30℃とした場合と比較のため 24℃とした場合について調べた。噴き出し圧力は 0.39 Mpa とした。

試験の結果、塗布した C 重油を完全に除去できた塗膜はなく、最も洗浄性の良好なものでも薄い油の痕跡が見られた。撥油性の大きな塗膜も重油を塗膜面から脱落させることができず、水ジェットにより重油が塗膜面に広げられるだけで、散水後にそれらが小さな油滴になるのが観察された。また温水の温度を 24℃にしたものは洗浄性が低下し、性能の優劣が顕著になった。

(4) 氷片凍着力評価試験結果

氷片の難凍着性についても全ての塗膜について試験した。試験結果を図-1 に示す。難凍着性塗膜として設計したシリコンゴム系塗膜は良好な結果であった。

第 1 次選定塗膜の評価試験の結果から、撥油性塗膜及び難凍着性塗膜とも塗膜面が平滑で水または油の滑落角が小さいものが良いことがわかった。

3.2 第 2 次選定塗膜の評価試験結果

第 1 次選定塗膜の評価試験結果を踏まえて性能向上を図った第 2 次選定塗膜を表-2 に示す。

表-2 第 2 次選定塗膜

記号	名称	記号	名称
EP	一般エポキシ樹脂塗膜	E-1	シリコンゴム H30,E150
B-1	フッ素イソシアネート	E-2	// H40,E100
D-1	フッ素メラミン樹脂焼付	E-4	// H40,E200
B-17	フッ素パウダー 7μm	E-5	// H20,E200
B-18	フッ素パウダー 4μm	E-6	// H40,E300
B-19	フッ素パウダー 15μm	E-7	// H45,E600

表中の記号 H、E はそれぞれ塗膜単体の硬度、伸び率を示す。

(1) 接触角の測定結果

撥油性塗膜の純水に対する接触角は約 100 度、難凍着性塗膜の純水に対する接触角は約 110 度となった。タービン油に対する接触角は撥油性塗膜では 43~47 度、難凍着性塗膜では 51~63 度となった。

(2) 滑落角の測定結果

撥油性塗膜の純水に対する滑落角は 7~8 度、タービン油に対する滑落角は 8~10 度となった。第 1 次選定塗膜のシリコンパウダーを入れたものと比べて、タービン油に対する滑落角がやや大きくなったが、全体にフッ素パウダーを微細化した効果が現れて小さな値が得られた。

難凍着性塗膜の純水に対する滑落角は 13~23 度、タービン油に対する滑落角は 5~10 度となった。硬度及び伸び率を変えた塗膜を供試したが、滑落角の差は E-7 以外あまりみられなかった。

(3) 重油洗浄性試験結果

第 2 次選定塗膜の汎用及び撥油性塗膜について、第 1 次で行ったと同じ 24℃の温水ジェットで洗浄する試験及び噴き出し圧力を 0.54 Mpa に上げた試験を行った。その結果、第 1 次選定塗膜より洗浄性の向上がみられたが、汎用塗膜と比較して撥油性塗膜に顕著な差が認められなかった。さらに噴き出し圧力を上げた場合、塗膜表面から重油を剥がす効果が見られた。特にこの効果が汎用塗膜より撥油性塗膜に顕著に見られた。写真-1、2 に重油洗浄性試験の結果を示す。

(4) 氷片凍着力評価試験結果

第 2 次選定塗膜について行った氷片凍着力評価試験の結果を図-2 に示す。試験結果からフッ素パウダーを微細化して入れたものが第 1 次選定の同種塗膜より凍着力が小さくなった。またシリコンゴムの硬度及び伸び率を変えて試験をしたが、伸び率が大きくなると凍着力が大きくなる傾向を示した。さらに、氷片を同じ箇所に再度凍着させて試験を行った結果、エポキシ樹脂塗膜以外では性能が向上するものも見ら

れ、繰返し凍結の影響は少なかった。

(5) 塗膜面に塗布した油の流下試験

20℃の恒温室内で行った油の流下試験の結果は 24℃の温水による洗浄試験の結果に類似した結果であった。この試験は洗浄しないでも、油が流下できるようにすれば、塗膜面からある程度油の除去が可能なことを示しているので、設計上の工夫で油の閉塞を防止できる指標となる。写真-3 に C 重油の流下試験結果を示す。

4. 考察

第 1 次選定塗膜の試験結果から、撥水性、撥油性、汚れ除去性等の評価指標となる接触角、滑落角について調べたが、接触角を大きくすれば単純に滑落角が小さくなるのではなく、塗膜表面の構造が重要であることがわかった。表面の粗さ、うねり、フラクタル性等の因子に考慮しなければならない。また重油洗浄性試験、氷片凍着力評価試験からは接触角より滑落角の方に相関性が見られた。これらの結果、比較のために選定した B-1 (フッ素イソシアネート樹脂塗膜) や D-1 (フッ素メラミン樹脂塗膜) が撥水・撥油性とともに平面が平滑であったため、比較的良好な成績であった。

第 2 次選定塗膜は第 1 次選定塗膜の評価試験の結果を踏まえて設計したので、性能の向上が見られた。凍着力についてはフッ素パウダーの微細化、塗膜表面の平滑化により小さくすることができた。また、凍着力とシリコンゴムの硬度や伸び率についても知見が得られた。撥油性については洗浄法の要件を変えれば、D-1 をしのぐ効果が見られたので、さらに改良を進めたいと考えている。

5. むすび

油回収や油処理装置で問題となる高粘性化した油による閉塞を解決する一つ的手段として塗膜の適用を考えるとともに、近い将来実現が目指されているメタンハイドレート輸送を視野に入れて、氷の凍着しにくい塗膜の実用化を目的に共同研究を実施した。初年度としての目標はほぼ達せられたと考える。引き続き、実用を想定したモデル試験を行い、実機への適用を目指して努力したいと考えている。

