



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Udvikling af indkapslede biocider til brug i bundmaling

Miljøprojekt Nr. 1420, 2012

Titel:

Udvikling af indkapslede biocider til brug i bundmaling

Forfattere:

Sune Dowler Nygaard, Gitte Sørensen, Anne Louise Nielsen –
Teknologisk Institut
Ulrik Bork, Dorthe Hillerup – Hempel A/S

Udgiver:

Miljøstyrelsen
Strandgade 29
1401 København K
www.mst.dk

År:

2012

ISBN nr.

978-87-92903-04-4

Ansvarsfraskrivelse:

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse.

Indhold

FORORD	5
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	7
SUMMARY AND CONCLUSIONS	9
1 INDLEDNING	11
1.1 BAGGRUND	11
1.2 FORMÅL	11
1.3 PROJEKTETS PARTNERE	12
2 UDVIKLING AF MIKRO- OG NANOPARTIKLER MED INDKAPSLET BIOCID TIL BUNDMALING	13
2.1 INDLEDENDE FREMSTILLING AF PARTIKLER	13
2.2 SYNTESE AF MIKROPARTIKLER	14
2.3 SYNTESE AF NANOPARTIKLER	14
3 FREMSTILLING OG KARAKTERISERING AF MIKRO- OG NANOPARTIKLER MED INDKAPSLET BIOCID	17
3.1 INDLEDENDE FORSØG	17
3.2 MIKROPARTIKLER MED INDKAPSLEDE BIOCIDER	19
3.3 FREMSTILLING AF NANOPARTIKLER MED INDKAPSLET BIOCID	29
4 EVALUERING AF MIKROPARTIKLER MED INDKAPSLET BIOCID TIL BRUG I BUNDMALING	31
4.1 UDVASKNINGSFORSØG	31
4.2 TEST AF PARTIKLER MED INDKAPSLET BIOCID I BUNDMALINGSMATRICE	35
4.3 PANELTESTS	38
4.4 KONKLUSION	61
4.5 PERSPEKTIVERING	62
4.6 FORKORTELSER	62

Forord

I en tid, hvor miljøhensyn vejer stadig tungere hos producenter og slutbrugere af alle typer produkter, er der en konstant søgen efter nye teknologier, der kan mindske miljøbelastningen fra en række dagligdags produkter.

Bundmaling til såvel fritidsfartøjer som til kommercielle skibe indeholder biocid for at forhindre begroning, når skibene er i vandet. Konventionelle bundmalinger afgiver relativt store mængder biocid til vandmiljøet, og der er både i industrien, hos de lovgivende myndigheder og ved slutbrugeren et ønske om at mindske denne udledning. Miljøstyrelsen har derfor udbudt puljen Miljøeffektiv Teknologi til udvikling af miljøteknologier, som er målrettet forventningerne til fremtidens miljøudfordringer i Danmark, EU og globalt.

Projektet blev fulgt af en følgegruppe bestående af:

- Lise Samsøe-Petersen, Miljøstyrelsen (formand).
- Steen Karlsen, Danmarks Farve- og Limindustri.
- Jesper Højenvang, Dansk Sejlunion.
- Sune D. Nygaard, Teknologisk Institut.

Sammenfatning og konklusioner

Teknologisk Institut og Hempel A/S har i nærværende projekt udviklet nye indkapslingssystemer til industrielt anvendte biocider. Projektet har haft til formål at udvikle nye metoder til fremstilling af mikropartikler med et indhold af indkapslet biocid, der kan anvendes i bundmaling. Formålet med dette er at sikre, at det indkapslede biocid i bundmalingen frigives på en kontrolleret måde, således at effekten af biocidet forlænges i bundmalingen med mindre begroning til følge.

Teknologien, som projektet bygger på, gør det muligt at fremstille mikropartikler af silicium, hvori biocidet inkorporeres i partiklernes porøse indre med det formål at skabe en kontrolleret frigivelse fra mikropartiklerne til bundmalingen. Dette er blevet demonstreret på laboratorieniveau i projektet. Fem industrielt anvendte biocider er blevet mikroindkapslet. Disse er efterfølgende blevet anvendt til at fremstille en række forsøgsbundmalinger. De færdige bundmalinger ligner med hensyn til egenskaber og overflader de eksisterende kommercielle malinger.

De fremstillede bundmalinger med mikroindkapslet biocid er efterfølgende blevet påført testpaneler, som over 1-2 år er blevet testet på teststationer i det marine miljø i Danmark, Spanien og Singapore.

De opnåede resultater fra de gennemførte laboratoriestudier viser, at bundmalinger med indkapslet biocid har performance og egenskaber, der er sammenlignelige med malinger med frit biocid. Det har ikke været muligt entydigt at påvise, at de nyudviklede formuleringer med indkapslet biocid markant forlænger bundmalingens levetid i det marine miljø.

Summary and conclusions

In this project the Danish Technological Institute and Hempel A/S have developed a new encapsulation system for industrially applied biocides. The project focuses on development of new methods for producing microparticles with encapsulated biocide for use in antifouling paints for yachts and ships. The purpose is to be able to control the release of the encapsulated biocide to the paint, thereby extending the biocide's effect in the paint and subsequently reducing the fouling.

The technology used in the project facilitates production of microparticles from silicon, where the biocide is incorporated in the porous core of the particles, with the purpose of providing a controlled release to the antifouling paint. The success of this technology was demonstrated in the laboratory by the present project.

Five industrially applied biocides have been encapsulated and subsequently used to produce a number of test paints. When it comes to properties and surface, the test paints are similar to existing commercial paints.

The antifouling paints with the micro-encapsulated biocide were later applied on sample panels, which during a period of 1-2 years have been tested at research stations in marine environments in Denmark, Spain and Singapore.

The results achieved from the very comprehensive test studies show that the antifouling paint with encapsulated biocide have same performance and properties as paint with standard non-encapsulated biocides. It has not been possible to conclusively demonstrate that the newly developed formulations with encapsulated biocide significantly extend the life of the antifouling paints in marine environment.

1 Indledning

1.1 Baggrund

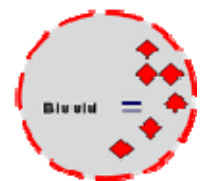
Begroninger i form af alger og rur på den del af et skib, der ligger under vandoverfladen, er af stor økonomisk og miljømæssig betydning for skibsfarten, idet væksten af organismer under vandlinjen øger skibenes vandmodstand og følgelig brændstofforbruget.

En række kemiske forbindelser baseret på forskellige metaller som tin, zink og kobber har traditionelt været benyttet til at forhindre væksten af marine organismer på skibenes areal under vand. En del af disse biocider er det i dag forbudt at anvende på grund af deres tendens til at ophobes i det marine miljø. En række biocider er dog stadig godkendt til anvendelse ifølge den nyeste miljølovgivning, bl.a. de kemiske forbindelser kobber(I)oxid, Sea-Nine, Ecomea (er i øjeblikket under godkendelse i EU) samt kobber- og zink-pyrithione. Dog ønsker såvel producenter af bundmaling som miljømyndighederne at minimere forbruget af biocider generelt.

Konventionel bundmaling virker ved, at indholdet af biocid, der dræber de organismer, der foranlediger begroningerne, frigives fra malingsoverfladen til det omgivende vandmiljø. For at sikre en lang effekt af bundmalingen ønsker man derfor, at biocidet frigives fra bundmalingen til vandet med en konstant hastighed. Dette kan dog ikke altid lade sig gøre med traditionelle bundmalingstyper. Især i tiden umiddelbart efter påføring frigives der med traditionelle bundmalinger større koncentrationer af biocid end nødvendigt for at bekæmpe begroning. Dette er uønsket, idet det foranlediger et relativt hurtigt fald i bundmalingens effekt, da biocidet vaskes væk, og samtidig betyder det, at der udledes unødvendigt store mængder biocid til vandmiljøet.

1.2 Formål

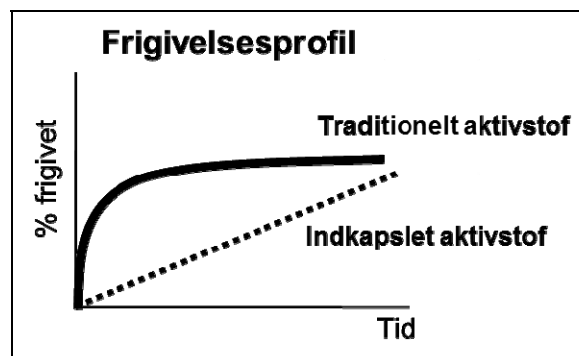
Projektet mellem Teknologisk Institut og Hempel A/S har til formål at udvikle en ny bundmaling, som ved hjælp af en kontrolleret frigivelse af indkapslede aktivstoffer hæmmer væksten af marine organismer ved skibsbunden. Dette har to ønskbare effekter. For det første minimeres påvirkningen af det omgivende vandmiljø, da der kun udledes den mængde biocid, som er nødvendig for at opnå den ønskede biologiske aktivitet. For det andet kan den nyudviklede bundmaling bibeholde en god effekt mod begroning i længere tid end tidligere, da indholdet af biocid ikke udvaskes så hurtigt.



Figur 1.1 Indkapslet aktivt biocid - skematisk overblik

I projektet udvikles og tilpasses den nyeste forskning og teknologi inden for indkapsling af aktivstoffer (ofte udviklet til farmaceutiske produkter) til også at kunne anvendes med biocider i bundmaling. Projektets partnere har fokuseret på at demonstrere et nyt koncept for bundmaling, der er baseret på indkapsling af biociderne i mikro- eller nanopartikler, hvor traditionel bundmaling indeholder biocidet i sin frie, ikke-indkapslede form. Ved at indkapsle biocidet forventes det, at der sikres en kontrolleret og konstant

frigivelse af aktivstoffet, i dette tilfælde biocidet, fra den indkapslende skal og ud i malingsfilmen og ultimativt i vandmiljøet. Den overordnede idé med indkapsling ses på Figur 1.2.



Figur 1.2 Skitse af den forventede effekt af indkapslingen på frigivelsesraten af biocid fra bundmaling

Konceptets enkeltelementer er grundlæggende publiceret i den videnskabelige litteratur, hvor indkapslingsteknologi er veldokumenteret, hvad angår farmaceutiske produkter med kontrollerede frigivelsesapplikationer, såsom depotpiller. Indkapslingsteknologien og dens anvendelse inden for bundmaling til skibe er indtil nu uafprøvet på det danske marked, mens det er testet et lignende produkt hos Dow Chemical.¹

1.3 Projektets partnere

Det i rapporten beskrevne arbejde er blevet udført i samarbejde mellem Hempel A/S og Teknologisk Institut, Center for Kemi- og Bioteknik samt Kemisk og Mikrobiologisk Laboratorium. Teknologisk Institut har produceret alle de anvendte variationer af partikler med indkapslet biocid og udført de fysiske-kemiske test på partiklerne for at bestemme deres anvendelighed i bundmalingen samt stået for rapportering. Hempel A/S har forestået opblanding i bundmalingsmatricer, påmaling af emner og udsættelse på testtraftekter i Danmark, Spanien og Singapore.

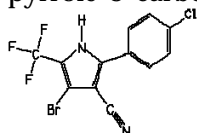
¹ http://www.dow.com/microbial/applications/ma_ma_products.htm#3

2 Udvikling af mikro- og nanopartikler med indkapslet biocid til bundmaling

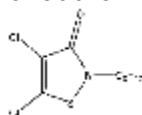
2.1 Indledende fremstilling af partikler

I det udførte projekt er der fokuseret på at udvikle indkapslingsteknologier med biociderne Econea, Sea-Nine og ZnPt, da disse biocider er kompatible med de traditionelle bundmalingsmatricer og samtidig forventes at have den mest positive miljøprofil. Det skal dog nævnes, at Econea endnu ikke er godkendt i EU, men forventes at opnå godkendelse i løbet af 3-5 år, hvorfor Econea er inkluderet i arbejdet. Partikler med de tre ovennævnte biocider i indkapslet form er alle blevet testet i malingsmatricer ved Hempel A/S – se afsnit 3.5.

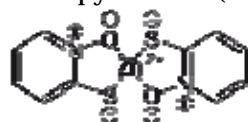
- Econea (4-bromo-2-(4-chlorophenyl)-5-(trifluoromethyl)-1H-pyrrole-3-carbonitrile) CAS-nr: 122454-29-9



- Sea-Nine (4,5-dichloro-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one) CAS-nr: 64359-81-5

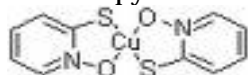


- Zink-pyrithione (ZnPt) CAS-nr. 13463-41-7

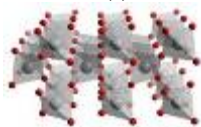


Derudover er biociderne kobber-pyrithione og kobber(1)oxid blevet studeret indledende i projektet, men er pga. problemer med opløselighed og indkapslingseffektivitet udeladt af det videre arbejde.

- Kobber-pyrithione (CuPt) CAS-nr. 154592-20-8



- Kobber(I)oxid (Cu₂O) CAS-nr. 1317-39-1



2.2 Syntese af mikropartikler

I dette afsnit gennemgås kort de i projektet udførte partikelsynteser. Syntesebeskrivelserne er så detaljerede, at de er direkte replikerbare.

Der er udført nedenstående partikelsynteser, hvor biocidet loades direkte ind i partiklerne.

2.2.1 Forsøgsbeskrivelse for fremstilling af mikropartikler

Mikropartiklerne fremstilles ved sammenblanding af tre opløsninger, som benævnes Mix 1, 2 og 3. Mix 1 leverer co-polymeren, der sikrer dannelsen af partiklerne. Mix 2 sikrer, at biocidet kommer ind i partiklerne, mens Mix 3 sikrer, at partiklerne gøres robuste og veldefinerede ved dannelse af en porøs silikaskal omkring biocidet.

Fremstilling af Mix 1

2,0 g EO₇₆-PO₂₉-EO₇₆ co-block polymer afvejes. 146 ml Milli-Q vand og 24 ml 1 M saltsyre tilsættes, og der omrøres, til alt polymer er opløst, og opløsningen fremstår klar.

Fremstilling af Mix 2

Biocid (se mængder i afsnit 3.1) afvejes, og der tilsættes 32 ml ethanol eller andet opløsningsmiddel, se afsnit 3.1. Når opløsningen/suspensionen er homogen, kan den anvendes.

Fremstilling af Mix 3

Til 15,0 ml Milli-Q vand tilsættes 5,0 ml natriumsilikatopløsning (SiO₂/NaOH).

Reaktionsbetingelser

Til en omrørt blanding af Mix 1 tilsættes Mix 2 over 2-3 min., hvorved der dannes en uklar reaktionsblanding. Der skrues op for omrøringen, og Mix 3 tildryppes ved hjælp af en sprøjtepumpe over ca. 15 minutter. Efter tildrypning justeres pH til ca. 5,6 med 1 M NaOH. Herefter stoppes omrøringen. Kolben beskyttes mod lys og henstår i 3 timer, mens natriumsilikat krydsbinder, og partiklerne hærder. Herefter filtreres partiklerne fra og vaskes med H₂O (600 ml). De våde partikler opbevares i glas med tætsluttende låg. Partiklerne kan efterfølgende frysetørres, så vand undgås i malingsmatricerne.

2.3 Syntese af nanopartikler

2.3.1 Forsøgsbeskrivelse for fremstilling af silika-nanopartikler (25 nm)

Nanopartiklerne fremstilles ved sammenblanding af det overfladeaktive stof Pluronic F127, der er en co-polymer, som sikrer dannelsen af partiklerne.

Efterfølgende tilsættes tetraethylorthosilikat (TEOS) og diethoxydimethylsilane (DEDMS), som ved en silikeringsreaktion gør partiklerne fysisk robuste.

