

Pigmenter og bundmaling: Nyt simuleringstværktøj

Simuleringer kan understøtte udviklingen af nye pigmentbaserede frigivelsesmekanismer for kemisk aktive bundmalinger

Af Søren Kiil, Institut for Kemiteknik, DTU

Begroning af skibsbunde, også kaldet biofouling (figur 1 og 2), kan have store økonomiske og miljømæssige konsekvenser. Brændstofforbruget stiger, og dermed øges udslippet af sure gasser (SO_2 og NO_x) samt drivhusgassen CO_2 . Omkostninger til genbemaling og tabt fortjeneste, når et skib ligger stille i tørdok for at få fjernet begroning, er ligeledes af stor betydning. Endelig er risikoen for ulykker større, hvis et skib er kraftigt begroet.



Figur 1. Skibsbund angrebet af begroning (J.C. Hempel's Skibsfarve-Fabrik A/S).

Mange forsøg på at forhindre begroning af skibe har, som beskrevet i en tidligere artikel i Dansk Kemi [1], været afprøvet i tidens løb. I dag er den eneste rigtig succesfulde metode brugen af antifoulingmalinger (bundmalinger), der på en kontrolleret vis frigiver aktive stoffer til havvandet i umiddelbar nærhed af skibsskroget. Det mest brugte system har siden begyndelsen af 1970'erne været baseret på en tributyltin selvpolerende co-polymer (TBT-SPC). Miljømæssige bivirkninger af TBT-holdige malingstyper på bl.a. visse havsnegle og østersarter har imidlertid medført, at denne malingstype er ved at blive udfaset. Simuleringsværktøjer kan understøtte udviklingen af nye effektive og miljørigtige bundmalinger.

Krav til bundmalingsteknologi og aktive stoffer

Nye, mere miljørigtige, tinfri malingsteknologier har set dagens lys og er i forskellig grad kommerzialiseret [2]. Disse systemer udvikles og optimeres løbende. Kravene til de kemisk aktive typer, som i de næste mange år vil være de mest udbredte teknologier, er mange. Det (eller de) benyttede aktive stof(fer) skal i sagens natur virke over for begroning i meget små koncentrationer, da antifoulingmalingssystemet ikke må blive tykkere end 300-500 μm og samtidig skal være virksomt i op til 5 år. Filmens kritiske tykkelse er bl.a. bestemt af, at tyndere film giver bedre tørreegenskaber og dermed hurtigere hårdhed. Det betyder ofte, at stoffet, i hvert fald over for visse organismer, har en høj giftvirkning og derfor er potentielt skadeligt for havmiljøet. Derudover skal malingssystemet kunne frigive det aktive stof på kontrolleret vis, så der i hele malingens levetid opretholdes en konstant koncentration af aktivt stof på overfladen af malingen. Det aktive stof skal være stabilt over tid (dvs. at det ikke nedbrydes spontant), og det skal være kompatibelt (foreneligt) med

de andre malingskomponenter (som let kan udgøre 10-15 forskellige stoffer). Endelig må det aktive stof ikke ændre væsentligt i negativ retning på malingens øvrige egenskaber såsom fleksibilitet, hårdhed, evne til at befugte og dispergere pigmenter, farve, vedhæftningsegenskaber, gennemsigtighed mv.

Nye aktive stoffer

Disse mange krav betyder, at der kommer relativt få nye aktive stoffer (biocider) på markedet. Særligt miljøkravene gør, at en godkendelse fra myndighederne let kan beløbe sig til 50 mio. kr. Derfor er det stort set kun de store internationale firmaer, som har specialiseret sig i udvikling af biocider, der markedsfører disse. Malingsproducenterne køber typisk en licens på brugen af stoffet og udvikler selv en malingsteknologi, der kan frigive biocidet med en passende hastighed.

Ofte anvendte biocider i bundmalinger er Sea-Nine, Zinc pyrithione og Zineb (kommercielle engelske navne). Der bruges stadig opløseligt Cu_2O -pigment i alle kemisk aktive malinger, idet Cu^{2+} er meget effektiv over for mange foulingdyr, mens de organiske biocider typisk er virksomme over for alger (planter). På figur 3 er vist, hvordan et typisk kemisk aktivt malingssystem tager sig ud efter eksponering for havvand.

