

防藻繊維の開発

加藤和美*¹ 西村美郎*¹ 柴山幹生*¹

Development of Antifouling Filament

Kazuyoshi KATO, Yoshiro NISHIMURA and Mikio SHIBAYAMA

Mikawa Textile Research Center, AITEC*¹

各種薬剤を混練した繊維の海洋での防藻性能試験の結果、亜酸化銅と有機亜鉛化合物、有機銅化合物を混練したポリアミド/ポリアミドエラストマーブレンド繊維は優れた防汚効果を示した。しかし、一定期間後、ほや、貝類等が付着し、有効期間に問題を残した。また、繊維の引張強度が弱いという問題点も確認された。しかし、水槽防藻性能試験結果より、これらの薬剤を混練したポリアミド繊維、ポリアミド/ポリアミドエラストマーブレンド繊維は藻類の長期防汚効果が認められたので、ほや、貝類等の付着しない淡水分野において防藻効果が必要な用途等での利用の可能性もあるものと考えられる。

1. はじめに

養殖網等は藻類・貝類等が付着するため、防藻剤を定期的に塗布しているが、その作業は漁業者にとって大きな負担となっている。そこで、防藻性薬剤を予め混練した繊維を製造し、養殖網などに使用可能な漁業用繊維製品を開発することを目的として研究を行った。

2. 実験方法

2.1 試料

樹脂

ポリアミド (ナイロン6)	(PA)
ポリアミドエラストマー	(PAE)
吸水率 120% 融点 204	
ポリエチレン	(PE)
ポリプロピレン	(PP)

薬剤

亜酸化銅、有機亜鉛化合物、有機銅化合物、銅、銀、ヨウ素、有機窒素化合物、有機窒素硫黄化合物、キトサン、二酸化チタン

2.2 薬剤と樹脂との混練

薬剤と PE、PA 樹脂との混練を(株)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。装置はスクリー径 20 mm、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。

2.3 溶融紡糸

モノフィラメントの溶融紡糸は(株)中部化学機械製作所製の TN-35 を使用した。装置はスクリー径 35 mm、L/D = 28 の押出機および 2 m の熱水延伸槽、3.5 m の熱風槽からなっている。

2.4 撚糸

共立機械製作所製ファンシーテスター FT-20 を用い、2 mm 径のトワインを製造した。

2.5 強伸度試験

フィラメント : JIS L 1013 つかみ間隔 20 cm
引張速度 20 cm / 分
トワイン : つかみ間隔 10 cm、引張速度 10 cm / 分
網地 : つかみ間隔 20 cm、引張速度 20 cm / 分、
試料幅 5 cm

2.6 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。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[®] を天然海水 10 l あたり 2 ml 添加した。

2.7 海洋防藻性能試験

トワイン試料を図 1 のようにアルミ合金枠 (60 × 45 cm) を 4 分割してネット状に取り付け、蒲郡市三谷町の浮棧橋から水面下 1 m に平成 13 年 2 月 8 日に懸垂し、定期的に観察した。また、薬剤濃度を变化させた試料は図 2 のようにアルミ合金枠を 2 分割して平成 13 年 6 月 13 日から懸垂して防藻性能を評価した。

*1 三河繊維技術センター加工技術室

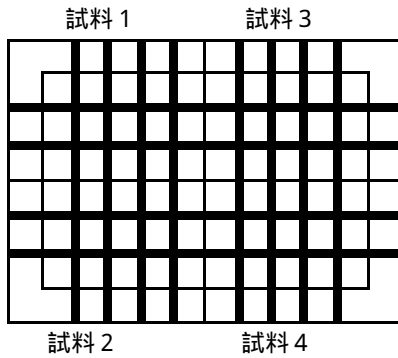



図 1 海洋試験用試料(13年 2月開始)

- (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
- (5) ++++ : 全面に付着が見られる
- (6)  : 貝類等の付着のため評価できない

PE PA

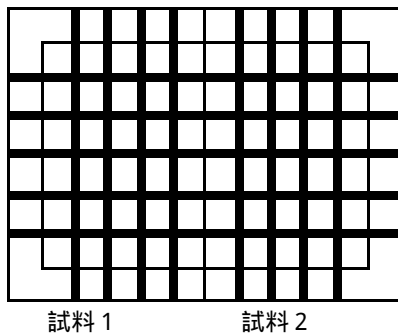


図 2 海洋試験用試料(13年 6月開始)