Pluronic F127 (0,60 g) opløses i 0,85 M saltsyre (9,5 ml) under omrøring. Herefter tilsættes TEOS (1,0 g), og den let turbide opløsning omrøres i 1,5 time, indtil den igen er klar. Herefter tilsættes DEDMS (0,080 g) i én portion efterfulgt af omrøring natten over. Den klare og farveløse opløsning rengøres herefter ved dialyse; SpectraPor dialyse pose MW cutoff 6-8000; mod Milli-Q vand (1000 ml). Vandet skiftes ca. 3 gange i løbet af 5 timer, indtil pH ikke længere ændrer sig i Milli-Q vandet. Suspensionen med nanopartikler har et højt vandindhold og kan derfor ikke umiddelbart tilsættes malingsmatricerne.

Til de rengjorte partikler tilsættes ren biocid (30 mg), og blandingen omrøres min. 24 timer, hvorefter det afgøres ved visuel vurdering, om biocidet er optaget af partiklerne.

3 Fremstilling og karakterisering af mikro- og nanopartikler med indkapslet biocid

3.1 Indledende forsøg

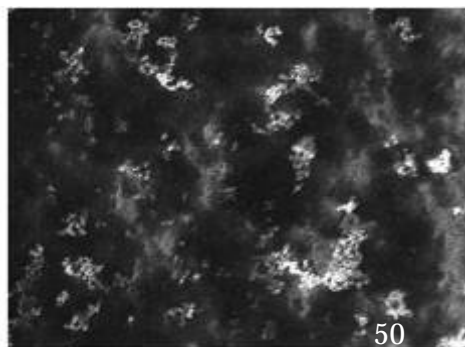
Der er i den til projektdeltagernes tilgængelige viden ikke tidligere publiceret artikler eller beskrivelser af brugen af indkapslede biocider i bundmalingsystemer. Der er derfor en række praktiske forhold, der skal afklares vedr. interaktionen mellem mikropartiklerne og bundmalingsmatricerne, førend et egentligt bundmalingsprodukt kan fremstilles. Det er nødvendigt at fremstille en række mikropartikler med kendte egenskaber og fuld reproducerbarhed, således at disse kan bruges i de indledende udviklingstrin på Hempel A/S. For effektivt at kunne studere partikelsyntesen og den videre brug af partiklerne med indkapslet stof i bundmalingsproduktion er der derfor udført en række studier, hvor der i stedet for biocid indkapsles 1,3,5-trimethylbenzen (TMB), også kaldet mesitylen. Dette fungerer som et modelstof for biociderne.

3.1.1 Dummy-partikler til brug i malingsudvikling

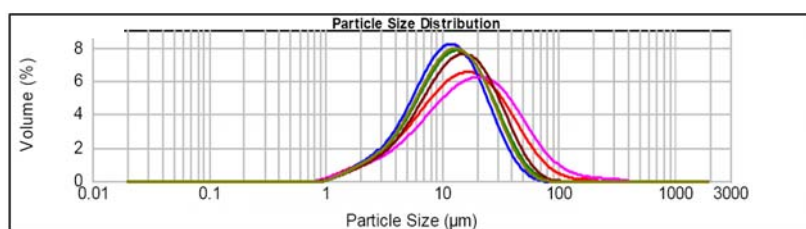
Der er i projektet fremstillet en række batches (seks) af mikropartikler - jf. synteseforskriften i kapitel 2.2.1 – med et indhold af stoffet TMB. TMB bruges som modelstof for de kommende aktive stoffer, ovennævnte biocider. TMB er en attraktiv modelforbindelse, idet TMB indkapsles i partiklerne på en velbeskrevet måde, hvorfor partiklerne får en morfologi, der ligeledes er fuldstændigt velbeskrevet, og som kan reproduceres gentagne gange. Endvidere er TMB på linje med de fleste af aktivstofferne meget hydrofobt, hvorfor synteseresultater fra arbejdet med TMB kan overføres direkte til arbejdet med biociderne.

De seks portioner af TMB indeholdende mikropartikler er karakteriseret vha. partikelstørrelsesmålinger og SkanningElektronMikroskopi (SEM), hvorved det er fundet, at de har de fra litteraturen forventede fysiske karakteristika. Partiklerne er sfæriske (Figur 3.1) og ca. 1 μm i diameter, men klister i vandig suspension sammen til større aggregater (Figur 3.2).

På grund af vandindholdet i partikelsuspensionerne viste det sig at være umuligt at teste de TMB-indeholdende mikropartikler direkte i malingsmatricerne på Hempel A/S, idet vandindholdet ødelagde malingsmatricen. En vigtig læring fra arbejdet med de TMB-indeholdende dummy-partikler var derfor, at alle efterfølgende fremstillede partikler skal frysetørres inden tests i maling eller udvaskningsforsøg for at sikre et lavt vandindhold. Frysetørring anvendes for at mindske sammenklumpningen af partiklerne og for at sikre en god opslæmningsevne efter tørring.



Figur 3.1. SEM-billede af dummy-partikler, hvor der ses antydning af sfæriske partikler i mikrometerstørrelse. Partiklerne ses som lyse/hvide pletter mod den mørkere baggrund.



Figur 3.2. Data fra partikelstørrelsesmålinger udført på dummy-partikler i mikrometerstørrelse (1 µm i diameter). Det ses, at partiklerne er klumpet sammen til større aggregater (10-20 µm i diameter).

3.1.2 Opløseligheder af biocider i ethanol

Den i projektet valgte syntese metode til fremstilling af mikropartikler er en tilpasning af en række metoder publiceret i den kemiske litteratur. Der er derfor en række forhold, som er afgørende, for at metoden kan anvendes til indkapsling af biocider.

Først og fremmest er det af afgørende betydning, om de biocider, der skal indkapsles, kan opløses i ethanol. Dette skyldes, at synteseforskriften kræver, at aktivstoffer (biocidet) tilsættes som en ethanolopløsning. Det er dog Teknologisk Instituts erfaring, at suspensioner af stofferne i ethanol i nogle tilfælde også kan indkapsles. Dette betyder, at kravet reduceres, fra at biocidet kan opløses i ethanol, til at der kan fremstilles en homogen suspension. Følgende opløseligheder i ethanol ved stuetemperatur er bestemt for de udvalgte biocider:

- Econea har en opløselighed i ethanol på ca. 130 g/L
- Sea-Nine (væske) er fuldt blandbar med ethanol
- ZnPt, CuPt og kobber(I)oxid er praktisk taget uopløselige i ethanol. Dog kan en homogen suspension af disse tre biocider opnås i ethanol.

For Econea og Sea-Nines vedkommende er det muligt at fortsætte syntesen af partikler direkte pga. den høje opløselighed af biociderne i ethanol.

Den lave opløselighed af zink-pyrithione, kobber-pyrithione og kobber(I)oxid gør det nødvendigt at ændre strategi for disse biocider mht. partikelsyntesen.

3.1.3 Opløselighed af biocider i andre opløsningsmidler

Via videreudvikling af syntesen er det fundet, at andre apolære opløsningsmidler kan anvendes under indkapslingen i stedet for ethanol. For at kunne indkapsle biociderne i silikapartikler uafhængigt af deres opløselighed

i ethanol er opløseligheden af biociderne i andre opløsningsmidler også testet. Biociderne er forsøgt opløst i en række solventer og solvent-blandinger, som det fremgår:

- Econe har en opløselighed på 300,5 g/L i acetone, på 236 g/L i ethylacetate og på 5,6 g/L i xylene (litteraturværdier). Econe er forsøgt opløst både i ethanol, ethylacetate, acetone og blandinger af disse opløsningsmidler.
- ZnPt, CuPt og kobber(I)oxid har en lav opløselighed i alle de testede opløsningsmidler (metanol, ethylacetate, tetrahydrofuran, n-butanol, dichlormethane, propylacetate, butylacetate og iso-propanol).

For både ZnPt, CuPt og Cu₂O kan der dog opnås homogene suspensioner i de ovenstående opløsningsmidler.

3.2 Mikropartikler med indkapslede biocider

3.2.1 Mikropartikler med indkapslet Sea-Nine

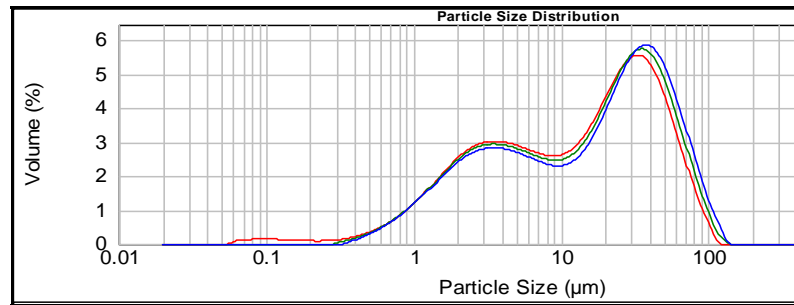
Mikropartikler med Sea-Nine er fremstillet som beskrevet i afsnit 2.2.1. Sea-Nine består af en opløsning af det aktive stof (4,5-dichloro-2-*n*-octyl-4-isothiazolin-3-one) i organisk opløsningsmiddel (hovedsageligt xylen), og denne er enten blandet med ethanol eller tilsat direkte under partikelsyntesen. De opnåede partikler er karakteriseret med størrelsesmålinger ved hjælp af laserdiffraktion.

Partiklerne er syntetiseret med forskellige mængder biocid inkluderet i Mix 2. Dette giver ophav til forskellige "loads" – hvor 100 % load angiver den maksimale mængde biocid, der er forsøgt indkapslet i en given synteserække.

- 100 % load (32 ml Sea-Nine, 9,1 g aktivt stof pr. syntese)
- 75 % load (24 ml Sea-Nine, 6,8 g aktivt stof pr. syntese)
- 5 % load (2 ml Sea-Nine, 0,57 g aktivt stof pr. syntese)
- 4 % load (1,5 ml Sea-Nine, 0,43 g aktivt stof pr. syntese).

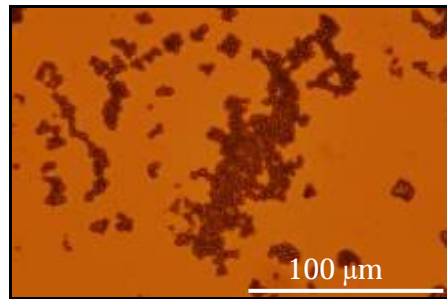
De fremstillede partikelsuspensioner udviste gode fysiske egenskaber, bl.a. med en lav tendens til sammenklustring.

Partikelstørrelsesmåling viste, at suspensionerne bestod af partikler i mikrometerskala for både dummy-partikler og partikler med indkapslet biocid. Dummy-partiklerne havde en stor population omkring 10 µm (Figur 3.2). Dette skyldes aggregater af individuelle partikler på ca. 1 µm. Størrelsesmålingerne i Figur 3.3 udført på de Sea-Nine loadede mikropartikler viste en fordeling, som er lidt anderledes end den, som blev opnået for dummy-partiklerne. Målingerne viser, at partiklerne er omkring 2-3 µm store og dermed lidt større end dummy-partiklerne. Partiklerne er dog stadig i mikrometerstørrelse. Ved de indledende forsøg blev det fundet, at en loading af partiklerne med 75 % af det maksimalt mulige biocidindhold gav de bedste sfæriske partikler med minimal sammenklumpning.

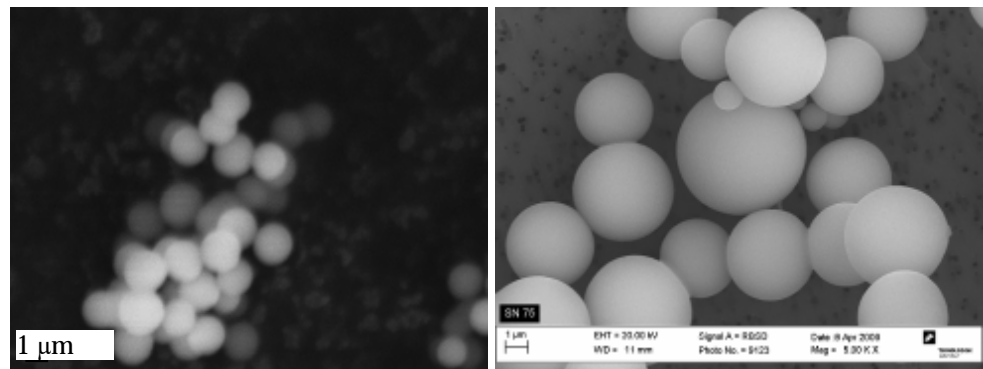


Figur 3.3. Data fra partikelstørrelsesmåling af Sea-Nine partikler (75 % load). Her ses både signal for partikler på 2-3 µm samt aggregater af disse med en størrelse på 30-40 µm.

Både billeder taget med lysmikroskopi (Figur 3.4) og SEM-billederne vist på Figur 3.5 bekræfter observationen af partikler på omkring 2-3 µm, og at partiklerne er sfæriske. Det ses, at partiklerne ikke er monodisperse, men varierer lidt i størrelse. Dette burde dog ikke påvirke deres anvendelighed i bundmalingsmatricer.

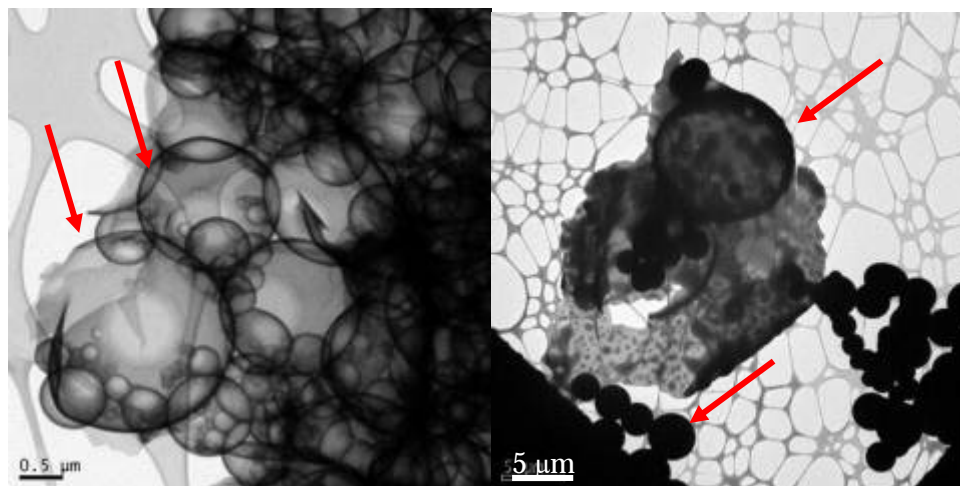


Figur 3.4. Billede af Sea-Nine partikler med 75 % load optaget med lysmikroskopi. Her ses sfæriske partikler i mikrometerstørrelse. Partiklerne ses her som mørke pletter/ringe på den lysere baggrund, og det er tydeligt, at de aggregerer og danner større klumper.



Figur 3.5. SEM billede af Sea-Nine partikler med 75 % load. Det ses, at partiklerne er sfæriske og mellem ca. 1 og 4 µm.

På TEM-billederne (Figur 3.6) ses partiklerne som sfæriske kapsler med en tynd skal af silika og et hulrum indeni, hvor biocidet vil befinde sig. Nogle af partiklerne forekommer at være mere solide og fremstår som mørke partikler på billederne. TEM-billederne bekræfter endvidere størrelsen på partiklerne som værende 1-2 µm med relativt stor variation.



Figur 3.6. TEM-billeder af partikler med hhv. 5 % load (til venstre) og 75 % load (til højre) af Sea-Nine. Partiklerne fremstår her som porøse mikropartikler med en tynd skal. På disse billeder ses partikler som mørke kugler/sfærer mod den lysere baggrund, f.eks. som indikeret med pilene.

3.2.1.1 Måling af indkapslingseffektivitet for Sea-Nine

Gaskromatografi med massespektrometrisk detektion (GC-MS) anvendes til at teste udvaskningen af Sea-Nine biocid fra partiklerne under syntesen, og disse analyser viser, at omkring 75 % af den tilsatte mængde aktivstof indkapsles, mens ca. 25 % mistes ved oprensning af partiklerne. Alt i alt betyder dette, at partiklerne indeholder ca. 75 vægt-% af det aktive stof i Sea-Nine (4,5-dichloro-2-*n*-octyl-4-isothiazolin-3-one), som det ses i Tabel 3.1.

