

防污涂料中各成份对渗铜率的影响*

黄修明 李荷芳 尹建德 王玉英

(中国科学院海洋研究所)

赵全生 葛德民

(天津油漆总厂涂料研究所)

船底防污涂料目前仍然是舰船预防附着生物最普遍、最有效的手段,其性能的好坏直接关系到海军的战斗力,海运事业的发展和海洋设施的保护。因此,国内外对防污涂料的研究十分重视。

一种优良的防污涂料必须具备两个特点:适当的渗毒率和良好的持久性。如漆膜封闭性太强,毒物渗出率过低,就起不到应有的防污作用;反之,如果防污涂料渗毒率太高,涂料中的毒物很快就释放完毕,则达不到持久的防污效果。

影响防污涂料渗毒率的因素十分复杂,如防污涂料的组成、使用的海域、舰船的航速、防污涂料的配套、施工条件和质量等,对它都会产生直接的影响。但防污涂料的组成则是其中最主要的因素。

研究防污涂料中各成份对毒物渗出的影响,掌握毒物的渗出规律,合理调节渗出率,可以达到改善防污涂料性能和节约人力物力的效果。本文就几年来防污涂料试验中关于防污涂料某些成份对渗铜率的影响作一综述。

一、测试板的制备和渗铜率的测试方法

将环氧玻璃钢薄板割成 $5 \times 10\text{cm}$ 长方形小片。在一面中央划出 36cm^2 的面积作为涂刷实验漆用。试板制好后,先涂防污涂料配套底漆 831 或云铁硼酸钡底漆两道。然后涂刷实验漆两道。涂刷最后一道实验漆后,在 24 小时内放入海中进行海港浸放实验。在入海后开始的 3—6 天内测定实验漆的初渗数据。此后每隔半个月或一个月测定一次。

实验室内 Cu^{++} 的测试步骤如下:

从海中取回测试片,刮去边缘上的附着生物,用油画笔把漆膜上的微型生物和淤泥刷去(注意不要把漆膜划破)。然后把测试片挂在振荡取样架上洗两次,每次 2 小时。用移液管吸取样品水样 100ml,移入 125ml 的锥形分液漏斗中。加柠檬酸铵液 2.5 ml 摇晃均匀。加 0.1% 铜试剂(二乙胺基二硫代甲酸钠) 2ml,再加四氯化碳 10ml。振荡萃取 2 分钟。略静置片刻,从分液漏斗中放掉 2—3 滴并用滤纸擦净。最后用 1cm 比色槽盛满四

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 1012 号。参加本工作的还有海洋所张枫轩、张兆福同志,涂料所许文、李秀贞同志。

收稿日期: 1983 年 2 月 23 日。

氯化碳萃取液。用 72 型分光光度计(波长 $430\text{m}\mu$) 进行铜的比色测定,记录 O. D. 值并换算其渗出率。

二、实验结果和讨论

1. 成膜物质

涂料施工后依靠成膜物质形成漆膜,它是涂料的重要组成部分。在实验中,我们应用

表 1 不同成膜物质配方及其含铜量

组 别	成膜物质名称	防污涂料编号	含铜量 (%)
低 铜 组	沥青	L-25	27.0
	环氧沥青	72-11	26.2
	聚胺脂沥青	72-12	26.2
	过氯乙烯沥青	72-14	26.2
	过氯乙烯	G ₇₄ -1	26.2
	三甲树脂	72-13	26.2
	氯化橡胶	72-15	26.2
高 铜 组	环氧酯	76H ₇₂ -1	60.0
	热塑性丙烯酸	O-58	65.7
	氯乙烯醋酸乙烯共聚物	O-5	65.7
	丁苯橡胶	O-51	65.7
	丁基橡胶	O-53	65.7
	异丁橡胶	O-54	65.7
	液态丁基橡胶	O-60	65.7