Der er imidlertid også dukket en række aktive stoffer op, hvor biocidklassificeringen endnu er uklar. F.eks. er det lykkedes australske forskere [3], men også andre forskergrupper [2], at isolere aktive stoffer fra tangorganismer, der bruger »biocider« til at holde sig begroingsfri. Stofferne er kemiske forbindelser som f.eks. terpenoider, steroider, fedt- og aminosyrer, og heterocykliske forbindelser (furano- og lactoner). De kan indvirke på metabolismen af foulingorganismerne, påvirke vedhæftningsmekanismerne eller simpelthen virke som »afskrækkende kemikalier«. Danske forskere prøver i et EU-støttet projekt at udvikle en bundmalingsteknologi baseret på aktive enzymer [4]. Ideen er, at enzymerne kan hydrolysere den »lim« som f.eks. rurorganismer sætter sig fast på skibsbunde med. Om enzymer og de »naturlige« aktive stoffer kan betragtes som biocider, når de koncentrerer i en malingsfilm og langsomt frigives, er ikke afklaret. Meget afhænger givetvis af stoffernes evne til hurtigt at blive nedbrudt i havmiljøet. Der findes også et biocidfrit alternativ baseret på silikone, der er så glat, at dyre- og planteorganismer »vaskes af«, når skibet sejler. Indtil videre kræver disse systemer imidlertid, at skibet sejler hurtigere end ca. 30 knob. Endvidere er disse malingstyper mekanisk svage, og der kan forekomme udludning af silikoneolier, der også kan risikere at blive betegnet som biocider.



Figur 2. Forsøg på at fjerne begroning fra stort oceangående skib (J.C. Hempel's Skibsfarve-Fabrik A/S).

Ledningsevne måling



DFM tilbyder

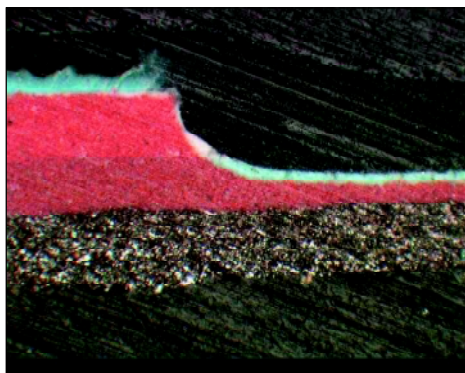
- Elektrolytisk ledningsevne: Måling af opløsninger og salg af certificerede referenceopløsninger
- Kalibrering mod primærnormaler i masse, volumen, længde, elektrisk spænding/modstand, optisk effekt og bølglængde
- Nano metrologi og karakterisering af overflader
- GUM usikkerhedsberegning: Undervisning og salg af software
- Måleteknisk rådgivning og konsulentbistand
- Undervisning i kvalitetsstyring, måleteknik og god vejep praksis



DFM – Dansk Fundamental Metrologi
Matematiktorvet 307 • 2800 Kgs. Lyngby,
tlf. 4593 1144 • info@dfm.dtu.dk • www.dfm.dtu.dk

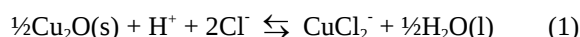
DFM er Danmarks nationale måletekniske institut, som sikrer international anerkendelse af danske måleresultater og kalibreringscertifikater

Figur 3. Tværsnit af bundmaling indstøbt i paraffin ved 200x forstørrelse. Det hvide pigment-udludede lag ses tydeligt. Laget er hvidt, fordi det røde Cu₂O-pigment er blevet opløst af havvandet. Afstanden fra den inerte reference og ned til det udludede lag udgør den del af malingsfilmen, der er poleret væk.



Pigmenternes rolle i den kontrollerede frigivelse

De aktive stoffer, der indtil videre er kommercialiseret, skal som nævnt alle kombineres med opløseligt Cu₂O-pigment for at give en tilstrækkelig bredspektret biocidvirkning. Det er imidlertid håbet hos mange forskere, at de nye stoffer (f.eks. fedtsyrer og enzymer) vil kunne klare opgaven alene. Den store udfordring er derfor, at få stofferne frigivet på en kontrolleret måde, der kan give malingssystemet 3-5 års levetid. En mulighed er at anvende pigmenter med en passende opløselighed (eller opløsningshastighed i det tilfælde, hvor kinetik har betydning) i havvand som »bæremateriale«. Det aktive stof kan »blandes« med et sådant pigment, hvorved der skabes en inhomogen partikelfase med den rette opløselighed. Kravet er, at det aktive stof er partikulært (og altså ikke en organisk væske) og uopløseligt i de anvendte bindermaterialer og solventer. Hvor meget det aktive stof skal udgøre af sådan en partikelfase og hvor høj en total pigmentvolumen-koncentration, der skal benyttes i malingen, afhænger bl.a. af opløseligheden af både det aktive stof og et eventuelt »bæremateriale«. Det er meget lidt sandsynligt at finde et partikulært aktivt stof med den rette opløselighed i havvand, selv om det rent faktisk er tilfældet med Cu₂O, hvor opløsningshastigheden imidlertid også er bestemt af kinetikken for den følgende reversible reaktion:



Ionen CuCl₂⁻ oxideres efterfølgende i havvand til Cu²⁺. Den udbredte brug af Cu₂O i bundmalinger gennem flere hundrede år skyldes således en kombination af en effektiv biocidvirkning kombineret med den rette opløsningshastighed i havvand.