Tabel 3.1. Data på de syntetiserede partikler med Sea-Nine. Tabellen angiver indkapslingsgraden som den vægtprocent af det tilsatte biocid, som faktisk inkorporeres i partiklerne.

Indkapslingsgrad	~75 vægt-%
Biocidindhold i partikler	0,7 g biocid pr. gram partikler

De producerede partikler blev efterfølgende frysetørret og anvendt til såvel udvaskningsforsøg (se afsnit 4.1) som tests i malingsmatricer på Hempel A/S (se afsnit 4.2).

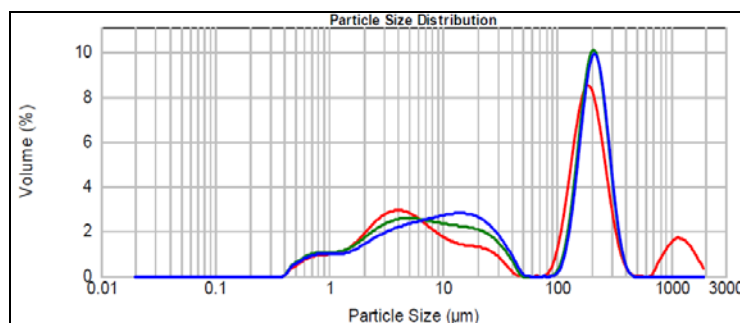
3.2.2 Mikropartikler med indkapslet Ecomea

Mikropartikler med Ecomea syntetiseres som skitseret i 2.2.1. Der er i synteserne af indkapslet Ecomea arbejdet med en række opløsningsmidler (og blandinger heraf) til fremstilling af Mix 2 pga. Ecomeas lave opløselighed i flere af opløsningsmidlerne. Synteserne foregår med følgende mængder biocid inkluderet i Mix 2 (% load opgivet afhænger af opløseligheden af Ecomea i det pågældende opløsningsmiddel):

- 100 % load i ethanol (4 g pr. syntese)
- 75 % load i ethanol (3,1 g pr. syntese)
- 100 % load i acetone (9,6 g pr. syntese)
- 75 % load i acetone (7,2 g pr. syntese)
- 75 % load i ethanol/ethylacetate (5,7 g pr. syntese)
- 75 % load i ethylacetate/acetone (5,7 g pr. syntese)
- 75 % load i ethylacetate (5,7 g pr. syntese).

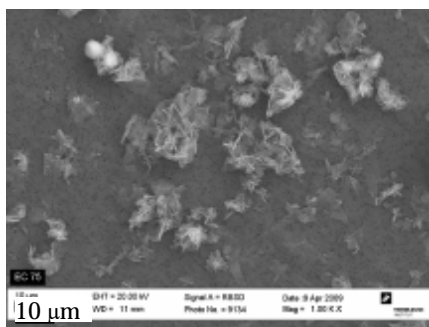
De opnåede partikler er alle sandfarvede ligesom det oprindelige Ecomeapulver. I nogle af synteserne opnås partikelsuspensioner, som klisterer en del sammen, mens andre er mere homogene og lettere at opslæmme i vand.

For partiklerne udført med ethanol i Mix 2 opnås en partikelstørrelsesfordeling, som antyder, at der findes flere forskellige størrelser i prøven, som det ses på Figur 3.7.



Figur 3.7. Data fra partikel størrelsesmåling af partikler fra syntese med 75 % load af Econea i ethanol. Her ses, at prøven er en blanding af partikler i forskellige størrelser.

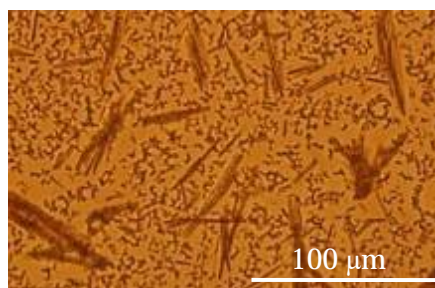
På SEM-billederne (Figur 3.8) ses en forklaring på de opnåede partikelstørrelsesdata. Den udførte syntese har ikke resulteret i dannelsen af veldefinerede partikler. Derimod ses uregelmæssige krystaller/aggregater af Econea. Dette stemmer overens med de opnåede partikelstørrelsesmålinger, som viser, at der findes mange forskellige størrelser typer af partikler eller krystaller i prøven.



Figur 3.8. SEM-billede af produkt fra syntese med 75 % load af Econea i ethanol. Det ses, at der i denne prøve ikke findes veldefinerede, sfæriske partikler.

Der blev ligeledes udført forsøg på at fremstille mikropartikler med indkapslet Econea, hvor Econea er opløst i acetone i stedet for ethanol. Dette resulterer dog ikke i en forbedring af syntesens resultater, da der igen fremstilles suspensioner med en høj grad af sammenklumpning, så det er blevet vurderet, at der ikke kan fremstilles anvendelige partikler med Econea opløst i acetone i Mix 2.

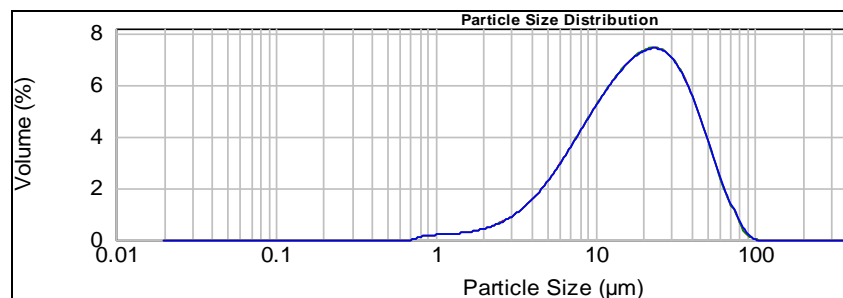
Tilsvarende var resultatet for syntesen udført med Econea opløst i blandinger af acetone, ethanol og ethylacetate i Mix 2. I alle tilfældene blev der observeret krystaller/nåle i blandingerne på lysmikroskopi (se Figur 3.9), og ud fra dette vurderes det, at disse synteser ikke kan anvendes til at opnå en tilfredsstillende indkapsling af Econea.



Figur 3.9. Billeder af partikler med 75 % load af Econea i ethylacetate/acetone-blanding optaget med lysmikroskopi. Her ses mange sfæriske partikler og enkelte nåleformede krystaller.

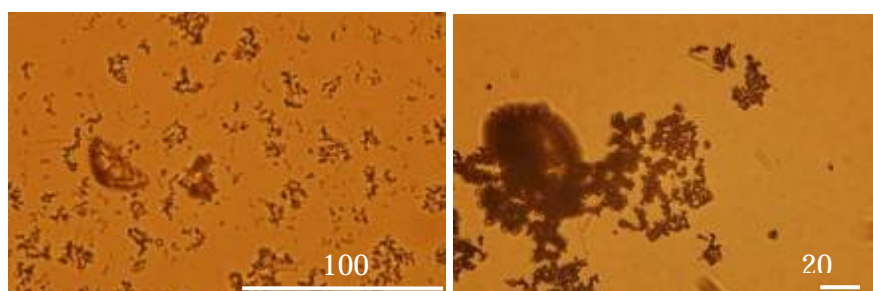
3.2.2.1 Succesfuld fremstilling af mikropartikler med indkapslet Econea

Der blev også forsøgt fremstillet partikler med indkapslet Econea, hvor Econea blev tilsat via ethylacetat i Mix 2. Denne syntesefremgangsmåde resulterede i en suspension, hvor partiklerne udviste en partikelstørrelsesfordeling, som modsvarer fordelingen tidligere observeret for mikropartikler med indkapslet Sea-Nine. Ved nærmere analyse blev det bestemt, at suspensionen af de Econea-indeholdende partikler bestod af partikler på ca. 1 μm og en stor andel af partikelaggregater på ca. 20-25 μm , som det fremgår af Figur 3.10.



Figur 3.10. Data fra partikelstørrelsesmåling af syntese med 75 % load af Econea i ethylacetate. Der ses et lille signal for partikler på omkring 1 μm samt aggregater på 20-30 μm .

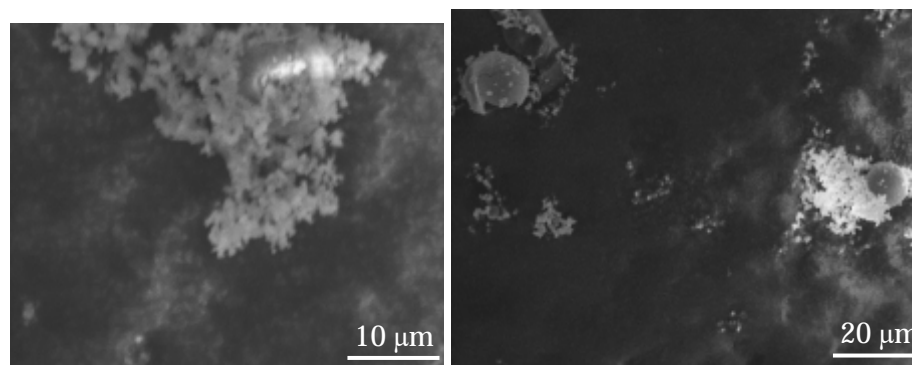
På billederne af partiklerne taget med lysmikroskopi (Figur 3.11) ses ingen krystaller/stave, men til gengæld ses partikler i mikrometerområdet samt aggregater af disse. Dette stemmer også godt overens med de opnåede partikelstørrelsesdata.



Figur 3.11. Billeder af partikler med 75 % load af Econea i ethylacetat optaget med lysmikroskopi. Her ses sfæriske partikler i mikrometerskala samt enkelte større partikler.

På SEM-billederne på Figur 3.12 ses det, at den succesfulde syntese af mikropartikler med indkapslet Econea, har resulteret i de ønskede sfæriske mikropartikler med en størrelse på omkring 0,6-1 μm . Dette er en smule mindre end de partikler, som blev opnået med Sea-Nine, men burde ikke have betydning for deres anvendelighed i bundmalingsmatricer. Yderligere blev

enkelte meget store partikler (~20 µm) observeret i prøverne, men dog kun i relativt små mængder.



Figur 3.12. SEM-billeder af partikler fra syntese med 75 % load af E-conea i ethylacetate. Her ses små sfæriske partikler i mikrometerstørrelse samt enkelte større partikler som produkt.

3.2.2.2 Måling af indkapslingseffektivitet for E-conea

For den endelige bestemmelse af biocidindhold i de fremstillede mikropartikler anvendes GC-MS, og de opnåede resultater ses i Tabel 3.2.

Tabel 3.2. Data på de syntetiserede partikler med E-conea. Tabellen angiver indkapslingsgraden som den vægtprocent af det tilsatte biocid, som faktisk inkorporeres i partiklerne.

Indkapslingsgrad	~ 95 vægt-%
Biocidindhold i partikler	0,85 g biocid pr. gram partikler

Ud fra ovenstående resultater er det evident, at den udviklede indkapslingsmetode til E-conea er meget effektiv.

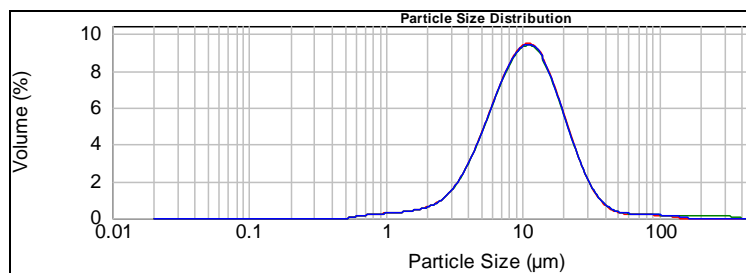
3.2.3 Mikropartikler med zink-pyrithione

Partikler med zink-pyrithione (ZnPt) syntetiseres som skitseret i afsnit 2.2.1, men pga. biocidets lave opløselighed i ethanol tilsættes det som en suspension af biocid i ethanol i stedet for en opløsning. Synteserne foregår med følgende mængde biocid inkluderet i Mix 2:

- 5 g load i ethanol opløsning (5 g pr. syntese)
- 10 g load i ethanol opløsning (10 g pr. syntese)
- 15 g load i ethanol opløsning (15 g pr. syntese).

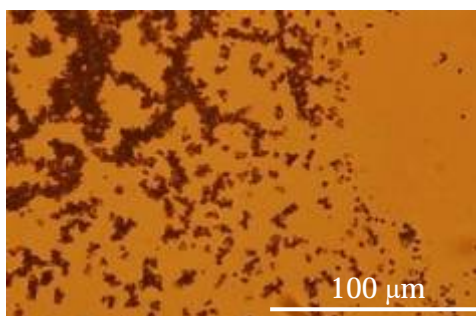
De opnåede partikelsuspensioner er alle sandfarvede som det oprindelige ZnPt-pulver, og der ses stort set ingen sammenklumpning af de fremstillede mikropartikler. I syntesen med den højeste mængde ZnPt er opløsningen i ethanol (Mix2) dog så tykflydende, at det besværliggør syntesen, hvorfor denne udgik af det videre arbejde.

Partikelstørrelsesfordelingen af partiklerne udført med ZnPt er vist på Figur 3.13, og her ses en fordeling af partikler omkring 1 µm og aggregater på omkring 10-15 µm som forventet.



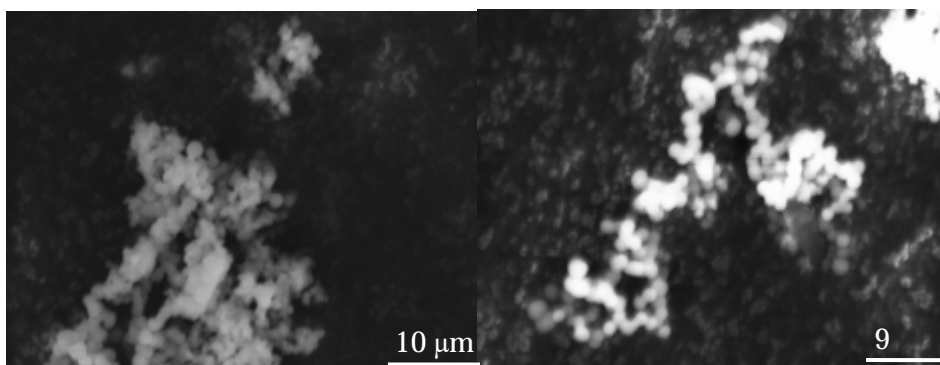
Figur 3.13. Partikelstørrelsesfordeling opnået for partikler med load på 5 g ZnPt pr. syntese. Her ses antydning af partikler på ca. 0,8-1 µm samt aggregater af disse på omkring 10 µm.

På billedet af partiklerne taget med lysmikroskopi (Figur 3.14) ses ingen krystaller eller udfældninger af ZnPt, men kun partikler og aggregater af disse.



Figur 3.14. Billede af partikler med load på 5 g ZnPt pr. syntese optaget med lysmikroskopi. Dette viser partikler i mikrometerstørrelse, som aggregerer en smule. Partiklerne ses som mørke kugler/sfærer mod den lyse baggrund.

På SEM-billederne (Figur 3.15) ses, at partiklerne er sfæriske, og at de findes enten som enkelte partikler eller aggregater efter tørring. Partiklerne med ZnPt er omkring 0,8-1 µm og vil kunne anvendes til tests i bundmalingsmatricer.



Figur 3.15. SEM-billeder af partikler med load på 5 g ZnPt pr. syntese. Her ses det, at partiklerne er sfæriske med en størrelse på ca. 1 µm. Partiklerne ses som lyse sfærer mod den mørke baggrund.

3.2.3.1 Måling af indkapslingseffektivitet for ZnPt

Ved analyser med AtomAbsorptionsSpektrofotometri (AAS) af vand er koncentrationen af zink i vandfasen fra oprensningen af partiklerne beregnet. Ud fra massebalance findes en meget høj indkapslingsprocent for disse partikler, sandsynligvis pga. den lave vandige opløselighed af ZnPt. I de indledende forsøg findes, at over 95 % af den tilsatte mængde biocid indkapsles.