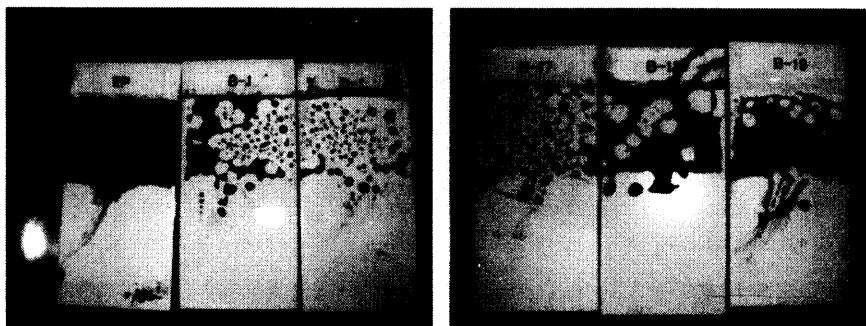
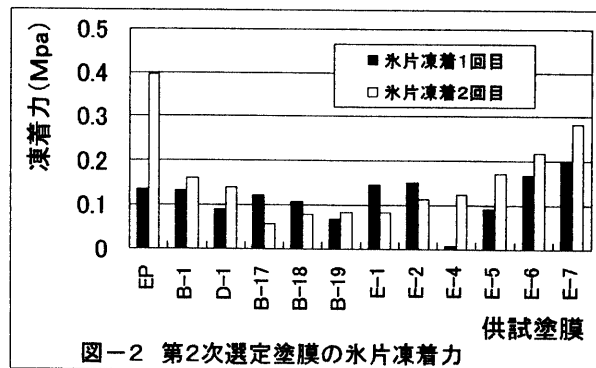
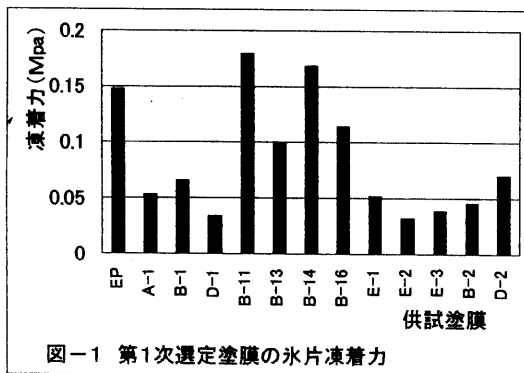


写真-1 重油洗浄性試験結果 (噴出圧力 0.39Mpa)

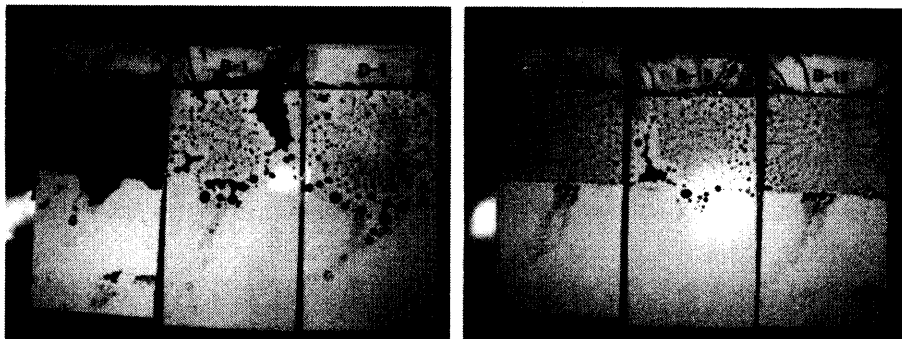


写真-2 重油洗浄性試験結果 (噴出圧力 0.54Mpa)

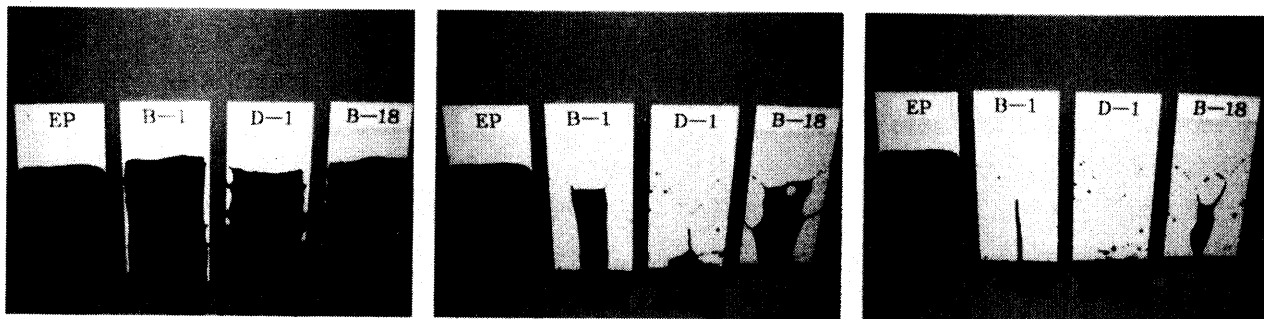


写真-3 塗膜面に塗布したC重油の流下試験 (0,10,20 分経過時)
(参考文献)

1. 高島ほか、寒冷海洋環境下の界面現象の計測法の研究、海上技術安全研究所報告、pp79-82, Vol.1, No.2, 2001
2. 高島ほか、着氷防止に関する研究、第42回船舶技術研究所発表会講演集、pp152-155, 1983
3. 村瀬、濡れない膜、日本機械学会誌、pp20-24, Vol.102, No.962, 1999