PE/PAE PA/PAE

図 3 海洋 20 週後のプランク試料

PE PA

1. 結果及び考察

3.1 前年度試料の防藻性能試験

海洋試験防藻では、はじめにスライムが付着し、その後フジツボ、貝類、ほや等の生物が主に付着した。

前年度に 12 種類の薬剤と 5 種類の繊維用樹脂から製造した繊維²⁾の防藻試験(2月試験開始)の長期観察結果では、プランク試料では 4 週頃からスライムが付着し、12 週頃から貝類の付着が始まった。これに対し、「亜酸化銅 10% + 有機亜鉛化合物 5%」、「亜酸化銅 10% + 有機銅化合物 5%」を混練した PA 試料、PA/PAE ブレンド試料に効果がみられた。特に PA/PAE ブレンド試料は 12 週までスライムの付着も見られず、貝類の付着も 16 週までは見られなかった。

しかしこの試料もその後貝類の付着が始まり、20 週後にはほや等の付着が進んでいった。その他では有機窒素化合物を混練した PE/PAE ブレンド試料が初期に効果がみられた。それ以外の試料はプランクと大差はなかった。

20 週後のプランクと「亜酸化銅 10% + 有機亜鉛化合物 5%」の写真を図 3 及び図 4 に、全試料の海洋防藻試験結果を表 1 に示す。

なお、付着度は次のように評価した。

PE/PAE PA/PAE

図 4 海洋 20 週後の「亜酸化銅 + 有機亜鉛化合物」試料

3.2 溶融紡糸

前年度試料の防藻性能試験により防藻効果が確認された「亜酸化銅 10% + 有機亜鉛化合物 5%」、「亜酸化銅 10% + 有機銅化合物 5%」を混練した PA/PAE ブレンド繊維と初期に効果のみられた有機窒素化合物を混練した PE/PAE 試料について薬剤の含有量を変化させた繊維を紡糸した。紡糸した繊維は、「亜酸化銅 10% + 有機亜鉛化合物 2.5%」、「亜酸化銅 15% + 有機亜鉛化合物 5%」、「亜酸化銅 15% + 有機銅化合物 5%」、有機

窒素化合物 15%の4種類とした。

有機亜鉛化合物は熱分解温度がナイロンの溶融温度に近く、240 以上の温度に加熱すると分解するため、それ以下の温度で混練、紡糸する必要があった。そのため、ナイロン系の繊維の紡糸では、わずかな条件変化に

表1 20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		無殻類		
				貝類 (イガイ等)	フジツボ類	コケムシ類	ゴカイ類	ホヤ類
ブランク	A			++++				+
	B			++++				+
	C			++++				+
	D			++++				+
銅	A			++++				+
	B			+++				++
	C			++++				+
	D	++		++				+
亜酸化銅	A			++++				++
	B	+++		++				++
	C			++++				++
	D	++		++				++
亜酸化銅 + 有機亜鉛	A			++++				+
	B			++				+
	C	+++		+				+
	D	+++		+				
亜酸化銅 + 有機銅	A			++++				+
	B			+++				+
	C	+++		++				+
	D	++		+				+
銀 (非溶出型)	A			++++				+
	B			++++				+
	C			++++				+
	D			++++				+
銀 (溶出型)	A			++++				+
	B			++++				+
	C			++++				+
	D			++++				+
ヨウ素	A			++++				+
	B			++++				+
有機窒素	A			++++				+
	B			++++				+
有機窒素硫黄	A			++++				+
キトサン	A			++++				+
二酸化チタン	A			++++				+
	E			++++				+