Tabel 3.3. Data på de syntetiserede partikler med ZnPt. Tabellen angiver indkapslingsgraden som den vægtprocent af det tilsatte biocid, som faktisk inkorporeres i partiklerne.

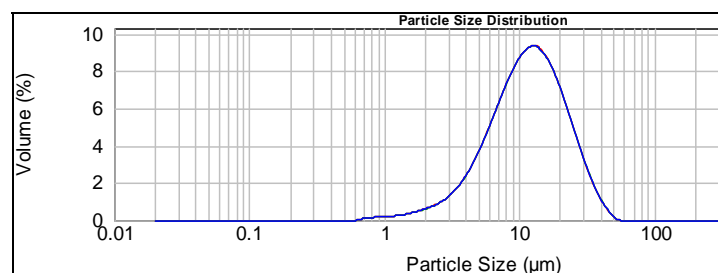
Indkapsling	>95 vægt-%
Biocidindhold i partikler	0,85 g biocid pr. gram partikler

Efter frysetørring er de fremstillede mikropartikler med indkapslet ZnPt anvendt til udvaskningsforsøg (se afsnit 4.1). Til tests i malingsmatricer på Hempel A/S er der fremstillet fire forskellige variationer af partikler (se afsnit 4.2).

3.2.4 Mikropartikler med kobber-pyrithione

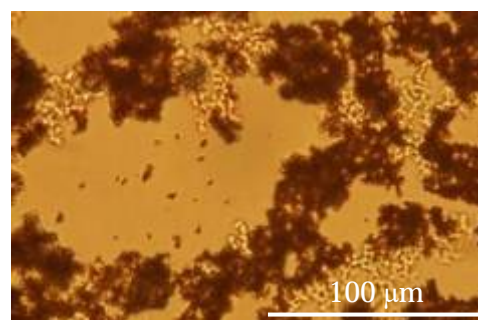
Syntesen af partikler med kobber-pyrithione (CuPt) udføres som skitseret i afsnit 2.2.1, men som for ZnPt må Mix 2 tilsættes som en suspension af biocid i ethanol i stedet for en opløsning. Synteserne er udført med 5 g CuPt inkluderet i Mix 2 pr. syntese. Partikelsuspensionerne viser ikke tegn på sammenklustring og partiklerne/aggregaterne er mørkegrønne ligesom det oprindelige CuPt-pulver.

Partikelstørrelsesfordelingen for partiklerne med CuPt ses på Figur 3.16 og svarer godt til de fordelinger, der opnås for andre synteser; partiklerne er ca. 0,8-1 μm , og aggregater af disse er ca. 10-15 μm .



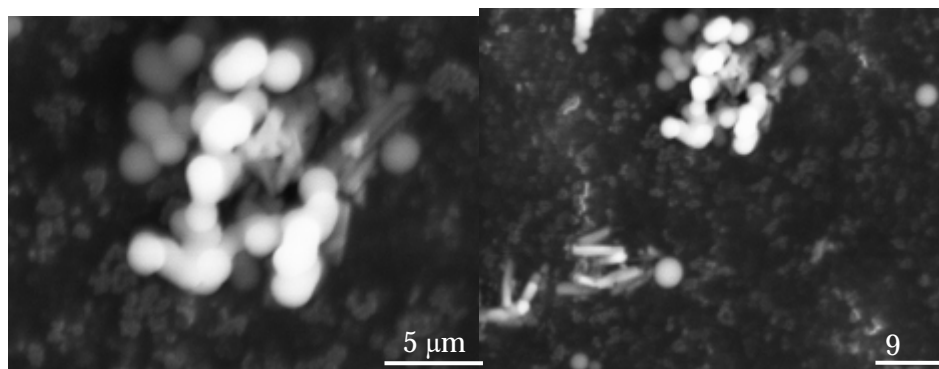
Figur 3.16. Partikelstørrelsesfordeling for partikler med load på 5 g CuPt pr. syntese. Disse data viser tilstedeværelse af partikler på lidt under 1 μm sammen med aggregater af disse på 10 μm .

På billeder fra lysmikroskopi (Figur 3.17) ses antydning af partikler og aggregater af disse. Samtidig ses aggregater/krystaller, som fremstår lysere på billedet, men ingen tegn på udfældning/krystaller af Cu_2O .



Figur 3.17. Billede af partikler med load på 5 g CuPt pr. syntese optaget med lysmikroskopi. Her ses partikler i mikrometerstørrelse.

SEM-billederne på Figur 3.18 bekræfter tilstedeværelsen af sfæriske partikler med en størrelse på omkring 1 μm . Endvidere ses, at partiklerne ikke er monodisperse, men at der findes lidt forskel i størrelsen af de enkelte partikler.



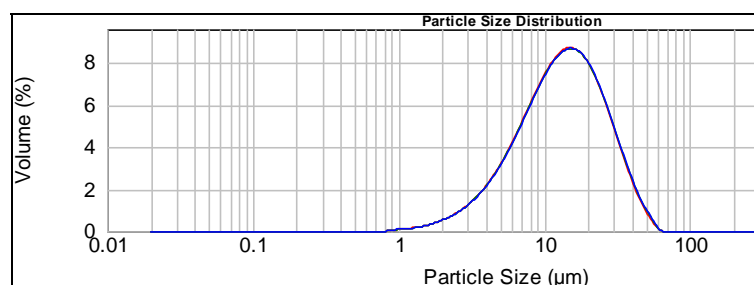
Figur 3.18. SEM-billeder af partikler med load på 5 g CuPt pr. syntese, viser partikler på 1-3 µm.

Da partikler med CuPt (som nævnt i afsnit 2.1) er af mindre interesse for Hempel A/S i forhold til partikler indeholdende ZnPt, Econe og Sea-Nine, er de fremstillede partikler ikke anvendt i yderligere forsøg. De udførte forsøg viser dog, at en indkapsling af dette biocid er fuldt ud teknisk mulig.

3.2.5 Mikropartikler med kobber(I)oxid

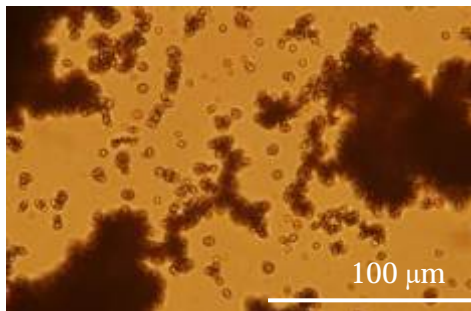
Partikler med kobber(I)oxid (Cu_2O) syntetiseres ligesom partikler med ZnPt og CuPt, dvs. med tilsætning af en suspension af Cu_2O i ethanol i Mix 2. Resten af syntesen foregår som skitseret i afsnit 2.2.1. Syntesen er udelukkende udført med 5 g Cu_2O tilsat i Mix 2.

Syntesen af partiklerne giver en rød/brun partikelsuspension. Partiklerne med Cu_2O analyseres som de andre partikler, og på Figur 3.19 ses partikelstørrelsesfordelingen. På figuren ses mest aggregater af partikler med en størrelse på omkring 15 µm og partikler på ca. 1 µm.

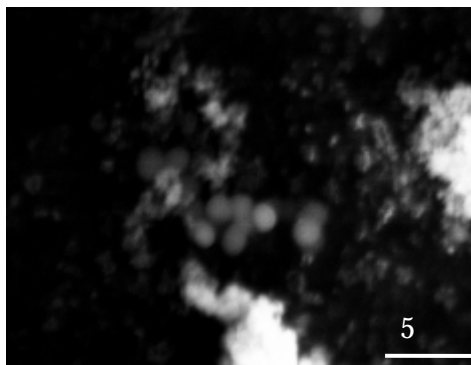


Figur 3.19. Partikelstørrelsesfordeling for partikler med load på 5 g Cu_2O pr. syntese. Her ses aggregater af partikler på ca. 10 µm og antydning af enkeltpartikler med en størrelse på ca. 1 µm.

Partiklerne er endvidere blevet analyseret med lysmikroskopi (Figur 3.20) og SEM (Figur 3.21). Der er som forventet blevet dannet sfæriske partikler, men også aggregater.



Figur 3.20. Billede af partikler med load på 5 g Cu₂O pr. syntese optaget med lysmikroskopi – viser partikler i mikrometerstørrelse.



Figur 3.21. SEM-billede af partikler med load på 5 g Cu(I)Oxid pr. syntese, hvor sfæriske partikler på 1-3 μm ses.

Der er ikke blevet udført yderligere forsøg med mikropartiklerne indeholdende indkapslet Cu(I)oxid, idet det ifølge Hempel A/S har en negativ effekt på bundmalings hærdeevne. Dette forhold er kun gældende i forbindelse med malinger med ZnPt. Ydermere ville en fuld testmatrice med CuO blive for omfattende ift. projektets størrelse.

3.2.6 Mikropartikler – konklusion

For alle de 5 udvalgte biocider kan der syntetiseres anvendelige mikropartikler med indkapslet biocid. Indkapslingseffektivitet og størrelser på de opnåede partikler er angivet i Tabel 3.4. Partiklerne er alle i mikrometerstørrelse, omend der ses små forskelle på de eksakte størrelser og fordelinger. Der er også observeret en mindre forskel på, hvor meget partikler klumper sammen.

Tabel 3.4. Oversigt over de syntetiserede mikropartikler med indkapslet biocid.

Biocid	Indkapslingseffektivitet	Målt størrelse	Biocidindhold
Sea-Nine	~ 75 %	1-5 μm	0,7 g/g partikler
ZnPt	> 95 %	0,8-1 μm	0,85 g/g partikler
CuPt	-	0,8-1 μm	-
Econea	~ 95 %	1-2 μm	0,67 g/g partikler
Cu ₂ O	-	1-2 μm	-

* Beregnet ud fra udvaskning under syntesen. Tallet angiver, hvor stor en procentdel af det tilsatte biocid der ikke udvaskes.

Der udføres ikke yderligere analyser på partikler med indhold af Cu₂O, da disse partikler forstyrrer hærdeprocessen af de anvendte malinger. Et stort indhold af Cu₂O får sammen med et indhold af ZnPt og binderen Rosin visse af malingerne til at gelere, og de skal derfor leveres til kunderne som et to-komponentsystem. Dette er ikke ønskeligt for private kunder på

yachtmarkedet. Desuden fokuseres der på at få testet de øvrige systemer mere grundigt i stedet for at inddrage indkapslet Cu_2O i malingerne.

3.3 Fremstilling af nanopartikler med indkapslet biocid

Ud over de beskrevne mikrostørrelse-indkapslingssystemer forsøges de samme biocider indkapslet i silica-nanopartikler. Denne strategi blev valgt, da der i litteraturen er mange spændende eksempler på succesfulde indkapslingsstrategier til bl.a. farmaceutiske produkter og fødevarer, hvor der er anvendt nanopartikler.

Det blev dog i projektet hurtigt konkluderet, at inddragelsen af nanopartikler til indkapsling af biociderne ikke var mulig, idet en række praktiske forhold gør det markant vanskeligere at arbejde med nanopartikler frem for mikropartikler. Først og fremmest er nanopartikler markant mindre end mikropartikler, hvorfor det ikke direkte er muligt at opkoncentrere og afvande nanopartiklerne ved filtrering.

De nedenstående beskrivelser af fremstilling af nanopartikler med indkapslet biocid tjener derfor udelukkende til formål at dokumentere de udførte eksperimenter samt at gøre den opnåede viden tilgængelig for andre i fremtiden.

3.3.1 Nanopartikler med Ecomea

Der er fremstillet en nanopartikelsuspension som beskrevet i kapitel 2.3. Til 20 ml af denne nanopartikelsuspension blev tilsat 30 mg Ecomea, og blandingen blev omrørt 24 timer. Ikke alt den tilsatte biocid blev optaget i nanopartiklerne, hvilket indikerer, at nanopartikelsystemet ikke kan optage hele den tilsatte mængde biocid. Om den optagne mængde biocid er nok til at gøre systemet anvendeligt i praksis kan ikke afgøres, førend praktiske tests er udført.

3.3.2 Nanopartikler med Sea-Nine

Der er fremstillet en nanopartikelsuspension som beskrevet i kapitel 2.3. Til 20 ml af denne nanopartikelsuspension tilsættes 30 mg Sea-Nine. Dette resulterede i, at biocidet blev optaget i nanopartiklerne, hvorefter yderligere 30 mg Sea-Nine blev tilsat. Efter en yderligere omrøring i 24 timer kunne det konstateres, at alt biocidet ikke blev optaget af nanopartiklerne. Mængden af optaget biocid er derfor mellem 30 og 60 mg Sea-Nine pr. 20 ml nanopartikelsuspension.

3.3.3 Nanopartikler med zink- og kobber-pyrithione

Der er fremstillet en nanopartikelsuspension som beskrevet i kapitel 2.3. Til 20 ml af denne nanopartikelsuspension blev der tilsat 30 mg zink- eller kobber-pyrithione, og blandingen blev omrørt 24 timer. Biocidet kunne ikke optages i nanopartiklerne.

4 Evaluering af mikropartikler med indkapslet biocid til brug i bundmaling

For at kunne evaluere anvendeligheden af de fremstillede mikropartikler med indkapslet biocid i bundmalingsystemer skal disse testes grundigt. Partiklernes evne til at holde på biocidet og dermed skabe kontrolleret frigivelse er en nøgleparameter for at opnå et succesfuldt produkt, men også mikropartiklernes effekt på de gængse bundmalingsmatricer skal karakteriseres til bunds for at udgå ubehagelige overraskelser.

4.1 Udvaskningsforsøg

En række udvaskningsforsøg er blevet udført på de fremstillede mikropartikler med indkapslet biocid. Udvaskningsforsøgene har til formål at evaluere frigivelsesprofilen af biocid til malingsmatricen efter opslæmning af partiklerne i malingen. Frigivelsesraten for det indkapslede biocid ud i malingen kan have stor betydning for den praktiske håndtering af en malingsmatrice med indkapslet biocid. Disse forsøg kan afsløre, om frigivelsen ud i malingsmatricen er så hurtig, at partiklerne f.eks. skal iblandes lige før påmaling, eller om partiklerne kan holde biocidet indkapslet over timer/dage, når mikropartiklerne er suspenderet i bundmalingen.

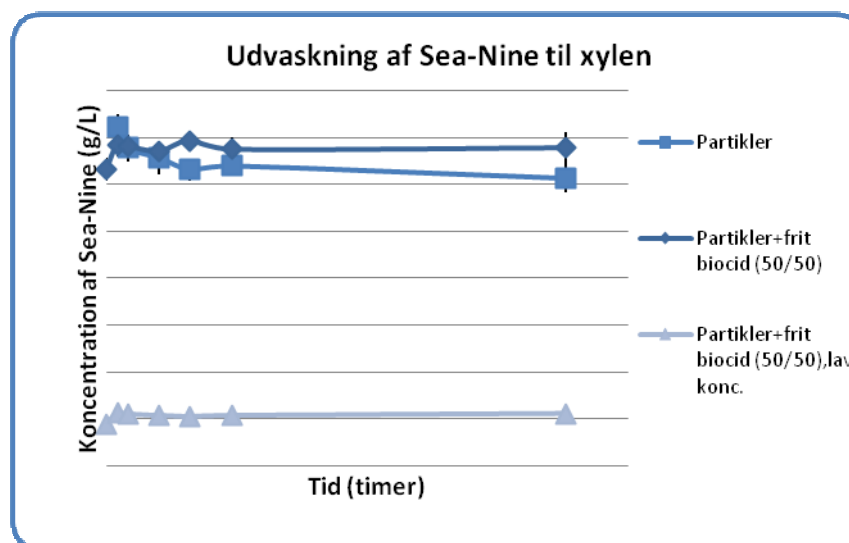
Udvaskningsforsøg er blevet udført i hhv. vand og xylen for mikropartikler indeholdende hhv. indkapslet Sea-Nine og ZnPt. Xylen er blevet udvalgt som simulant for en frigivelse af det indkapslede biocid fra mikropartiklerne ud i malingsmatricen, som i mange tilfælde består af xylen eller andre apolære opløsningsmidler. Mikropartiklerne blev under forsøgene opslæmmet i enten vand eller xylen, hvorefter prøver blev udtaget med passende tidsintervaller. Til udvalgte prøver blev matricen endvidere spiket med frit biocid for at evaluere, hvordan partiklerne kan anvendes i kombination med frit biocid, idet frigivelse og optagelse af biocid fra og i mikropartiklerne antages at være en dynamisk ligevægt. Til de spikede forsøg blev der tilsat lige store mængder frit og indkapslet biocid, hvorfor disse prøver er navngivet 50/50 i de efterfølgende afsnit.

