練り込み型防藻繊維の開発

加工技術部　加藤和美、西村美郎、小林久行

1. はじめに

養殖網等には以前有機スズ系防汚剤が使用されていたが、毒性のため使用が禁止されたためそれに変わる薬剤を模索している状況である。これらの薬剤は塗布タイプのため、一定期間毎に網の引き上げ、洗浄、再塗布が必要であり、漁業者にとって大きな負担である。繊維中に藻・貝類の付着しにくい防汚剤を含有した漁業用繊維素材を開発できれば産地産業資材関連業界にとって高付加価値製品の開発に貢献できるものと思われる。それにより漁業者の負担軽減並びに需要の低迷、輸入の増加などで厳しい状況にある産地業界の新製品開発に貢献が可能となる。そこで、練り込み型防藻繊維について検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

樹脂

高密度ポリエチレン　（以下PEと略す）
MFR=0.8、5.3

ポリアミド　（以下PAと略す）
ナイロン6

ポリアミドエラストマー　（以下PAEと略す）
吸水率120％　融点204℃

ポリプロピレン　（以下PPと略す）
MFR=13

PAEはエラストマーの中でも吸水率の大きなもので、帯電防止用等の目的で他の樹脂にブレンドして用いるものを使用した。

薬剤

銅、亜酸化銅、銀系抗菌剤(溶出型、非溶出型)、二酸化チタン、ヨウ素、有機窒素系化合物、有機窒素硫黄系化合物、有機亜鉛化合物、有機銅化合物、キトサン

2.2 耐熱性試験

有機系薬剤の耐熱性をDSC（理学電気㈱製TAS-100）を用いて調べた。

2.3 薬剤と樹脂との混練

薬剤とPE、PA樹脂との混練を㈱東洋精機製作所製のラボプラストミル2軸混練押出機を用いて作製した。装置はスクリュー径20㎜、L/D＝25、異方向外回り2軸押出機およびコールドカット方式のペレタイザーからなっている。

2.4 溶融紡糸

モノフィラメントの溶融紡糸は㈱中部化学機械製作所製のTN-35を使用した。装置はスクリュー径35㎜、L/D＝28の押出機および2mの熱水延伸槽からなっている。マルチフィラメントの溶融紡糸は㈱中部化学機械製作所製のポリマーメイトVを使用した。装置はスクリュー径25㎜、L/D＝28の押出機からなっている。

2.5 撚糸

共立機械製作所製ファンシーテスターFT-20を使用して溶融紡糸した繊維を撚糸し、トワインを製造した。

2.6 海水吸水性

真空乾燥した繊維約2gを濾過海水中に24時間浸漬し、浸漬前の重量と遠心脱水後の重量から計算した。

2.7 薬剤溶出性試験

「亜酸化銅」ではトワイン（撚糸）試料3.0gを300mlの蒸留水中に浸漬し、20℃で振とう（120回／分）しながら溶出試験を行った。溶出液は原子吸光光度計で定量した。

「有機窒素系化合物」ではトワイン試料2mを秤量し、180mlの濾過海水中に浸漬し、室温（16～18℃）で振とう（80回／分）しながら溶出試験を行った。溶出液は1日放置後高速液体クロマトグラフィーで定量した。

2.8　水槽防藻性能試験

天然海水を入れた水槽中にトワイン試料を懸垂し、藻類の付着状況を観察した。水温は25℃、蛍光灯による日照時間は14時間に設定した。なお、栄養塩の不足を補うため、ノリ育成試験に使用する栄養液NPM[1]を天然海水10lあたり2ml添加した。

2.9　海洋防藻性能試験

トワイン試料を図1のようにアルミ枠を4分割してネット状に取り付け、蒲郡市三谷町の水産試験場浮桟橋から水面下1mに2月8日に懸垂し、定期的に観察した。

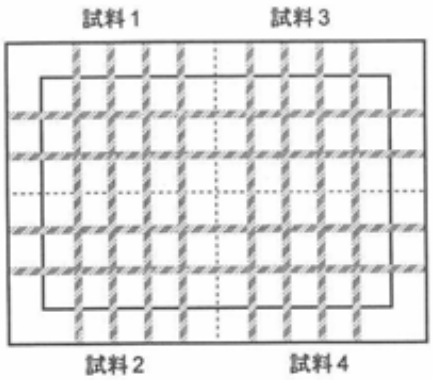

図1　海洋試験用試料

3.　結果及び考察

3.1　溶融紡糸

溶融紡糸する繊維はPE、PAを基本樹脂とし、モノフィラメントを製造した。PAは約10％の吸水性があるため[2]繊維内部の薬剤が吸水した水によって溶出してくると思われるが、PEは吸水性がないため内部薬剤の有効利用は難しい。そこでPEは吸水性を付与するため、PAは吸水性を増加させるために吸水性の大きなPAEをブレンドしてモノフィラメントを紡糸することについて検討することにした。