沥青、环氧沥青、过氯乙烯沥青、聚胺脂沥青、三甲树脂、环氧酯、热塑性丙烯酸、过氯乙烯、氯乙烯醋酸乙烯共聚物、氯化橡胶、丁苯橡胶、丁基橡胶、异丁橡胶、液态丁基橡胶等 14 种成膜物质,分别设计了低铜和高铜两组配方,其编号、成膜物质名称及含铜量见表 1。

低铜组的配方除沥青 L-25 的含铜量为 27.0% 而稍高外,其余均为 26.2%。高铜组的配方除环氧酯 76H₇₂-1 的含铜量为 60.0% 而稍低外,其余均为 65.7%。各配方的渗铜曲线见图 1, 2。

低铜组配方一共 7 个,以过氯乙烯、过氯乙烯沥青和沥青三个配方渗铜率较高。前两种的渗铜率波动较大,沥青配方的渗铜率比较稳定。环氧沥青、三甲树脂、聚胺脂沥青和氯化橡胶的渗铜率都偏低。高铜组也是 7 个配方,以丁苯橡胶的渗铜率最大,异丁橡胶的渗铜率最小。绝大部分的高铜配方开始三个月的渗铜率都很大,浪费了不少铜,而实际的防污效果并不好,5—6 个月就失效了。用橡胶类配制的防污涂料还有一个缺点,就是在储存期间容易胶化,从而造成损失。值得注意的是,配制防污涂料用的丁基橡胶和液态丁基橡胶虽只是物态不同,前者分子量较大成固态,后者分子量较小成液态,但据我们测定,它们的渗铜率有明显的差别:丁基橡胶渗铜率小,液态丁基橡胶渗铜率较大。随着液态丁基橡胶分子量的减小,漆膜的封闭性也相应降低,有利于铜的渗出。所以,配制防污涂料最好选用低分子量的品种。