Simuleringsværktøj kan understøtte udviklingen

Man kan ikke simulere sig til, hvordan man i praksis konstruerer et stabilt og funktionsdygtigt bundmalingssystem funderet på et princip om brug af et eller flere opløselige pigmenter. Men man kan bruge en detaljeret matematisk model for malingsopførslen under forskellige forhold til at få genereret specifikationer for pigmentopløseligheder. Specifikationer der for et givent bindermateriale vil resultere i en passende polerings- og udludningshastighed for en kemisk aktiv bundmaling [5]. Poleringshastighed er et mål for, hvor hurtigt malingstykkelsen aftager over tid, og udludningshastigheden angiver, hvor hurtigt de opløselige pigmenter frigives fra malingens overflade. Simuleringen er således en »omvendt beregning« (på engelsk »reverse modelling«), hvor input til modellen er den ønskede opførsel af malingen, og output er den havvandsopløselighed, pigmentet i malingen skal have for at opfylde inputkravet.

De genererede data kan bruges til at eliminere uegnede opløselige pigmenter (de som ikke har den rette opløselighed) og til at identificere, hvilken opløselighed en potentiel



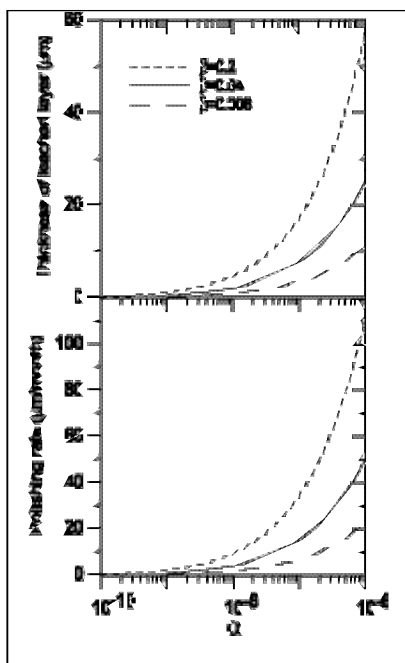
www.buhl-bonsoe.dk



Væskeanalyse

Buhl & Bonsoe kan tilbyde pH-ROSS elektroder, pH-metre og titratorer fra Thermo Orion samt udstyr til analyse af ISE, absorption, konduktivitet samt opløst ilt i laboratorier og procesindustrien.

Virumgårdsvej 12 - 2830 Virum - Tlf.: 45 95 04 10 - info@buhl-bonsoe.dk



Figur 4. Simuleringer, der viser effekten af modelparametrene α og β på den stabile poleringshastighed (polishing rate) og tykkelsen af det pigmentudludede lag (thickness of leached layer) i en kemisk aktiv bundmaling. Både det opløselige pigment og bindermaterialet reagerer med havvandet. Temperaturen er 30°C. Gengivet efter [5], hvor også øvrige parameter-værdier kan findes.

pigmentkandidat skal have for at frigive et givent aktivt stof med en ønsket hastighed. Efterfølgende må man så prøve at finde et opløseligt pigment, der matcher dette kriterium og gennemføre alle de nødvendige eksperimentelle test. Simuleringsværktøjet kan altså ikke erstatte det eksperimentelle arbejde, men det kan accelerere søgningen efter egnede produktkandidater og dermed gøre udviklingsarbejdet mere målrettet.

Eksempel på brug af simuleringsværktøj

De vigtigste fænomener, der har indflydelse på reaktionshastigheden af malingerne, er:

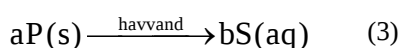
- opløsning af pigmenter
- reaktion og erosion af det aktive bindermateriale
- effektiv diffusion af ioner i det porøse pigment-udludede øverste lag af malingsfilmen
- ekstern massetransport fra malingsoverfladen til havvandet af forskellige ioner og kemiske forbindelser

Det er altså ikke kun de opløselige pigmenter, der reagerer med havvandet, bindermaterialet er også aktivt. For at kunne udvikle en matematisk model til bestemmelse af egnede pigmentopløseligheder er det nødvendigt at kende mekanismen for, hvordan bindermaterialet reagerer med havvandet. Diffusionskoefficienter af aktive stoffer skal også kunne estimeres. Endelig skal den overordnede matematiske model verificeres mod passende eksperimentelle data. Hvordan dette gøres, er beskrevet i [6].