はじめにPE、PAとPAEのブレンドモノフィラメントの紡糸について検討した。一般的にエラストマーは柔軟性と弾性があるが、繊維形成性には優れていない。今回のPAEも30％までのブレンドでは溶融紡糸に問題は無かったが、それ以上多いブレンド率になると紡糸性の低下や熱水延伸槽での吸水膨潤等の問題が現れた。製造したモノフィラメントの海水吸水性を図2に示す。PAEのブレンドにより吸水性が向上することが確認された。

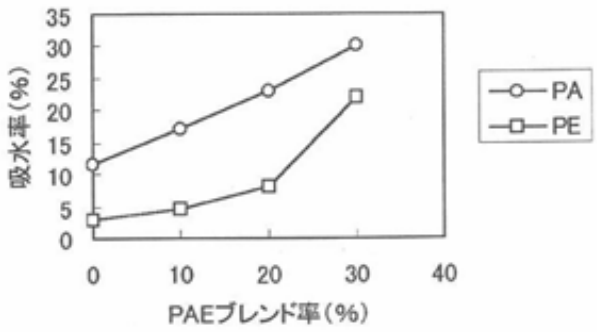

図2　PAEブレンド率と吸水性

次に各種薬剤を混練した繊維の製造について検討した。有機系の薬剤の中には耐熱性の低いものがあり、混練及び溶融紡糸の際に分解してしまうものがある。DSCで調べると「有機亜鉛化合物」は240℃、「有機銅化合物」は260℃まで安定であるのでPA樹脂への混練や紡糸が可能であるが、その他の有機系薬剤では「有機窒素系化合物」は180℃程度から昇華が始まり、「キトサン」、「有機窒素硫黄系化合物」は200℃で分解の発熱反応が見られるためPAへの混練、紡糸は難しい。そこで、これらの耐熱性の低い薬剤についてはPE繊維またはPE/PAEブレンド繊維を低温で製造した。[3]「二酸化チタン」については表面反応であるため芯鞘構造のPPマルチフィラメントについても製造した。

薬剤の混合率は10％を基本とした。ただし「有機亜鉛化合物」、「有機銅化合物」はメーカーよりスライム、藻類に有効であるが、貝、フジツボ類には効果がないので、「亜酸化銅」と併用して使用する必要があるとのことであったので、「亜酸化銅」10％、「有機亜鉛(銅)化合物」5％の含有量とした。また、「ヨウ素」については10％低密度ポリエチレンマスターバッチの形で供給されたが、そのままでは繊維化は困難であったので、高密度ポリエチレンをブレンドして5％濃度にして紡糸した。

PAEブレンド紡糸ではブランクではPAE30％のブレンド率でも製造可能であったが、薬剤を混練すると紡糸性が低下し、延伸切れ、ノズル切れ等が発生し、そのブレンド率での繊維の製造は難しかった。そこで、PAEのブレンド率は全重量の20％とすることにした。製造した繊維を表1に示す。

繊維素材

A　PEモノフィラメント
B　PE/PAEブレンドモノフィラメント
C　PAモノフィラメント
D　PA/PAEブレンドモノフィラメント
E　PPマルチフィラメント

薬剤

1　ブランク
2　銅10％
3　亜酸化銅10％
4　亜酸化銅10％＋有機亜鉛化合物5％
5　亜酸化銅10％＋有機銅化合物5％
6　銀系抗菌剤（非溶出型）10％
7　銀系抗菌剤（溶出型）10％
8　ヨウ素5％
9　有機窒素系化合物10％
10　有機窒素硫黄系化合物10％
11　キトサン10％
12　二酸化チタン10％

表1　製造した繊維試料

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
B	○	○	○	○	○	○	○	○	○			
C	○	○	○	○	○	○	○					
D	○	○	○	○	○	○	○					
E												○