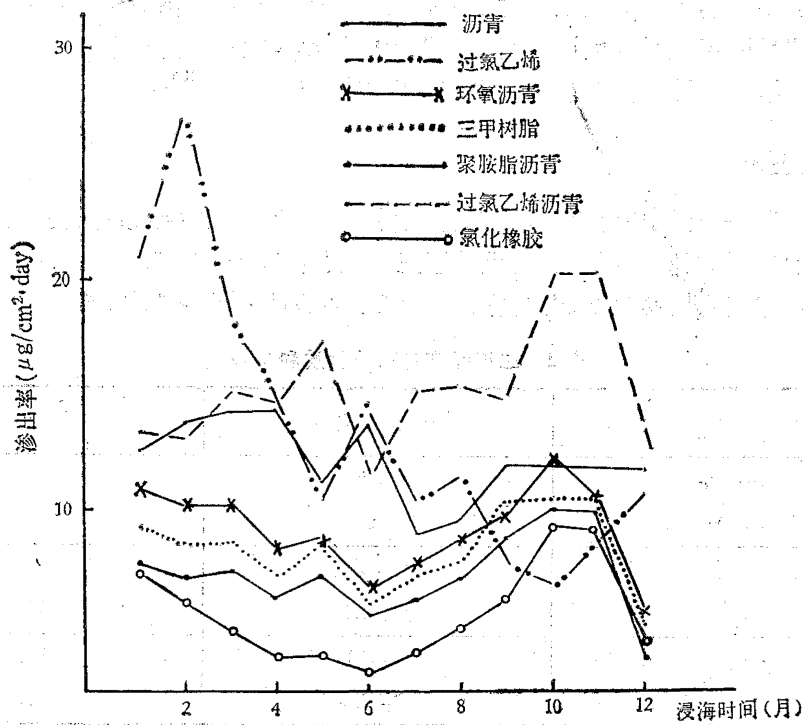


图1 低铜组不同成膜物质的渗铜曲线

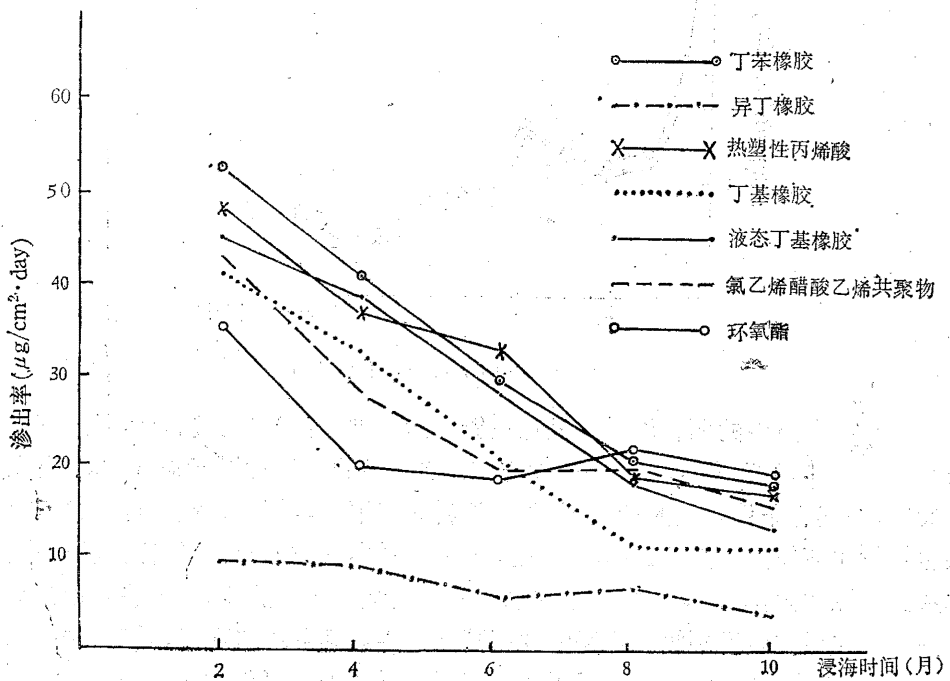


图2 高铜组不同成膜物质的渗铜曲线

上述结果表明,不同成膜物质对渗铜率有很大的影响。从渗铜率、原料来源和价格来考虑,我国当前防污涂料的生产采用沥青作为成膜物质比较合适。而且它还具有耐水性、耐化学药品性、流平性和储存性好等突出的优点。

2. 氧化亚铜

氧化亚铜是一种红棕色粉末,在防污涂料中是作为一种主要毒物而加入的。为了解它的用量与渗铜率的关系,我们设计了三组配方: L-38 与 L-39, J-7 与 J-5, G₇₄-1 与 G₇₄-3。它们的成膜物质、含铜量列于表 2。渗铜曲线见图 3, 4, 5。

表 2 三组配方的成膜物质和含铜量

防污涂料编号	成膜物质名称	含铜量 (%)
L-38	煤焦沥青	27.0
L-39	煤焦沥青	22.0
J-7	氯化橡胶	50.0
J-5	氯化橡胶	34.0
G ₇₄ -3	过氯乙烯	27.0
G ₇₄ -1	过氯乙烯	22.0