I [5] ses i detaljer, hvordan screeningsværktøjet, der er udviklet på Institut for Kemiteknik, fungerer. Figur 4 viser, som eksempel, simuleringer af, hvordan malingsopførslen (poleringshastighed og tykkelsen af det pigmentudludede lag) afhænger af parametrene α og β [5]. α angiver en dimensionsløs pigmentopløselighed i havvand

$$\alpha = \frac{M_p C_s a}{\rho_p b} \quad (2)$$

hvor M_p er pigmentets molmasse (g/mol), C_s er havvandsopløseligheden (mol/ml), ρ_p er pigmentdensiteten (g/ml) og a og b er støkiometriske koefficienter for den overordnede opløselighedsreaktion (her angivet meget skematisk)



$P(s)$ er det partikulære pigment og $S(aq)$ det opløste aktive stof. β er en dimensionsløs effektiv diffusionskoefficient for $S(aq)$ i det udludede lag. For en typisk værdi af β på 0.04 kan man af figur 4 se, hvilken værdi af α , der skal vælges for at få en ønsket poleringshastighed (frigivelseshastigheden af biocid kunne lige så vel have været specificeret). Er målet f.eks., at poleringshastigheden skal være 15 $\mu\text{m}/\text{måned}$, skal man altså identificere et pigmentmateriale med en dimensionsløs opløselighed på ca. 10^{-7} .

Antager vi som eksempel, at $a=b=1$ og densiteten af pigmentet er 2 g/ml, så skal havvandsopløseligheden af pigment altså være ca. 0.2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (beregnet af ligning 2). Det er en meget lav opløselighed, og blandt de uorganiske faststoffer er det typisk salte af bly og kviksølv, der opfylder dette krav. Interessant nok blev flere af disse stoffer tidligere anvendt i bundmalinger, men er nu udfaset pga. deres miljømæssige bivirkninger. Søgningen efter nye aktive stoffer skal derfor nok være blandt organiske forbindelser som tidligere diskuteret. Når et egnet stof er identificeret, er det nødvendigt med en række eksperimentelle test til afklaring af f.eks.:

- pigmentet må ikke reagere med eller opløses i de andre malingskomponenter;
- pigmentet kan indeholde urenheder, der kan skabe osmotiske celler i malingsfilmen under vandedsponering;
- har pigmentet den rette farve?;
- sikkerheds- og miljømæssige spørgsmål.

Slutteligt skal det nævnes, at visse aktive stoffer vil opløses i bindermaterialerne og dermed ikke findes i en pigmentfase. Ulempen ved dette kan bl.a. være, at udludningen vil forløbe mere ukontrolleret.

Det er så vidt vides endnu ikke lykkedes at commercialisere en malingsteknologi baseret på frigivelse af »naturlige stoffer« eller brug af enzymer, men hvert år publiceres en række artikler med netop dette slutformål.

Konklusion

Udviklingen af nye effektive og miljørigtige kemisk aktive bundmalinger er vanskelig, da mange forskellige parametre skal opfyldes. Matematiske modeller kan være et nyttigt værktøj til at accelerere den eksperimentelle proces. Især når målet er at screene en lang række potentielle produktkandidater. Helt undgå eksperimenter vil man naturligvis aldrig kunne.

For en uddybende beskrivelse af emnet henvises til referencerne [2,5-7].

Forskningsarbejdet er støttet af Statens Teknisk-Videnskabelige Forskningsråd.

E-mail-adresse:

Søren Kiil: sk@kt.dtu.dk

Referencer:

1. Kiil, S., Dam-Johansen, K. (2001) Effektive og miljøvenlige bundmalinger, Dansk Kemi, nummer 12.
2. Yebra, D.M., Kiil, S., Dam-Johansen, K. (2004), Antifouling technology – past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling paints, Prog. Org. Coat., accepteret og i trykken.
3. Steinberg P. D., De Nys R, Kjelleberg, S. (1998) Chemical inhibition of epibiota by australian seaweeds. Biofouling 12(1-3): 227-244.
4. Schneider, I., Allerman, K. (2001) Poster presented at workshop »Environmentally Friendly Marine Coatings«, Gothenburg, Sweden, 17-19 October.
5. Kiil, S. Dam-Johansen, K., Weinell, C.E., Pedersen, M.S., (2002) Seawater-soluble pigments and their potential use in self-polishing antifouling paints: simulation-based screening tool, Prog. Org. Coat., 45, 423-434.
6. Kiil, S., Weinell, C.E., Pedersen, M.S., Dam-Johansen, K. (2001) Analysis of Self-Polishing Antifouling Paints Using Rotary Experiments and Mathematical Modelling, Ind. Eng. Chem. Res., 40(18), 3906-3920.
7. Kiil, S. Dam-Johansen, K., Weinell, C.E., Pedersen, M.S., Arias Codolar, S. (2002) Dynamic Simulations of a Selfpolishing Antifouling Paint Exposed to Seawater, J. Coat. Technol., 74(929), 45-54.