溶融紡糸したモノフィラメントはPEブランクの400デニールを標準繊度とし、薬剤の混練や繊維用樹脂が変化しても同一径となるように設定した。マルチフィラメントは100D/12fを製造した。

3.2　撚糸

溶融紡糸した繊維を次のように撚糸してトワインを製造した。

モノフィラメント　　400D×6×4
マルチフィラメント　100D/12f×7×5×3

3.3　溶出性試験

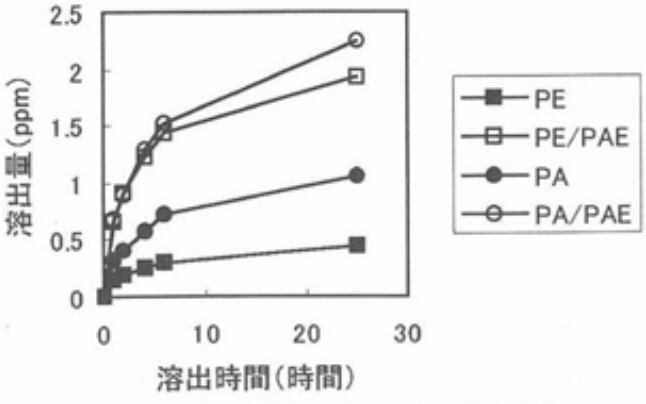

図3　亜酸化銅トワインからの銅溶出量

「亜酸化銅」トワインからの銅溶出量の積算を図3に示す。PEとPAを比べるとPEは溶出が少ない。PEは繊維表面に露出している「亜酸化銅」が有効成分になるのに対し、PAは吸水性を有するため、繊維内部からも溶出するためであると考えられる。両者ともPAEのブレンドにより溶出量が増加している。吸水性の向上により繊維内部からの溶出が増加しているものと考えられる。

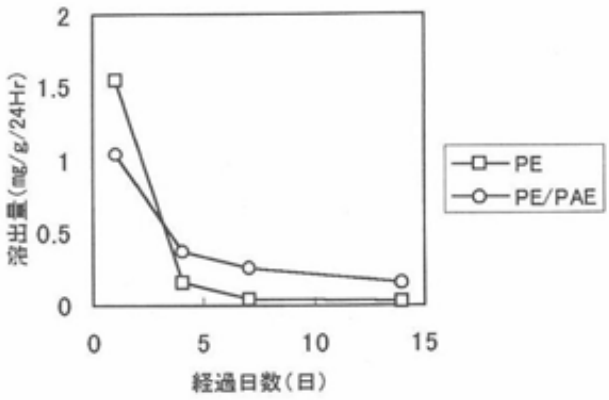

図4　有機窒素化合物トワインからの薬剤溶出量

「有機窒素化合物」トワインからの24時間あたりの薬剤溶出量を図4に示す。PEは初期には溶出するが、その後の溶出は急減する。PAEのブレンドでは溶出量の低下はあるが、日数が経過しても一定量の溶出は続いている。

3.4　水槽防藻性能試験

表2　4週後の水槽防藻試験結果

試料＼付着生物		スライム	藻類（アオサ等）	有殻類 貝類（イガイ等）	有殻類 フジツボ類	無殻類 コケムシ類	無殻類 ゴカイ類	無殻類 ホヤ類	その他
1	A	++	++						
	B	++	++						
	C	++	+++						
	D	++	+++						
2	A	++	+						
	B	++	+						
	C	++	+						
	D	++							
3	A	++	+						
	B	++	+						
	C	++	+						
	D	+							
4	A	++	+						
	B	+							
	C	+							
	D	+							
5	A	++	+						
	B	+							
	C	+							
	D	+							
6	A	++	++						
	B	++	++						ライトグレー
	C	++	++						グレー
	D	++	++						ダークグレー
7	A	++	++						
	B	++	++						
	C	++	++						
	D	++	++						
8	A	++	++						
	B	++	++						
9	A	++	+						
	B	++	+						
10	A	++	++						
11	A	++	++						
12	A	++	++						
	E	++	++						