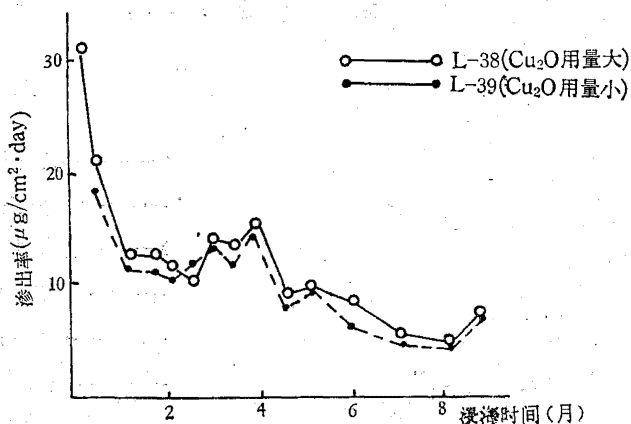
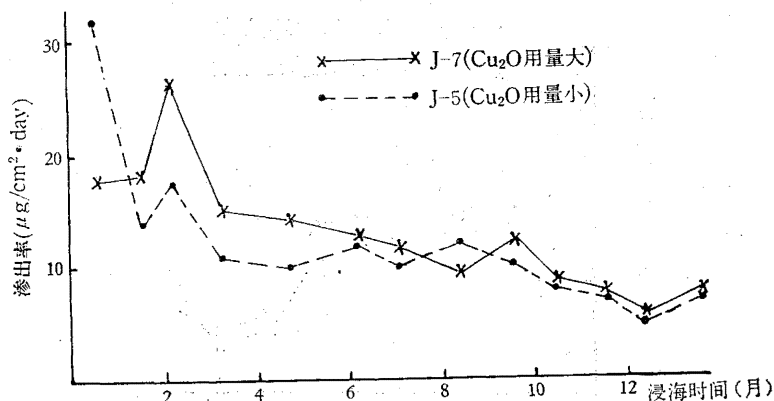
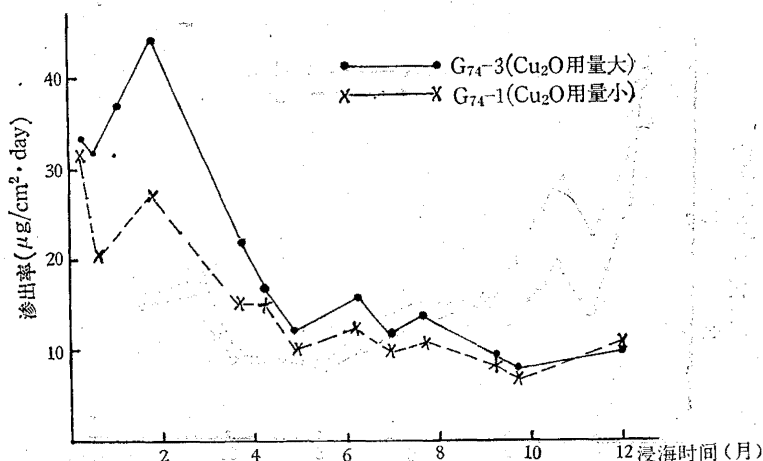


图 3 Cu₂O 用量对渗铜率的影响

上述每组配方中的两种涂料除氧化亚铜用量不同外,其它组成均相同(以下类同)。试验表明, L-38, J-7 和 G₇₄-3 三个配方的渗铜率都高于对比的相应配方。由此可以清楚地看出,在其它条件相同的情况下,防污涂料的渗铜率与氧化亚铜的含量成正比。防污效果也是氧化亚铜用量大的好些。但是,如果涂料中其它成份与毒料比例失调或成膜物质本身封闭性太大,那么即使配方中的氧化亚铜用量很高,也达不到足够的渗铜率。

在生产中经常能遇到氧化亚铜纯度不同这一实际问题。纯度高、质量好的呈鲜红色,纯度低、质量差的呈暗红色。为了了解纯度低、质量差的氧化亚铜可否用于配制防污涂料,与纯度高的有多大差别等问题,我们用河北大城县生产的,纯度超过 95% 的和纯度低

图4 Cu₂O 用量对渗铜率的影响图5 Cu₂O 用量对渗铜率的影响

于90%的两种氧化亚铜设计了一组配方 L-17 和 L-18。L-17 用高纯度的氧化亚铜，L-18 用低纯度的，它们的渗铜曲线见图6。

结果表明，L-17 的渗铜率略高于 L-18，防污效果也好些。由此可知，除了氧化亚铜的用量直接影响渗铜率外，其纯度对渗铜率也有一定的影响，但差别不太大，使用时可根据具体要求决定。