4.1.1 Bestemmelse af biocidfrigivelse fra mikropartikler med indkapslet Sea-Nine

Det aktive stof i Sea-Nine har en meget høj opløselighed i xylen, men en lav vandopløselighed. Derfor er det forventeligt med en meget hurtig frigivelse af biocidet Sea-Nine fra mikropartikler, når disse opslæmmes i xylen, mens der forventes en langsom frigivelse, når mikropartiklerne er opslæmmet i vand.

Som forventet blev der observeret en hurtig frigivelse af Sea-Nine fra mikropartiklerne opslæmmet i xylen. Allerede ved den først foretagne måling, umiddelbart efter sammenblanding af partikler og xylen, blev det konstateret, at 80-90 % af den oprindeligt indkapslede Sea-Nine fra partiklerne var

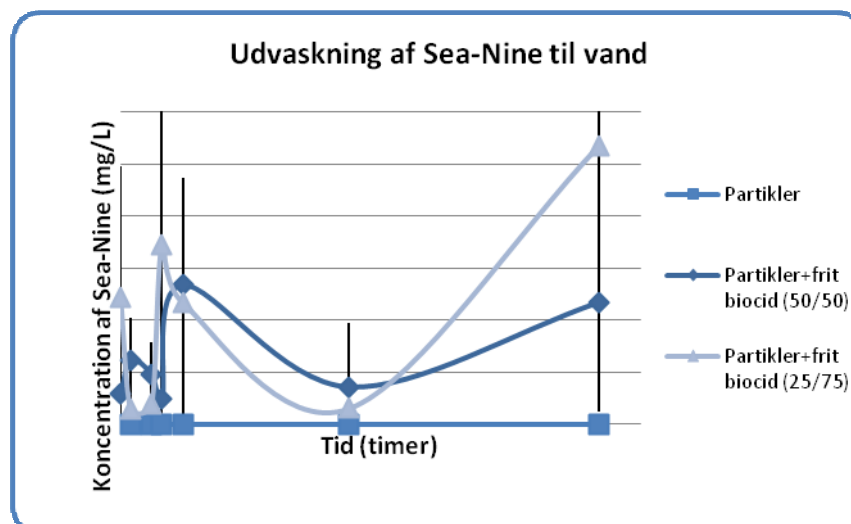
frigivet, se Figur 4.1. Herefter opstår der en ligevægt mellem frit og indkapslet Sea-Nine, hvilket som forventet resulterer i en konstant koncentration af Sea-Nine i væsken. Der kunne ikke umiddelbart observeres en forskel på prøver med kun indkapslet Sea-Nine og prøver med en blanding af frit og indkapslet Sea-Nine.



Figur 4.1. Data fra udvaskningsforsøg af Sea-Nine partikler til en xylene-matrice. Y-aksen angiver koncentrationen af frit Sea-Nine i væsken. Hvert forsøg udføres 3 gange, og gennemsnittet er vist sammen med standardafvigelse.

Resultaterne fra disse forsøg indikerer, at frigivelsen af Sea-Nine til malingsmatricerne, som hovedsageligt består af xylene, sker meget hurtigt. Det vil i praksis betyde, at det vil være overordentligt udfordrende at håndtere en opblanding og påføring af en teoretisk bundmaling indeholdende indkapslet Sea-Nine, inden en del af biocidet findes frit i malingen. Derfor kan effekten af Sea-Nine indkapsling være begrænset i en xylene-malingsmatrice, da en signifikant del af biocidet må forventes at blive trukket ud af partiklerne, hvis disse opbevares i en xyleneopløsning.

Der blev også udført forsøg med udvaskning af biocidet fra mikroindkapslet Sea-Nine opløst i vand. Disse test blev udført med omtrent de samme koncentrationer af partikler som i de ovenstående forsøg. Der blev også udført test, hvor matricen blev spiket med frit Sea-Nine biocid.

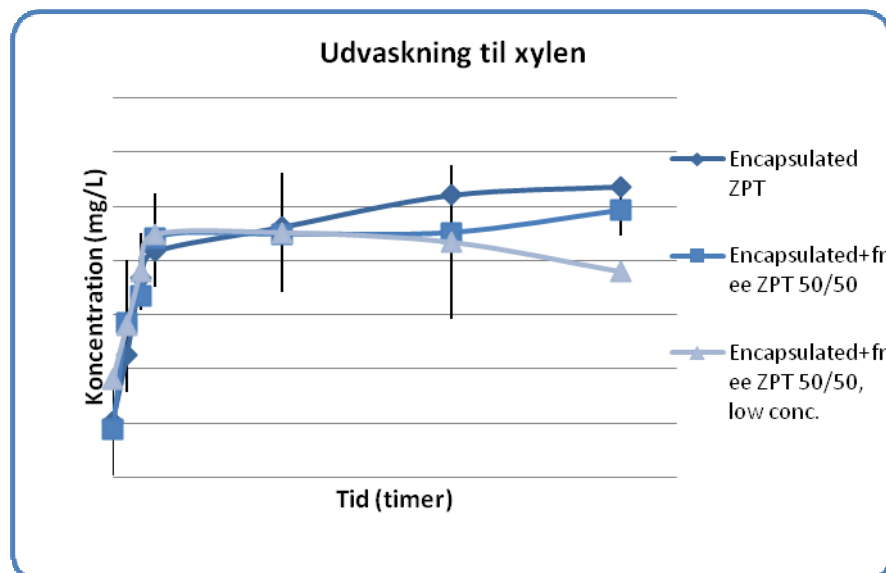


Figur 4.2. Data fra udvaskningsforsøg af Sea-Nine partikler i en vandig matrice, y-aksen angiver koncentration af fri Sea-Nine i væsken i mg/L. Hvert forsøg udføres 3 gange, og gennemsnittet er vist sammen med standardafvigelse.

Resultaterne af dette udvaskningsforsøg i vand er vist i Figur 4.2. Som forventeligt ses det, at frigivelsen af Sea-Nine til vandfasen sker meget langsomt. Der er en stor usikkerhed på de opnåede data, som skyldes, at koncentrationerne i vandfasen var meget tæt på analysemetodens detektionsgrænse. Der kan dog observeres en effekt af, om Sea-Nine er indkapslet eller tilsat som frit biocid. I forsøget, hvor kun indkapslet Sea-Nine er opløst i vandfasen, opnås der ikke kvantificerbare koncentrationer af stoffet i vandfasen (dvs. koncentrationen er under 10 mg/L), hvorimod der findes Sea-Nine i vandet i de to øvrige forsøg, hvor frit Sea-Nine opløses i vand. Selvom dette udvaskningsforsøg ikke kan sammenlignes med frigivelsen fra en malet overflade, indikerer det dog, at indkapslingen har en positiv effekt på at tilbageholde Sea-Nine og dermed sandsynligvis forlænger frigivelsesperioden.

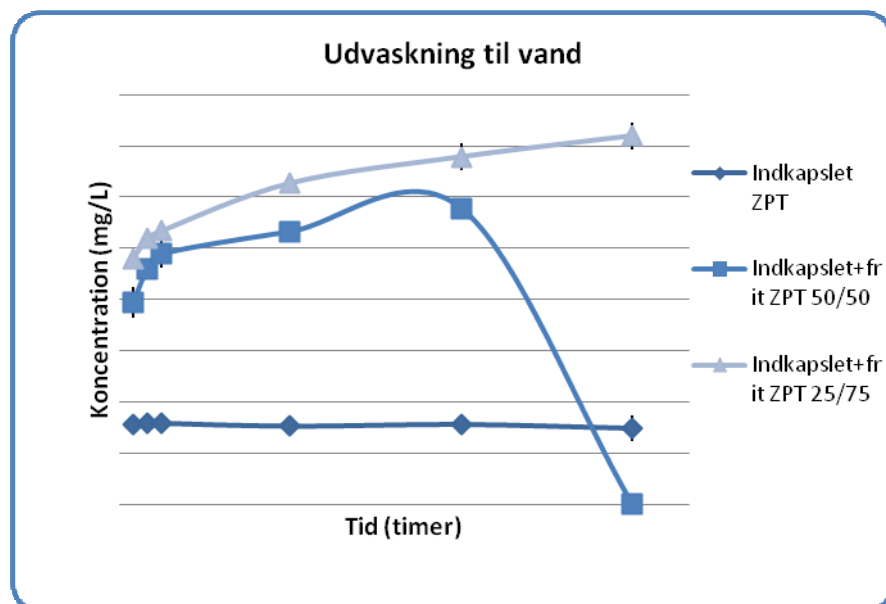
4.1.2 Bestemmelse af biocidfrigivelse fra mikropartikler med indkapslet ZnPt

ZnPt har en relativt lav opløselighed i både vand (ca. 8 mg/L ved pH 7) og xylene, og der må derfor forventes en langsom frigivelse fra disse partikler i begge opløsningsmidler ved udvaskningsforsøg. I de udførte forsøg blev mikropartikler med indkapslet ZnPt, frit ZnPt blandet med partikler og rent frit ZnPt opløst i enten vand eller xylene. Der blev i alle tilfælde udtaget prøver til analyse efter forskellige tidsintervaller. På Figur 4.3 ses resultaterne fra udvaskning i xylene.



Figur 4.3. Data fra udvaskningsforsøg med ZnPt-partikler i en xylenopløsningsmiddel, y-aksen angiver koncentration af fri ZnPt i væsken. Hvert forsøg udføres 3 gange, og gennemsnittet er vist sammen med standardafvigelse.

Det ses fra disse data, at der relativt hurtigt sker en markant frigivelse af ZnPt op til en koncentration på ca. 8 mg/L. Der kan ikke umiddelbart erkendes en forskel i frigivelseshastigheden for hhv. frit og mikroindkapslet ZnPt. Dette indikerer, at partiklerne ikke hindrer udvaskningen af ZnPt i en xylenmatrix. Det betyder også, at partiklerne, hvis iblandet en xylenholdig malingsmatrix, ret hurtigt vil frigive en del af deres biocidindhold til malingsmatrixen. Det skal dog bemærkes, at langt det meste biocid stadig findes inde i partiklerne, da en udvaskning til 8 mg/L kun svarer til under 0,2 promille af det tilsatte indkapslede biocid.



Figur 4.4. Data fra udvaskningsforsøg af ZnPt-partikler i en vandig matrix. Y-aksen angiver koncentration af fri ZnPt i væsken. Hvert forsøg er udført 3 gange, og gennemsnittet er vist sammen med standardafvigelse.

På Figur 4.4 ses de opsamlede data for udvaskning af ZnPt opløst i vand. Fra disse forsøg ses en helt anden udvaskningsprofil end på Figur 4.3. Der kan i dette tilfælde utvetydigt erkendes en effekt af indkapslingen af ZnPt

i mikropartikler. For prøven, hvor der kun blev tilsat indkapslet ZnPt, ændrer koncentrationen sig ikke under forsøget, men er konstant på omkring 0,8 mg/L. Dette svarer til en frigivelse af ca. 0,1 promille af det tilsatte ZnPt. For de to øvrige prøver, hvor der blev opslæmmet en blanding af frit og indkapslet ZnPt i vandfasen, ses en mere traditionel udvaskningskurve, hvor koncentrationen i løbet af forsøget stiger til en koncentration på hhv. 3 og 3,6 mg/L. Der observeres som forventet den højeste koncentration af ZnPt i vandfasen i det forsøg, hvor der er tilsat den største mængde frit biocid. Det er dog sandsynligt, at koncentrationen vil stige yderligere og dermed nærme sig en mættet vandig opløsning på ca. 8 mg/L, hvis forsøget blev fulgt i længere tid.

Det kan fra de udførte forsøg konkluderes, at der er en effekt af indkapslingen på udvaskningen af ZnPt i vandigt medie, mens der i xylen ikke ses en effekt af indkapslingen. I alle tilfælde er det en meget lille promille af den samlede mængde tilsat ZnPt, der udvaskes; dette gælder både i vand og xylen.

4.2 Test af partikler med indkapslet biocid i bundmalingsmatrice

Det ultimative mål med alle de udførte forsøg er at fremstille en eller flere typer af mikroindkapslet biocid, der kan benyttes til at forbedre funktionen og forlænge levetiden af biociderne i en ny type bundmaling. Hvis effekten af de indkapslede biocider skal kunne vurderes, skal der fremstilles en relativt stor mængde bundmaling indeholdende de indkapslede biocider, således at den eksperimentelle bundmaling kan påføres testpaneler for vurdering af levetid i havmiljøer rundt omkring i verden. For at kunne teste partiklerne med indkapslet biocid i bundmalingsmatricer i praksis skal mulighederne for at opslæmme partiklerne i eksisterende bundmalingsmatricer fra Hempel A/S først undersøges. Når det er afklaret, at de fremstillede mikroindkapslede biocider kan anvendes i bundmalingerne, bliver disse påført testpaneler, der udsættes på rafter i havene omkring Danmark, Spanien og Singapore.

4.2.1 Fremstilling af bundmalingsmatricer med dummy-mikropartikler

Dummy-partikler indeholdende TMB blev fremstillet som beskrevet i kapitel 3.1.1. Disse blev efterfølgende testet som en modelforbindelse til opslæmning i bundmalinger fra Hempel A/S. Forsøgene blev udført for at vurdere eventuelle adverse effekter af at tilsætte mikropartikler til bundmalingsformuleringerne. Pga. for højt vandindhold kunne de først fremstillede dummy-partikler ikke testes, da det høje vandindhold ikke var kompatibelt med malingsmatricerne. De efterfølgende dummy-partikler blev tørret vha. frysetørring. Ved visuel vurdering af SEM-billeder af partiklerne før og efter tørring blev der ikke observeret nogen forskelle. Det vurderes derfor, at tørringen ikke påvirker partiklerne i nævneværdig grad. De frysetørrede partikler (75 % load som beskrevet i afsnit 3.2.1) blev herefter forsøgt opblandet i eksisterende malingsmatricer ved Hempel A/S. Resultatet af disse forsøg var yderst positivt, idet det blev konstateret, at partiklerne opslæmmes godt i malingsmatricerne. Eksempel på et panel påført testmaling kan ses på Figur 4.5, hvor dummy-partiklerne er iblandet en opløselig (selv-polerende) anti-fouling bundmaling. På billedet kan der ved nøje inspektion observeres en lille smule ujævnheder i overfladen, som skyldes agglomerater af partikler.



Figur 4.5. Bil lede af påført testpanel, her med en opløselig (selv-polerende) anti-fouling matrix. Panelet på bil ledet er 10 x 20 cm, og den bemalende del måler 7,5 x 17,5 cm.

Ujævnhederne i overfladen har sandsynligvis en begrænset betydning for effekten af mikropartiklerne, så længe der er biocid tilbage i matricerne/partiklerne, men herefter kan en øget ruhed af overfladen forventes at medføre en større begroning af overfladen. Fra et kommercielt synspunkt er det også uacceptabelt idet slutbrugeren ønsker en flot finish. Der er derfor arbejdet yderligere på at finde en løsning, som sikrer en mere jævn fordeling af partikler i matricerne.