表中の試料欄の記号は繊維素材を表している。

- 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

より分解してしまうため、条件設定が難しいことが確認された。

3.3 強伸度試験

製造した亜酸化銅系フィラメントの引張強さを図5に示す。亜酸化銅単独の混練では繊維用樹脂を変えても強度変化は少ないが、亜酸化銅と有機亜鉛化合物、

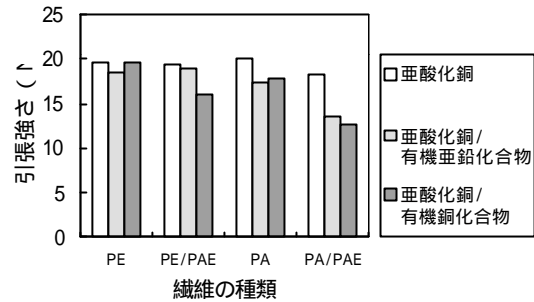


図5 亜酸化銅系フィラメント強度

または亜酸化銅と有機銅化合物を混練した場合、PA/PAEブレンド繊維の強度は低下した。

3.4 水槽防藻性能試験

水槽防藻試験では藻類が付着した。他の繊維には藻類が多量に付着したが、「亜酸化銅+有機亜鉛化合物」、「亜酸化銅+有機銅化合物」を混練したPA繊維、PA/PAEブレンド繊維は14ヶ月後も防藻効果が持続している。

3.5 海洋防藻性能試験

薬剤濃度を变化させた試料を平成13年6月から浸漬して防藻性能を評価した。亜酸化銅を高濃度化(10% 15%)した試料では、スライムの付着は非常に少なくなり網目のきれいな状態が16週続いたが、20週頃から付着が増加していった。有機亜鉛化合物の低濃度化(5% 2.5%)した試料では、有効期間は短くなった。有機窒素化合物については効果はあまりみられなかった。表2に海洋防藻試験結果を、図6~8に付着状況写真を示す。

3.6 製網

「亜酸化銅+有機亜鉛化合物」を混練したPA/PAEブレンド繊維を用いて真珠養殖網等に使用する5.5mm目のラッセルネットを製造した。製網行程では糸切れ等のトラブルは無かった。このネットの引張強さは170N、伸度は31%であり、通常のポリエチレン製ネットの引張強さ360N、伸度40%に比べて強度、伸度共に低い値であった。

表2 12,20,28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		無殻類		
				貝類 (イガイ等)	フジツボ類	コケムシ類	ゴカイ類	ホヤ類
12週	Cu ₂ O:10%、Z:2.5%	+		+				+
	Cu ₂ O:15%、Z:5%							
	Cu ₂ O:15%、C:5%							
	有機窒素:15%	△		+++	+++			++
20週	Cu ₂ O:10%、Z:2.5%	++		+++				+
	Cu ₂ O:15%、Z:5%	+						++
	Cu ₂ O:15%、C:5%	+		+				+
	有機窒素:15%	++		++	++			++
28週	Cu ₂ O:10%、Z:2.5%	△		+++				+++
	Cu ₂ O:15%、Z:5%	+						++
	Cu ₂ O:15%、C:5%	+		+				+
	有機窒素:15%	△		+++				+++

表中の試料欄の記号は次のものを表している。

Cu₂O : 亜酸化銅

Z : 有機亜鉛化合物

C : 有機銅化合物

2. まとめ

ふじつば、貝類等に効果のある亜酸化銅と藻類に効果のある有機亜鉛化合物、有機銅化合物を混練したPA/PAEブレンド繊維は海洋防藻性能試験では一定期間は優れた防汚効果を示したが、その後ほや、貝類等が付着し、有効期間に問題を残した。また、繊維の引張強度が弱いという問題点も確認された。しかし、水槽防藻性能試験結果より、これらの薬剤を混練したPA繊維、PA/PAEブレンド繊維は藻類の長期防汚効果が認められたので、ほや、貝類等の付着しない淡水分野において防藻効果が必要な用途等での利用の可能性もあるものと考えられる。

文献

- 1) 「フリー糸状体の培養」、愛知海苔協議会 (1986)
- 2) 加藤、西村、小林、三河繊維研究資料、252、(2001)
- 3) 橋村、柴山、松原、三河繊維研究資料、236、(1988)
- 4) 柴山、加藤、松原、三河繊維研究資料、238、(1989)
- 5) 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)

Cu₂O:10%、Z:2.5% Cu₂O:15%、Z:5%

図6 海洋12週後の付着状況

Cu₂O:15%、C:5% 有機窒素:15%

図7 海洋12週後の付着状況

Cu₂O:15%、C:5% 有機窒素:15%

図8 海洋28週後の付着状況