3. 松香

松香的成份主要是不饱和的松香酸及其异构体，以及少量松香酸的结构复杂的酯类和一些不能皂化的氧化树脂。一般涂料用松香的金属皂作为催干剂，或用松香来改变树脂的特性。在防污涂料中，松香也是一种常见的成份，它能在海水中皂化溶解。据资料记载，松香在 pH=8.1—8.3 的海水中溶解度为 $100\mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{day}$ 。我们在过氯乙烯系的防污涂料中调整松香的用量，如 G-2（基料：松香=1:1.16）与 G-5（基料：松香=1:0.7），其渗铜曲线见图7。

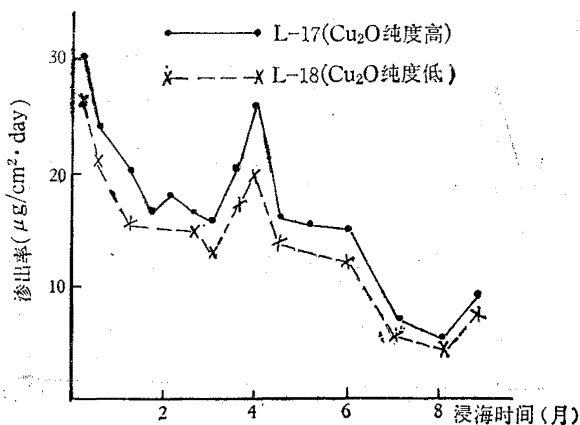
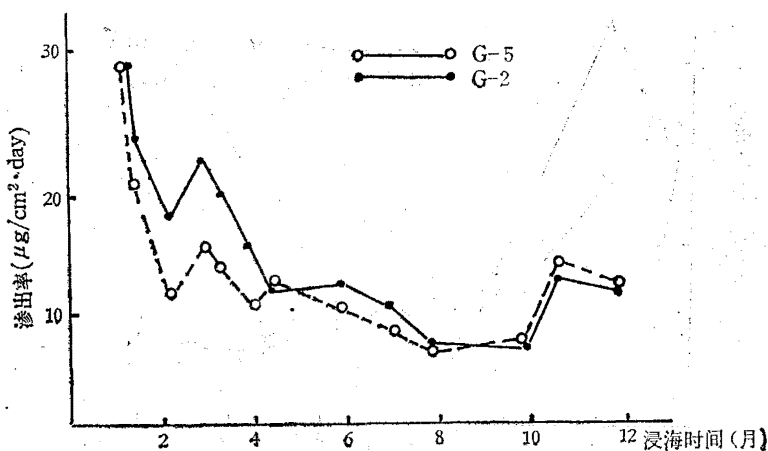
图6 Cu₂O 纯度对渗铜率的影响

图7 松香用量对渗铜率的影响

松香用量大的 G-2 配方初期渗铜率较 G-5 大,而后期渗铜率两者相近。松香有明显的提高防污涂料早期渗铜率的效应。它还能改善漆膜的物理性能, G-2 松香用量高些,漆膜光滑具有韧性,而 G-5 则漆膜龟裂。

4. DDT

DDT 是一种常见的有机杀虫剂,据过去文献的记载,它对藤壶有特殊的毒杀效应,因此在某些防污涂料中也常被用作一种辅助毒料。我们在实验中设计了两组配方: L-2 和 L-17, G-10 和 Cl-10。L-2 和 G-10 都加有 DDT, L-17 和 Cl-10 则没有,其渗铜曲线见图 8, 9。

从图中可看出, L-2 和 G-10 的渗铜率都相应地比较小,说明在防污涂料中加入 DDT 会起到抑制铜离子渗出的作用。通过海港挂板试验,我们看到加有 DDT 的防污试板有的没有藤壶附着,有的也有藤壶,而且附着量并不少于不加 DDT 的配方。DDT 防藤壶附着的作用在青岛海域明显些,在广东湛江港则不显著。因此,关于 DDT 对预