4.2.2 Fremstilling af bundmalingsmatricer med mikroindkapslet biocid

Da det i de ovenstående forsøg er bevist, at det er teknisk muligt at indarbejde mikropartikler i bundmalingsmatricer, er der blevet udført en række eksperimenter med at tilsætte mikropartikler med indkapslet biocid til bundmaling. Ved forsøg på opslæmning af mikropartikler indeholdende ZnPt i malingsmatricer viste det sig at være endnu mere vanskeligt end for dummy-partiklerne at få en jævn malingsfilm uden agglomerater. Ved iblanding af partikler og efterfølgende omrøring ved håndkraft blev der visuelt observeret store klumper af partikler indeholdende ZnPt i malingerne som vist til venstre på Figur 4.6.



Figur 4.6. Bil leder af ZnPt-partikler i maling under forsøg på oprøring. Til venstre er partiklerne forsøgt udrørt på dissolver uden perler, til højre ses samme prøve under filtrering.

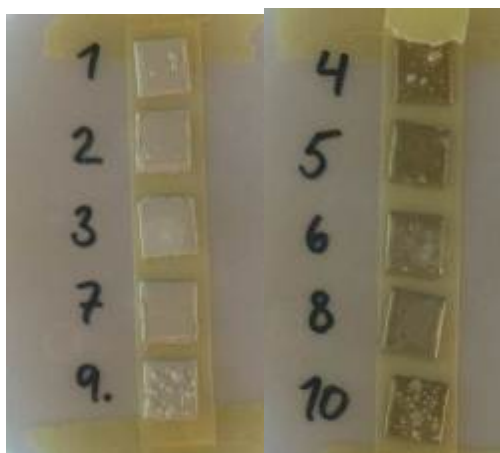
For at opnå en mere ensartet malingsfilm er det blevet forsøgt at filtrere de fremstillede bundmalingsprøver efter oprøring af mikropartiklerne heri for at fjerne de største agglomerater. Dette er vist til venstre på 4.6. De frafiltrerede mikropartikler blev opsamlet i sien og derefter forsøgt findelt. Herefter blev de findelte partikler skyllet ned i den fremstillede bundmaling med det formål at sikre, at alle de tilsatte partikler og alt tilsat biocid kommer med i den endelige bundmaling.



Figur 4.7. Billede af panel påført anti-fouling matrice med agglomerater af ZnPt-partikler. Til venstre ses en malingsmatrice, som ikke er filtreret, og der kan ses større agglomerater af ZnPt-partikler, til højre er malingen blevet filtreret, og der ses ikke længere agglomerater i overfladen. Panelerne på billedet er 10 x 20 cm, og den malede del måler 7,5 x 17,5 cm.

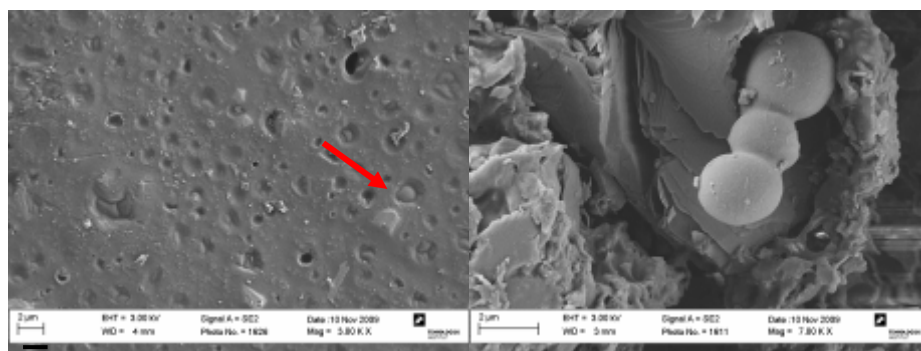
På Figur 4.7 ses billeder af paneler påført en bundmaling, der er iblandet partikler med indkapslet ZnPt. Til venstre er en ufiltreret maling påført, mens det til højre er en filtreret maling. Det er tydeligt evident fra disse billeder, at alle store agglomerater forsvinder ved filtrering, og der opnås en jævn malingsfilm.

Da filtrering af malingerne inden påføring ikke er en reel løsning i industriel skala, blev det af projektets partnere besluttet at teste, hvorvidt partiklerne kan modstå rivning af malingen (behandling med perlemølle), som Hempel A/S normalt udfører på deres malinger for at findele pigmenter mv. Til dette formål blev der fremstillet en række små bundmalingsprøver, hvor malingerne inkl. partikler blev behandlet på forskellige måder. Billeder af disse prøver ses på Figur 4.8.



Figur 4.8. Billeder af malingsfilm med ZnPt-partikler inden analyse med SEM. Til venstre almindelig anti-fouling formulering og til højre en formulering, hvor nogle pigmenter er udeladt for at lette analysen. 1 og 4: Omrørt ved 550 rpm. 2 og 5 omrørt ved 1000 rpm. 3 og 6 omrørt ved 2000 rpm. 7 og 8 omrørt med perler ved 2000 rpm. 9 og 10 omrørt med håndkraft. Stålemnerne på billedet måler 1 x 1 cm.

Til venstre ses traditionel bundmaling iblandet ZnPt indeholdende mikropartikler, mens der i malingsmatricen til højre i billedet er udeladt en række forskellige pigmenter for at lette analysen med SEM. På alle prøverne undtagen nr. 7 og 8 ses tydelige agglomerater af partikler, specielt i prøve 9 og 10, hvor partiklerne er forsøgt udrørt med håndkraft. Stålemnet med prøve 8 blev vasket med xylene for at opløse malingsfilmen og ekstrahere partiklerne, mens der på prøve 7 blev udført SEM direkte på overfladen. SEM-billeder fra disse analyser ses på Figur 4.9.



Figur 4.9. SEM-billeder af partikler efter behandling med perlemølle ved 2000 rpm. Til venstre ses partiklerne i en malingsfilm, til højre er partiklerne inden analyse blevet ekstraheret fra malingsfilmen.

Fra SEM-billederne ses i begge tilfælde intakte partikler, selvom de er lidt sværere at identificere i malingsfilmen (til venstre). I malingsfilmen skimtes partikler liggende lige i eller under overfladen, og der er ikke fundet tegn på knuste partikler. Partiklerne er nemmere at genfinde i prøven, hvor malingsfilmen er opløst, og der ses en del hele partikler. Heller ikke i denne prøve findes tegn på knuste eller knækkede partikler. Alt i alt viser disse forsøg altså, at det er en teknisk mulighed at anvende en perlemølle ved 2000 omdrejninger pr. min. til at opslæmme partiklerne i malingsmatricerne.

Yderligere analyser af malingsfilm med SEM har vist, at der ikke findes rester af knuste partikler i nogen af prøverne, selvom en række forskellige prøver testes. Dette må tages som et udtryk for, at det er meget sandsynligt, at de fleste af partiklerne klarer behandlingen i perlemøllen, og derfor kan denne metode anvendes til at dispergere partiklerne i malingen.

4.3 Panel tests

Der er blevet fremstillet en række forskellige bundmalinger med hhv. indkapslet biocid, traditionelt frit biocid og paneler uden maling. Disse variationer er blevet fremstillet for at kunne vurdere effekten af det indkapslede biocid i mikropartikler. Bundmalingerne blev fremstillet efter rivning af pigmenter, etc. med en perlemølle i laboratorieskala, hvorefter de friskblandede malinger blev påført på testpanelerne. Malingerne blev påført i et homogent lag med en lagtykkelse på mellem 118 og 148 μm . Dette svarer til en påføring af mellem 4,2 og 5,7 g maling pr. panel (med malet areal på 7,5 x 17,5 cm). Der blev påført en type nyudviklet maling med indkapslet biocid i hver serie sammen med hhv. en reference med frit biocid og et ikke-malet panel. Der er blevet testet to typer selvpolerende maling til store skibe med medium til høj aktivitet (kaldet skibslak 1 og skibslak 2), samt to kvaliteter af lystbådemaling (kaldet bådelak 1 og bådelak 2).

De bemalede testpaneler er efter påføring af de eksperimentelle bundmalinger og kontroller blevet udsat på tre forskellige teststationer i hhv. Danmark, Spanien og Singapore. Disse tre teststationer er udvalgt således, at de kan give informationer om forskellige egenskaber ved de nye typer bundmaling. På testlokaliteterne med varmere havtemperaturer kan en evaluering af malingernes holdbarhed hurtigere foretages. I Tabel 4.1 ses en oversigt over faktorer, der påvirker evalueringen og sammenligningen af de tre testlokaliteter. På hver testlokalitet blev der udsat et panel med hver malingstype.

Tabel 4.1. Fakta om de forskellige eksponeringssteder brugt til panel tests

Teststed	Salinitet	Gennemsnitlig vandtemperatur	Dybde og solforhold
Jyllinge, DK	~18-20 ppm	10 °C	0-50 cm dybde, sol
Vilanova, ES	37-38 ppm	18 °C	0-35 cm dybde, sol
Singapore	29-31 ppm	30 °C	0-50 cm dybde, sol

Ud over forskellene i salinitet og gennemsnitstemperatur er der også en naturlig forskel i begroningen på de tre testlokaliteter. Der er en specielt høj grad af fouling med hård fouling (rurer og muslinger) i Singapore, mens der i Spanien ses høj grad af algebegroning. I Danmark ses effekten af malingerne i koldt vand med lavere salinitet. Derfor sammenlignes panelerne kun indbyrdes på de enkelte testlokaliteter, og ikke imellem testlokaliteterne. Alle stederne gælder det tillige, at begroningen afhænger af udsving i temperatur og salinitet afhængigt af årstiden. Panelerne har været udsat på alle testlokaliteterne i mindst et år, og udsættes derved for en fuld årstidscyklus.

Panelerne vurderes visuelt på test-stationerne efter vurderingskriterierne i Tabel 4.2, som også er angivet på alle billeder af testpaneler, som er blevet vurderet.

Tabel 4.2. Oversigt over kriterier til visuel vurdering af de udsatte paneler.

Vurdering	Beskrivelse
Excellent	Kun slim
Good	Alger og hård fouling på under 10 % af overfladen
Fair	Alger og hård fouling på mellem 10 og 25 % af overfladen
Poor	Alger og hård fouling på over 25 % af overfladen

På alle testlokaliteterne blev panelerne opsat som en hel serie paneler i samme havdybde (da dette påvirker lysindfaldet) og samme lys/skyggeforhold for at sikre, at panelerne kan sammenlignes i løbet af testen, se Figur 4.10.



Figur 4.10. De eksponerede paneler i Spanien. Alle paneler er placeret i de øverste rækker for at sikre lysindfald på dem alle.

Paneltests foregår normalt over 1-5 år, afhængigt af hvornår/om panelerne fejler, og hvilke parametre der testes for. Inden for dette projekts rammer har der kun været mulighed for test over 1-2 år. Desuden er der i projektet ikke blevet udført replikaer, så der har i høj grad været tale om et pilotprojekt med det formål at vurdere brugbarheden af mikroindkapsling af biocider til bundmaling.

Alle tests er blevet foretaget med selvpolerende malinger, hvor malingen langsomt slides af, som det ses på Figur 4.11.



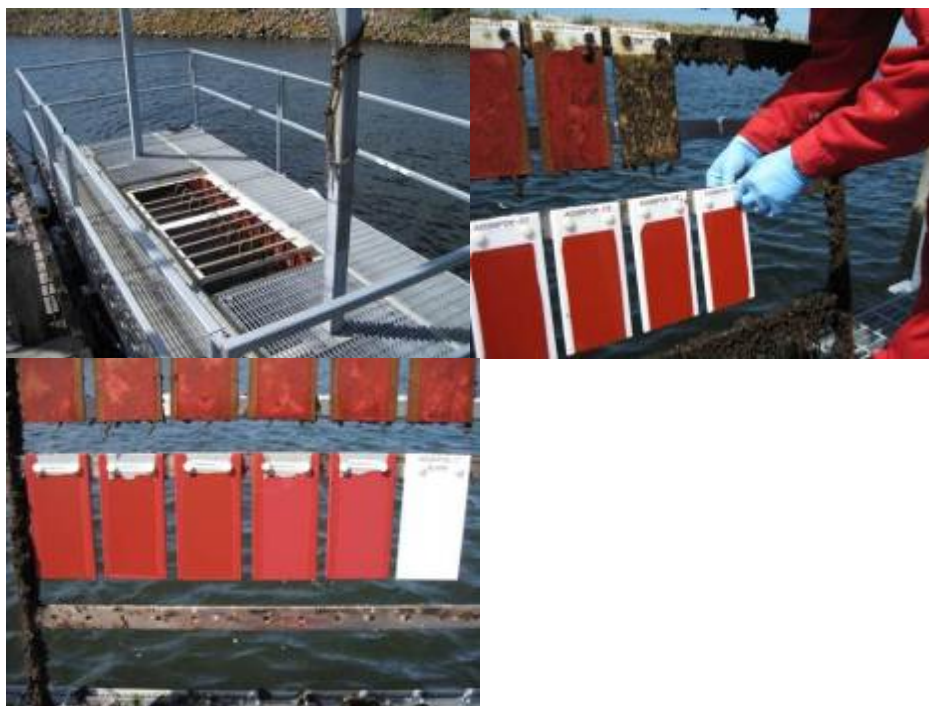
Figur 4.11. Eksempel på selvpolerende maling ved testfacilitet i Spanien. Det ses, at malingen efter ca. 1½ års test kan gnides af med fingeren.



Figur 4.12. Paneler med Sea-Nine malinger på den spanske testpanelstation, juli 2011.

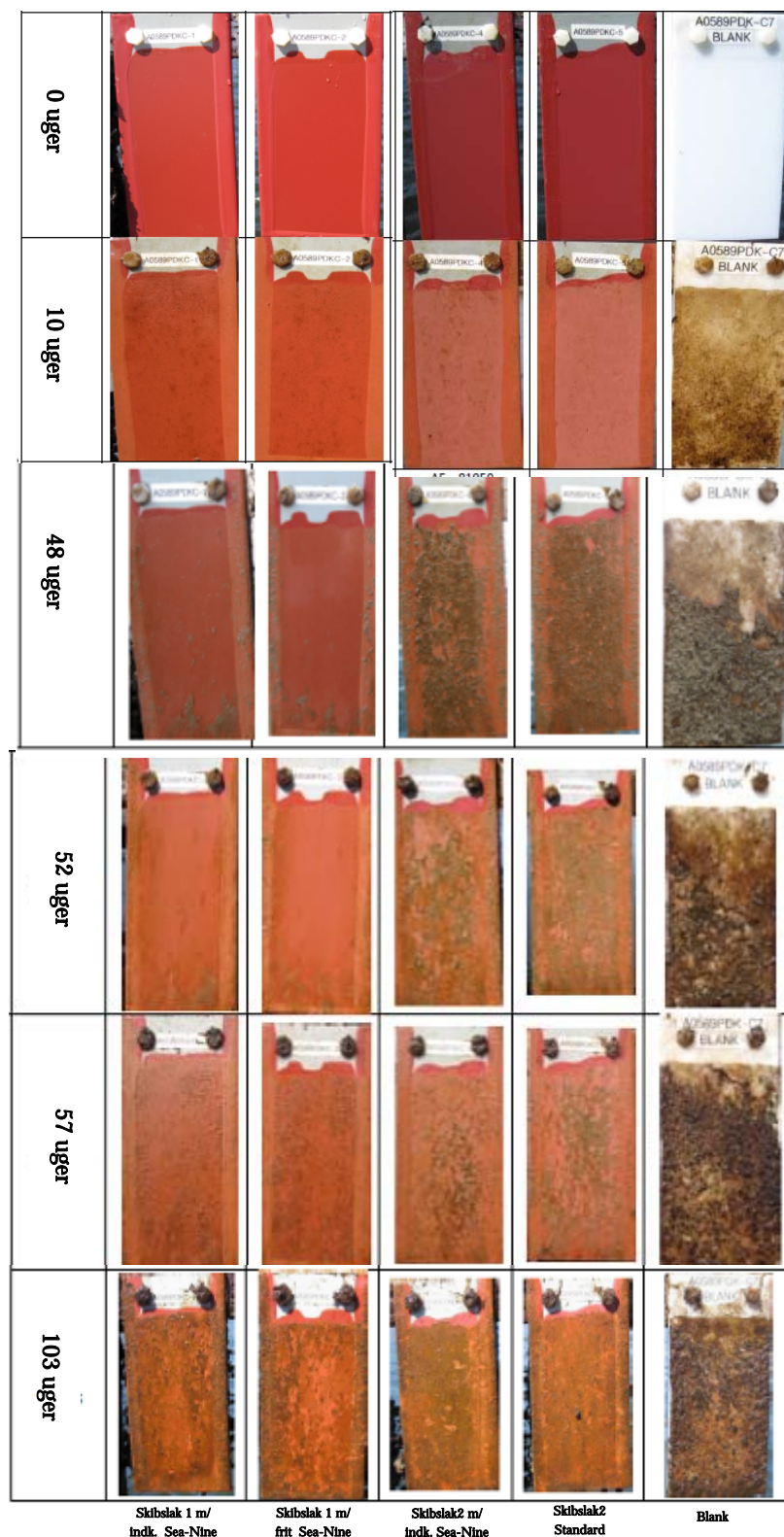
4.3.1 Paneltest med bundmalinger indeholdende mikroindkapslet Sea-Nine

De første testpaneler blev udsat på Hempels teststationer i Danmark pr. 15. juni 2009, som det ses på Figur 4.13. De udsatte paneler var påført forskellige typer anti-fouling matrix. Testpaneler til rafter i Spanien og Singapore blev alle udsat i løbet af sommeren 2009.