4週後の水槽防藻性能試験の結果を表2に示す。この試験では夏季条件であることおよび海水中に栄養塩を添加してあるため、藻類の付着が多く見られた。試験試料の中では「銅」、「亜酸化銅」、「亜酸化銅＋有機亜鉛化合物」、「亜酸化銅＋有機銅化合物」、「有機窒素系化合物」が有効であった。特に「亜酸化銅＋有機亜鉛化合物」、「亜酸化銅＋有機銅化合物」の吸水性を向上させたものが良好であった。

「銀（非溶出型）」を混練したPE以外の試料は試験中に灰色への変色現象が見られた。変色の度合いは、PA/PAEブレンドが最も濃く、PE/PAEブレンドは薄く、PAはその中間であった。PEは変色が見られなかった。銀は塩素などのハロゲンに弱く、周囲環境にハロゲンが存在すると容易に結合してハロゲン化銀を形成し、抗菌性能が低下する[4]。吸水性能により海水中の塩素が繊維内部に水とともに侵入し、変色したものと考えられる。したがって吸水性能の大きな物ほど変色が大きく、吸水性の無いPEは変色が少なかったものと思われる。「銀（溶出型）」を混練した試料の変色は観察されなかった。この銀は溶解性ガラス中に封入されているタイプであるため、繊維が吸水しても直接塩素と接触しないため、変色はしなかったものと推測される。

なお、付着度は次のように評価した。

(1) 空欄　　：付着が見られない
(2) ＋　　：わずかに付着が見られる
(3) ＋＋　　：少量の付着が見られる
(4) ＋＋＋　　：かなりの付着が見られる

3.5　海洋防藻性能試験

8週後の海洋防藻性能試験の結果を表3に示す。冬季のため付着生物もスライムだけで付着量も少なくはっきりとした差は現れていないが、「亜酸化銅＋有機亜鉛化合物」、「亜酸化銅＋有機銅化合物」がやや良い結果となっている。銀の変色については水槽試験と同じであった。

4.　まとめ

PE、PAに吸水性の大きなPAEを30％程度までブレンドして溶融紡糸することが可能であった。ブレンドにより繊維の吸水率が増加することが確認された。また、「亜酸化銅」、「有機窒素系化合物」を混練した繊維の薬剤溶出量を調べたとこ

表3　8週後の海洋防藻試験結果

試料＼付着生物		スライム	藻類（アオサ等）	有殻類 貝類（イガイ等）	有殻類 フジツボ類	無殻類 コケムシ類	無殻類 ゴカイ類	無殻類 ホヤ類	その他
1	A	+							
	B	+							
	C	+							
	D	+							
2	A	++							
	B	++							
	C	++							
	D	++							
3	A	++							
	B	++							
	C	++							
	D	++							
4	A	+							
	B	+							
	C	+							
	D	+							
5	A	+							
	B	+							
	C	+							
	D	+							
6	A	+							
	B	+							ライトグレー
	C	+							グレー
	D	+							ダークグレー
7	A	+							
	B	+							
	C	+							
	D	+							
8	A	+							
	B	+							
9	A	+							
	B	+							
10	A	++							
11	A	++							
12	A	++							
	E	++							

ろ、PAEのブレンドにより溶出性が向上した。吸水性の向上により繊維内部の薬剤の有効利用が可能になり、薬効の向上も期待できる。

水槽試験では「亜酸化銅＋有機亜鉛化合物」、「亜酸化銅＋有機銅化合物」の吸水性を向上させたものが良好であった。実際の海洋での防藻性能試験では、冬季のためはっきりとした差は表れなかったが、「亜酸化銅＋有機亜鉛化合物」、「亜酸化銅＋有機銅化合物」に付着が少なかった。

今年度は薬剤の有効利用方法や効果を中心に検討したが、来年度は生物活動の活発な春夏季での効果の確認や効果の持続性等について検討する予定である。

文　献

1）「フリー糸状体の培養」、愛知海苔協議会（1986）

2）「プラスチック・データブック」、工業調査会（1999）

3）加藤、西村、小林、三河繊維研究資料、250、（1999）

4）西野、冨岡、冨田、小林、「抗菌剤の科学」、工業調査会（1997）

5）橋村、柴山、松原、三河繊維研究資料、236、（1988）

6）柴山、加藤、松原、三河繊維研究資料、238、（1989）

7）大川、鈴木、山本、飯尾、「海洋構築物の防汚加工に関する研究（第一報）」、「海洋構築物の防汚加工に関する研究（第二報）」、静岡県浜松工業技術センター研究報告第7号（1997）