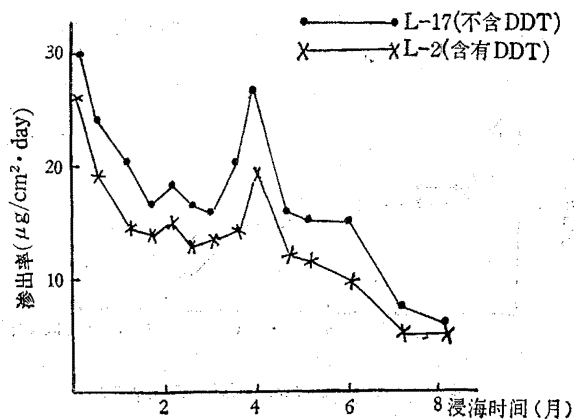


图 8 DDT 对渗铜率的影响

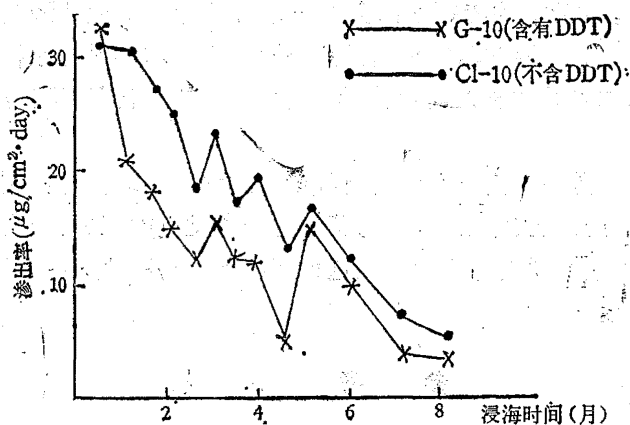


图 9 DDT 对渗铜率的影响

防藤壶附着有特效的说法未必确实。

5. 无水硫酸铜

无水硫酸铜为灰白色粉末,它是铜基性防污涂料常用的辅助性毒物。在实验中,我们设计了一组配方 L-20 和 L-28: L-20 含无水硫酸铜 4%, L-28 不含无水硫酸铜,其它成份完全一样,其渗铜曲线见图 10。

L-20 的渗铜率一般都大于 L-28,尤其是后期更为明显。在海港挂板实验中, L-28 的样板早期就失去防污能力,而 L-20 的样板却保持很长时间还有效。从实验结果看来,在防污涂料中加入适量无水硫酸铜对增大防污涂料的后期渗铜率有一定好处,并能相应地提高其防污性能;特别对含铜量较低的一般类型的防污涂料,无水硫酸铜的影响更为明显。

在防污涂料中,除了上述五种对渗铜率影响较大的成份外,为了改善漆膜的粘着性和涂刷性,往往加入一些亚油酸铜、萘酸铜、醇酸树脂等辅助基料;为了提高漆膜的机械强

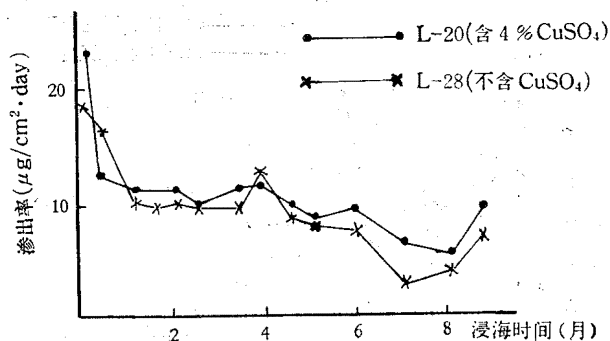


图 10 无水硫酸铜对渗铜率的影响

度、降低成本,经常加入一些氧化锌、氧化镁、重钙、沉淀硫酸钡、硅藻土、铁黄、铁红、山东红土等填充料及颜料。由于这类辅助基料属于酯类或皂类的化合物,在微碱性的海水中具有一定的溶解性,对涂料的渗铜率都会有一定的影响。如亚油酸铜和苯酸铜会提高渗铜率,而且两者的作用几乎相同,实际防污效果也相近。填充料对涂料的渗铜率也有正效应;但要特别注意,加入量如过大,会使漆膜发生严重的“粉化”现象,导致防污涂料的过早失效。