Figur 4.13. Billeder af udsætning af test-paneler 15. juni 2009. Øverst ses raften og monteringen af panelerne derpå og herunder de opsatte paneler med anti-fouling matricer. Panelerne på billedet er 10 x 20 cm, og den bemalede del måler 7,5 x 17,5 cm.

Panelerne blev taget op og aflæst efter hhv. 10, 48, 52, 57 og 103 uger, og resultaterne af aflæsningerne kan ses på Figur 4.14 herunder. Da panelerne er udsat midt i juni har de ikke været i vandet i den kraftigste vækstperiode, som er henover foråret, men der blev på trods af dette observeret vækst på testpanelerne.



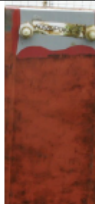
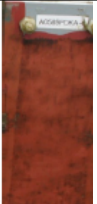

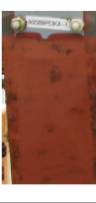

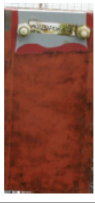


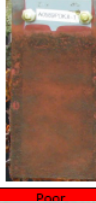
















Figur 4.14. Billeder af paneler med skibslak (selvpolerende) til store skibe indeholdende Sea-Nine efter hhv. 0, 10, 48, 52, 57 og 103 uger på rafter i Danmark. Nederst på figuren er typen af maling og biocidindhold angivet. Panelerne er ikke skyllet, før billederne er taget. Panelerne på billedet er 10 x 20 cm, og den bemalede del måler 7,5 x 17,5 cm.

Panelerne er udsat i vandet ved en panelteststation i Jyllinge, Danmark. De ovenstående paneler er ikke blevet vurderet efter de kriterier, som de øvrige paneler er vurderet efter. Det kan dog tydeligt ses, at begroningen udvikler sig over tid på alle panelerne. Der observeres en kraftig begroning på referencen helt uden maling, ganske som forventet. Der er næsten ingen begroning efter 10 uger, mens der efter 48 uger er en lille forskel på maling af typen AF1 og AF2, med AF1 som den bedste. Dette billede fortsætter frem i testen, men efter 103 uger ses denne forskel ikke mere, da alle paneler er helt begroede.

Det er generelt ikke muligt, ud fra denne test, at vurdere, om indkapslet biocid har en fordel fremfor frit biocid. Dette skyldes blandt andet, at der er valgt selvpolerende malinger, som slides af i vandet over tid, som en del af deres virkemåde. Alt i alt er det dog positivt, at malingernes egenskaber bevares ved inkorporering af silikapartikler, og at malingerne ikke forringes. På nogle billeder ser det ud som om, foulingen aftager over tid, men dette kan også skyldes at noget af foulingen dør og falder af afhængig af årstiden.

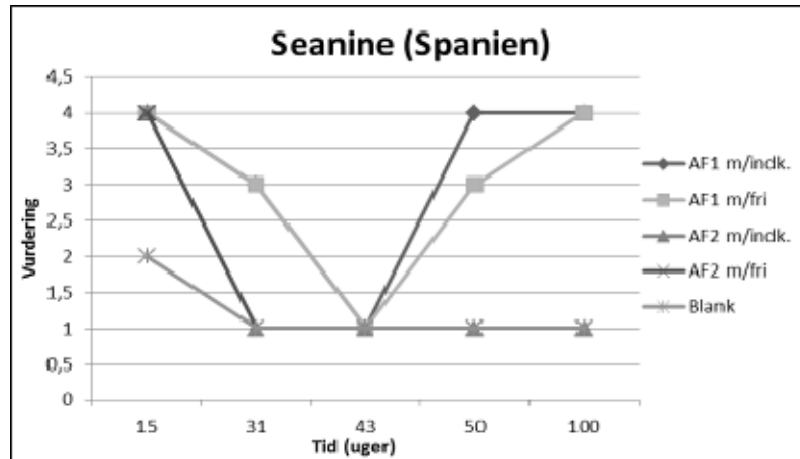
Det skal nævnes, at panelerne ikke afvaskes, inden der tages billeder af dem, som det ellers er standardproceduren i Spanien og Singapore. Der blev desuden udsat paneler påført med matricer indeholdende Sea-Nine til test på rafter i både Spanien og Singapore, og resultater herfra ses på hhv. Figur 4.15 og Figur 4.17.

Description				2B	Blank
15 uger					
	A.P.I.	Excellent	Excellent	Excellent	Excellent
31 uger					
	A.P.I.	Good	Good	Poor	Poor
43 uger					
	A.P.I.	Poor	Poor	Poor	Poor
50 uger					
	A.P.I.	Excellent	Good	Poor	Poor
100 uger					
	A.P.I.	Excellent	Excellent	Poor	Poor

Figur 4.15. Resultater fra panel tests af paneler med Sea-Nine skibslak-matricer efter hhv. 15, 31, 43, 50 og 100 uger i Spanien. Panelerne kaldet "A" er iblandet indkapslet Sea-Nine, mens panelerne "B" er referencer, som indeholder frit Sea-Nine. Panel 1A og 1B er påført en opløselig skibslak (selv-polerende) til tænkt store skibe med middel til høj hastighed og høj aktivitet. Panel 2A og 2B er malet med en opløselig skibslak (selv-polerende) til tænkt store skibe med middel til høj hastighed og høj aktivitet. Der er en lille kvalitetsforskel på de to malinger. Under billederne ses en vurdering af panelernes modstand mod begroning. Panelerne på billedet er 10 x 20 cm, og den bemalede del måler 7,5 x 17,5 cm.































Allerede efter 15 ugers test i Spanien kan der observeres en del begroning på de fleste af panelerne, og dette billede forværres ved uge 31 og 43. Der er også ret kraftig begroning på referencen, som er et ubehandlet panel. Paneler med selvpolerende bundmaling ser ud til umiddelbart at hindre begroning godt, hvor malingen af type 1 ser ud til at klare sig bedst ved test efter 31 uger.

Efter 43 ugers eksponering klarer alle malingerne sig dog så dårligt, at de får vurderingen "poor". Efter hhv. 50 og 100 uger ser malingerne ud til at have mistet en del af den fouling, som tidligere sås på billederne. Dette kan skyldes årstidsudsving eller evt. den selvpolerende effekt af malingerne, som gør, at der pga. strøm mv. slides en lille smule af malingen (og dermed foulingen) under testen. På Figur 4.16 er dette visualiseret i en graf, som viser udviklingen i begroning for panelerne i Spanien.



Figur 4.16. Data for udvikling af begroning på paneler med Sea-Nine udsat i Spanien. (4-1, med 4 som mindste begroning, vurderingen "Excellent" på de andre figurer) Y-aksen angiver vurderingen af fouling på en skala fra 1-4, mens x-aksen angiver tid i uger.

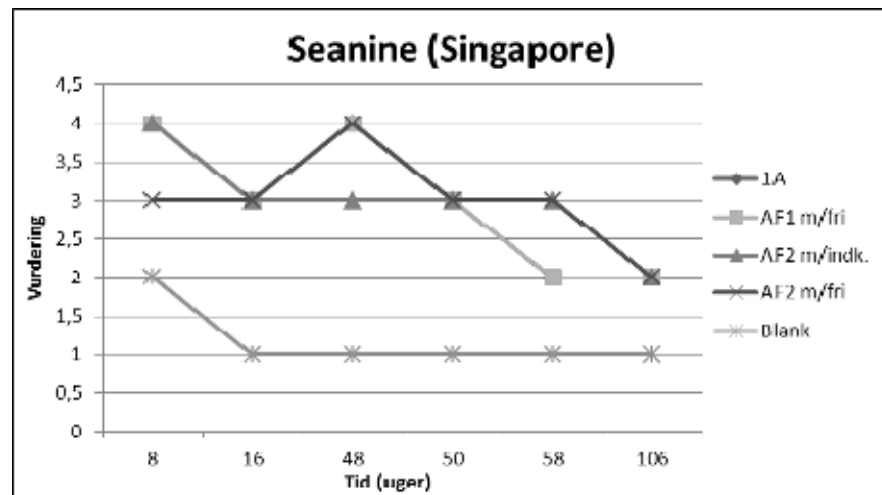
Af figuren ovenfor ses samme billede som direkte på aflæsningerne af panelerne. Der er ingen forskel i vurdering af malingerne med hhv. frit og indkapslet biocid

Description	AF1 w. encap. Sea-nine	AF1 w. Sea-nine	AF1 w. Sea-nine	2B	Blank
8 uger					
A.P.I.	Excellent	Excellent	Excellent	Good	Poor
16 uger					
A.P.I.	Good	Good	Good	Good	Poor
48 uger					
A.P.I.	Excellent	Excellent	Good	Excellent	Poor
50 uger					
A.P.I.	Good	Good	Good	Good	Poor
58 uger					
A.P.I.	Fair	Fair	Good	Good	Poor
106 uger					
A.P.I.	Fair	Fair	Fair	Fair	Poor

Figur 4.17. Resultater fra panel tests af paneler med Sea-Nine malingsmatricer efter hhv. 8, 16, 42, 50, 58 og 106 uger i Singapore. Panelerne kaldet "A" er iblandet indkapslet Sea-Nine, mens panelerne "B" er referencer, som indeholder frit Sea-Nine.

Panel 1A og 1B er malet med en opløselig (selv-polerende) skibslak tiltænkt store skibe med middel til høj hastighed og høj aktivitet. Panel 2A og 2B er malet med en opløselig (selv-polerende) skibslak tiltænkt store skibe med middel til høj hastighed og høj aktivitet. Der er en lille kvalitetsforskel på de to typer maling. På nederste linje ses en vurdering af panelernes modstand mod begroning. Panelerne på billedet er 10 x 20 cm, og den bemalede del måler 7,5 x 17,5 cm. Det skal bemærkes, at panelerne har været ude af vandet i 7 uger pga. vedligeholdelse af raften.

På Figur 4.17 ses resultater fra raften i Singapore efter hhv. 8, 16, 42, 50, 58 og 106 uger. Her ses begroning på en del af panelerne efter 8 uger, mest på den blanke reference. Efter 16 uger ser det ud til, at malingen med indkapslet Sea-Nine (2A) klarer sig en smule bedre end den, der er tilsat frit Sea-Nine (2B) efter den første aflæsning, men dette ændrer sig ved de næste aflæsninger, så forskellen på disse to paneler mindskes, hvilket betyder at effekten af indkapslet Sea-Nine ser ud til at mindskes markant efter 16 uger. I de næste aflæsninger ses der ikke den store forskel på panelerne. Generelt klarer alle panelerne sig godt, med malingstype 1 som den, der har de bedste egenskaber. På Figur 4.18 visualiseres dette i en graf, som viser udviklingen i begroning for panelerne i Singapore.



Figur 4.18. Data for udvikling af begroning på paneler med Sea-Nine udsat i Singapore (4-1, med 4 som mindste begroning, vurderingen "Excellent" på de andre figurer). Y-aksen angiver vurderingen af fouling på en skala fra 1-4, mens x-aksen angiver tid i uger.

På ovenstående graf ses udviklingen visualiseret over tid, og generelt er der ikke den store forskel i vurderingen af panelerne, selvom AF1 m/fri biocid får en dårligere vurdering efter 58 uger end AF1 m/indkapslet biocid. Alt i alt er det ikke ud fra disse data muligt at afgøre, om malingerne med indkapslet biocid har en bedre performance end malingerne med frit biocid.

Panelerne i Singapore klarer sig generelt bedre end dem, der har været eksponeret i Spanien, men dette kan bl.a. skyldes, at panelerne i Singapore var ude af vandet i 7 uger pga. vedligeholdelse af raften. Panelerne blev i mellemtiden opbevaret i havvand, og nye billeder blev taget ved udsættelse på raften igen.

4.3.1.1 Konklusion på tests af skibslak med Sea-Nine

Alt i alt har prøverne af skibslak med indkapslet Sea-Nine biocid vist at have omtrent samme egenskaber som bundmalingerne indeholdende traditionelt frit Sea-Nine. Der ses ikke tendens til mindre begroning under testen, men

heller ikke mere begroning på de udsatte paneler med den nye mikroindkapslede Sea-Nine, hvilket har været en risiko, da en ændring i formuleringen af en given bundmaling altid rummer en risiko for en øget vedhæftning af både bløde og hårde fouling-organismer. Da de nye malinger er udført med samme koncentration af biocid som de traditionelle, er dette positivt og kan betyde, at de nye malinger vil kunne virke over længere tid, da frigivelseshastigheden er langsommere. Der har i projektet ikke været ressourcer til at dokumentere indholdet af restbiocid i de alle forskellige bundmalingsfilm efter testen.

4.3.2 Paneltest med bundmalinger (bådelak) indeholdende mikroindkapslet zink-pyrithione (ZnPt)

Der blev til forsøgene med fremstilling af bundmalinger med indhold af mikroindkapslet ZnPt fremstillet en anseelig mængde af fire forskellige variationer af indkapslet ZnPt. Variationerne er angivet i Tabel 4.3, og de er forskellige mht. den mængde silika, der tilsættes syntesen, hvilket forventes at ændre tykkelsen af silika-netværket i partiklerne og hærdetiden, som forventes at ændre krydsbindingsgraden af silika-netværket.

Tabel 4.3. Oversigt over variationer af partikler med ZnPt, som testes i bundmalingsmatricer.

Variation	Silika (ml)	Hærdetid (timer)
ZnPt 1	20	3
ZnPt 2	20	19
ZnPt 3	27	3
ZnPt 4	27	19

Af praktiske årsager er der i projektet blevet valgt fremstille en tokomponentmaling, hvor malingsens to komponenter først blandes umiddelbart før påføring, hvorved gelering undgås. For det marine marked er dette ikke en mulighed, da det besværliggør påføringen. For lystbådmarkedet derimod er en tokomponentbundmaling mere acceptabel, og da der allerede findes en tokomponentmaling til dette marked, er der i projektet blevet truffet en beslutning om at bruge et tokomponentsystem i det videre arbejde.

Eksempler på de færdige paneler malet med bundmaling ses på Figur 4.19.



Figur 4.19. Billeder af paneler malet med matricer indeholdende enten frit eller indkapslet ZnPt. Partiklerne testes i to forskellige typer af opløselige (selvpolerende) anti-fouling matricer til lystbåde, bådelaak. Panelerne på billedet er 10 x 20 cm, og den bemalede del måler 7,5 x 17,5 cm.

På alle panelerne opnås en glat og jævn overflade ved filtrering af malingerne efter tilsætning af partikler. Proceduren for dette er beskrevet ovenfor. Der er på disse paneler ikke ujævnheder eller agglomerater at se i overfladen efter påføring af bundmalingen.