上述实验结果都是在改变防污涂料单种成份的情况下取得的,它对设计和改善配方性能有一定的帮助。但在实际工作中,为了获得一个优良的配方,经常要同时变动多种成份,它们之间的相互关系就更为复杂。在这种情况下,可采用多因子正交实验的方法,以求得各成份的最适配比。

参 考 文 献

- [1] Barnes, H., 1949. Antifouling compositions accuracy of leaching rate determinations. *Jour. Soc. Chem. Ind.* 68: 305—308.
- [2] Hanson, N. W. and R. F. Jervis, 1946. Leaching rate tests on antifouling compositions. A testing method for Inland stations. *Jour. Soc. Chem. Ind.* 65: 329.
- [3] Ketchum, B. H., J. D. Ferry, A. C. Redfield and A. E. Burns, 1945. The evaluation of antifouling, paints by leaching rate determinations. *Ind. Eng. Chem.* 37: 456—460.
- [4] Ketchum, B. H., J. D. Ferry and A. E. Burns, 1946. Maintenance of leaching rate of antifouling paints formulated with soluble matrices. *Ind. Eng. Chem.* 38: 931—936.
- [5] Manson, F. 1962. Marine fouling and antifouling paints. *Aust. Paint Jour.* 8(9): 11—21, 25.
- [6] Partington, A. 1960. Mode of action on soluble matrix antifouling compositions. *Nature* 187: 1105—1106.
- [7] Partington, A. and P. F. Dum, 1961. The limitations of leaching rate determinations of antifouling compositions. *Jour. Oil. Colour Chem. Assoc.* 44: 869—881.
- [8] Woods Hole Oceanographic Institute, 1952. Marine fouling and its prevention. prepared for Bureau of Ship, Navy department, U. S. Navy Inst. Annapolis, Maryland. pp. 241—365.

THE INFLUENCE OF ANTIFOULING PAINT COMPONENTS ON COPPER LEACHING RATE*

Huang Xiuming, Li Hefang, Yin Jiande and Wang Yuying

(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

Zhao Quansheng, Ge Demin

(Coating Institute of Tianjin Paint and Varnish Main Works)

ABSTRACT

Organic tin coatings have been in use world-wide in recent years, but most of anti-fouling paints for marine vessels now are still based on the successful use of cuprous oxide.

The antifouling paint must release enough copper into sea water by dissolution of cuprous oxide and form a poisonous surface layer which repels the attachment of marine organisms. It is therefore necessary to maintain a steady leaching rate not too low nor too high. A low leaching rate may result in heavy fouling rapidly.

There exist some relation between the copper leaching rate and the paint ingredients. If this relation is well balanced, the copper leaching rate will be improved and economic benefit be gained. In order to make a comparative study, we have designed a series of pair formulations in our present experimentation.

Spectrophotometry is used to determine the copper leaching rate in lab. The procedure is as follows:

1. Transfer 400 ml of sample to a funnel, add 10 ml ammonium citrate solution and 2 ml of 0.1% sodium deethylocarbonate solution.
2. Add 10 ml carbon tetrachloride reagent, shake for 2 minutes to extract the cuprous complex and then wait a moment to allow the phases to separate.
3. Run the lower aqueous layer into a 1 cm cell. Measure the optical density at wave length of 440 μm using 72 spectrophotometre.

The results obtained show that the paint components, the varieties of film-forming vehicle, quality and amount of cuprous oxide, pigment and other supplementary agents etc. have pronounced effect on the leaching rate and antifouling properties. According to the action of various components, it can be classified into two types: 1) rosin, ZnO , MgO and CuSO_4 which could promote the copper leaching rate, especially the first one, which could significantly increase the initial leaching rate. 2) DDT, the addition of which will reduce copper leaching rate.

*Contribution No. 1012 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.