Panelerne med bundmaling indeholdende hhv. frit og indkapslet ZnPt blev efterfølgende eksponeret på den danske panelteststation i perioden oktober 2009 til juli 2011, mens panelerne i Spanien og Singapore blev eksponeret fra 2010-2011. På Figur 4.13 ses resultater fra paneler med bundmaling indeholdende ZnPt efter 30, 34, 39 og 85 ugers eksponering i Danmark, på Figur 4.21 resultater efter eksponering i Spanien og Figur 4.23 resultater af eksponering i Singapore.

Description	1A-	1A-ZnPt2	1A-ZnPt32A	1A-ZnPt4	1B	Blank2A
30						
34						
39						
85 uger						
Description	2A-	2A-	2A-	2A-	2B	Blank
30 uger						
34 uger						
39 uger						
85 uger						

Figur 4.20. Resultater fra panel tests af paneler med ZnPt-malingsmatricer efter 85 uger i Danmark. Panelerne kaldet "A" er iblandet indkapslet ZnPt, mens panelerne "B" er referencer som indeholder frit ZnPt. Panelerne i serie 1 er påført en lystbådsmaling af høj kvalitet (blå maling), mens serie 2 er en lystbådsmaling af

medium kvalitet (hvid maling). Panelerne på bil ledet er 10 x 20 cm, og den malede del måler 7,5 x 17,5 cm.

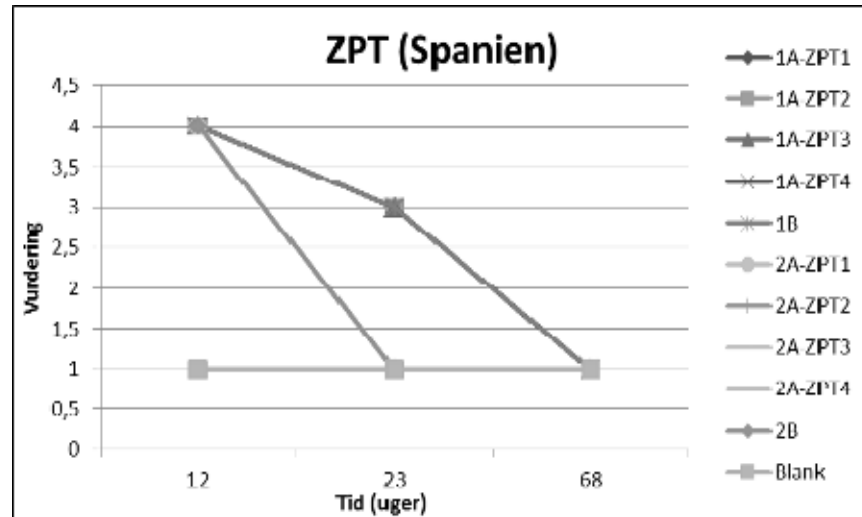
Panelerne er udsat i vandet ved en panelteststation i Jyllinge Havn, Danmark. Panelerne vurderes ikke efter de kriterier, som de øvrige paneler fra Spanien og Singapore vurderes efter, men det ses, at der er meget begroning på alle panelerne, selv efter bare 30 uger. Generelt klarer panelerne, der påført bundmaling fra serie 1, sig en smule bedre end dem, der har bundmaling fra serie 2, hvilket er forventeligt, da bundmaling 1 er en bedre kvalitet end serie 2-bundmaling. Der observeres ingen forskel på graden af begroning på panelerne, der kan korreleres til, om der er tilsat frit eller indkapslet biocid til malingerne. I dette forsøg var der endvidere fremstillet forskellige typer af mikropartikler indeholdende ZnPT, hvor partiklernes skaltykkelse og porøsitet var forsøgt varieret (nummeret som ZnPt 1-4 i de efterfølgende test). Effekten af disse variationer kan dog ikke erkendes i resultaterne fra paneltestene, hvor graden af begroning på de malede paneler ikke viser nogen nævneværdig effekt af, om ZnPt er mikroindkapslet eller frit. Ej heller har variationen af mikropartiklernes porøsitet og skaltykkelse nogen nævneværdig effekt i forhold til graden af begroning på panelerne.

Description	1A-	1A-	1A-	1A-ZnPt4	1B	Blank
12 uger						
A.P.I.	Excellent	Excellent	Excellent	Excellent	Excellent	Poor
23 uger						
A.P.I.	Good	Good	Good	Good	Good	
68 uger						
A.P.I.	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor
Description	2A-ZnPt1	2A-ZnPt2	2A-ZnPt3	2A-ZnPt4	2B	Blank
12 uger						
A.P.I.	Excellent	Excellent	Excellent	Excellent	Excellent	Poor
23 uger						
A.P.I.	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor
68 uger						
A.P.I.	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor

Figur 4.21. Resultater fra panel tests af paneler med ZnPt-malingsmatricer efter 12, 23 og 68 uger i Spanien. Panelerne kaldet "A" er iblandt indkapslet ZnPt, mens panelerne "B" er referencer, som indeholder frit ZnPt. Panelerne i serie 1 (blå maling) er påført en lystbådsmaling af høj kvalitet, mens serie 2 (hvid maling) er en lystbådsmaling af medium kvalitet. På nederste linje ses en vurdering af panelernes modstand mod begroning. Panelerne på billedet er 10 x 20 cm, og den bemalede del måler 7,5 x 17,5 cm.

Panelerne er udsat i vandet ved en panelteststation i Spanien, og resultaterne er vurderet løbende af fagpersonale. Panelerne med bundmaling får alle vurderingen "excellent" efter 12 uger, men allerede ved 23 uger får alle paneler i serie 2 vurdering "poor", mens det ser lidt bedre ud for serie 1. Alle paneler med indkapslet biocid ser ud til at klare sig på linje med de kommercielle malinger med frit biocid. Det er derfor ikke muligt at bedømme, om der er forskel på de paneler, som indeholder frit biocid, og dem, der indeholder indkapslet biocid. Det er heller ikke muligt at vurdere effekten af at variere hhv. skaltykkelse og porøsitet af de mikropartikler, der er anvendt til at fremstille den indkapslede ZnPt til forsøgene.

På Figur 4.22 er vurderingerne afbildet i en graf.



Figur 4.22. Data for udvikling af begroning på paneler med ZnPt udsat i Spanien (4-1, med 4 som mindst begroning, vurderingen "Excellent" på de andre figurer). Y-aksen angiver vurderingen af fouling på en skala fra 1-4, mens x-aksen angiver tid i uger.

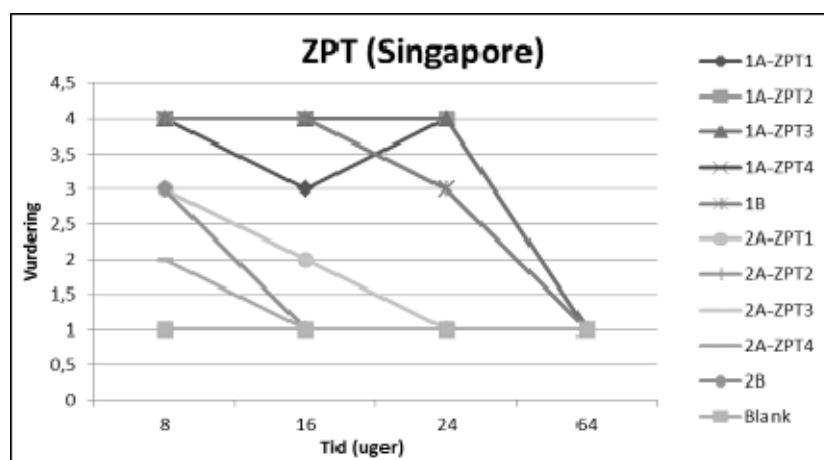
Af figuren 4.22 kan det igen ses, at malingerne i serie 1 er en smule bedre end malingerne i serie 2, hvilket skyldes en kvalitetsforskel i de to typer af bundmaling. Der kan dog desværre ikke erkendes nogen forskel på graden af begroning ift., om det tilsatte ZnPt er indkapslet eller frit, ligesom variationer af mikropartiklernes porøsitet og skaltykkelse heller ikke spiller nogen nævneværdig rolle i de udførte tests.

Description	1A-ZnPt1	1A-ZnPt2	1A-ZnPt3	1A-ZnPt4	1B	Blank
8 uger						
A.P.I.	Excellent	Excellent	Excellent	Excellent	Excellent	Poor
16 uger						
A.P.I.	Good	Excellent	Good	Good	Good	Poor
24 uger						
A.P.I.	Good	Good	Good	Good	Good	Poor
Description	2A-ZnPt1	2A-ZnPt2	2A-ZnPt3	2A-ZnPt4	2B	Blank
8 uger						
A.P.I.	Good	Good	Good	Fair	Good	Poor
16 uger						
A.P.I.	Fair	Poor	Fair	Poor	Poor	Poor
24 uger						
A.P.I.	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor
64 uger						
A.P.I.	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor

Figur 4.23. Resultater fra panel tests af paneler med ZnPt-malingsmatricer efter 8, 16, 24 og 64 uger i Singapore. Panelerne kaldet "A" er iblandet indkapslet ZnPt, mens panelerne "B" er referencer, som indeholder frit ZnPt. Panelerne i serie 1 (blå malning) er malet med en lystbådsmaling af høj kvalitet, mens serie 2 (hvid malning) er en lystbådsmaling af medium kvalitet. På nederste linje ses en vurdering af pladernes modstand mod begroning. Panelerne på billedet er 10 x 20 cm, og den bemalede del måler 7,5 x 17,5 cm.

Panelerne er udsat i vandet ved en panelteststation i Singapore, og resultaterne er vurderet løbende af fagpersonale. Panelerne med påført bundmaling, der er udsat på panelteststationen i Singapore, får alle en god vurdering, hvilket vil sige, at de har en lav grad af begroning. Serien med højkvalitetsbundmaling (serie 1) ser generelt ud til at klare sig bedst allerede efter 8 uger. Denne tendens fortsætter ved de næste vurderinger. Efter 16 og 24 uger kan det observeres, at nogle af bundmalingsvariationerne med indkapslet biocid har en tendens til at klare sig bedre end referencebundmalingen med frit ZnPt-biocid. Det er dog ikke muligt endeligt at afgøre, om der er afgørende forskel på de paneler, som indeholder frit biocid, og dem, der indeholder indkapslet biocid. Det er heller ikke muligt at afgøre, om forskelle i partikelfremstillingen (ZnPt1, ZnPt2, ZnPt3 og ZnPt4) gør en forskel for frigivelsen, selvom ZnPt1-3 klarer sig bedst i disse tests.

På Figur 4.24 er vurderingerne afbildet grafisk.



Figur 4.24. Data for udvikling af begroning på paneler med ZnPt udsat i Singapore (4-1, med 4 som mindst begroning, vurderingen "Excellent" på de andre figurer). Y-aksen angiver vurderingen af fouling på en skala fra 1-4, mens x-aksen angiver tid i uger.

På grafen ses tendensen til, at bundmaling nr. 1 klarer sig bedre end bundmaling nr. 2. Det er dog samtidig meget interessant, at det kan observeres, at nogle enkelte af de fremstillede bundmalinger, som indeholder indkapslet biocid, variation ZnPt1, klarer sig bedre efter 16-24 uger end de tilsvarende bundmalinger med traditionelt frit ZnPt.

4.3.2.1 Biocidindhold efter paneltests

Efter afslutningen af paneltests blev udvalgte paneler indsamlet og indholdet af biocid analyseret. De indsamlede testpaneler er blevet analyseret for deres indhold af hhv. Zn og S. Indholdet af grundstofferne er blevet bestemt vha. ICP-MS efter en oplukning af prøverne med stærk syre. Da Zn indholdet i malingsprøverne kan stamme både fra ZnO, som findes i alle de testede malingsmatrice, samt i ZnPt er der endvidere analyseret for svovl, S. S indgår som en integral del af de aktive biocider i både ZnPt og Sea-Nine.

Panelerne med de udviklede nye bundmalinger har haft følgende eksponeringstider på testpanelstationen i Danmark:

Raft serie	Start	Slut
A0589PDK C	16/9-09	7/11-11
A0589PDK G	20/10-09	7/11-11
A0589PDK H	20/10-09	7/11-11

Resultaterne af de udførte analyser ses i tabel 8.

For de testede bundmalingsmatricer benævnt hhv. AF1, AF2 Af 3, AF4 og AF5 hvor der er anvendt hhv. indkapslet og ikke indkapslet biocid, kan de udførte eksperimenter ikke af- eller bekræfte effekten af mikroindkapsling af biocid. Denne konklusion er nået efter en nærmere inspektion af indholdet af biocid i de forskellige testede bundmalingsmatricer efter udførte paneltests. Her ses det bl.a. at for AF3 matricen gælder det at indholdet af biocid i de mikroindkapslede formuleringer, målt som S, er lig med eller højere end indholdet af biocid i den formulering der indeholder frit ZnPt biocid. Dette indikerer at mikroindkapslingen i dette system har en positiv effekt. Modsat observeres det for AF2 matricen at den mikroindkapslede form af Sea-Nine har et lavere indhold af biocid efter paneltesten end det traditionelle system med frit system. Her kan det altså siges at mikroindkapslingen ikke virker. De detaljerede resultater samt yderligere kommentarer og konklusioner kan ses i tabel 8.

Tabel 4. Udførte analyser for Zn og S i udviklede bundmalinger efter panel test

Panel nr.	Beskrivelse	Mængde biocid µg/g tør maling før eksponering (beregnet)	Mængde svovl µg/g tør maling før eksponering (beregnet)	Målt mængde svovl µg/g tør maling efter eksponering	Mængde biocid µg/g tør maling efter eksponering (beregnet)	Mængde biocid µg/g tør maling efter eksponering (i % i forhold til startkonc.)	Kommentarer
A0589PDKG-1	Maling AF3 med indkapslet ZnPt type 1	63709	12860	8600	42604	67	Der er en lille forskel i udludningen af ZnPt, når man sammenligner de forskellige typer indkapslet ZnPt. Ingen stor forskel på mikroindkapslet og frit ZnPt, men det observeres, at der er et højere indhold af ZnPt efter eksponering i 2 af de 4 testede mikroindkapslede systemer.
A0589PDKG-2	Maling AF3 med indkapslet ZnPt type 2	63709	12860	9600	47558	75	
A0589PDKG-3	Maling AF3 med indkapslet ZnPt type 3	63709	12860	7300	36164	57	
A0589PDKG-4	Maling AF3 med indkapslet ZnPt type 4	63709	12860	9100	45081	71	
A0589PDKG-5	AF3 Reference med frit ZnPt	54295	10960	7300	36164	67	
A0589PDKH-1	Maling AF4 med indkapslet ZnPt type 1	37990	7669	111000	549894	1447	Der er målt høje mængder S i prøverne fra A0589PDKH-H. Denne mængde er 14-140 gange højere end mængden af biocid fra start. Dette indikerer en forurening af råvaren eller en fejl i analysen. Der kan ikke drages konklusioner ud fra denne måleserie.
A0589PDKH-2	Maling AF4 med indkapslet ZnPt type 2	37990	7669	125000	619250	1630	
A0589PDKH-3	Maling AF4 med indkapslet ZnPt type 3	37990	7669	130000	644020	1695	
A0589PDKH-4	Maling AF4 med indkapslet ZnPt type 4	37990	7669	108000	535032	1408	
A0589PDKH-5	AF4 reference med frit ZnPt	37884	7647	1100000	5449400	14384	
A0589PDKC-1	Maling AF1 med indkapslet Sea-Nine	25619	2913	730	6420	25	Der observeres ingen forskel på udludning af Sea-Nine, når indkapslet og frit Sea-Nine sammenlignes i matricen AF1.
A0589PDKC-2	Maling AF1 med frit Sea-Nine	25643	2916	720	6332	25	
A0589PDKC-3	AF1 reference med frit copper pyrithione	38677	7852	5800	28568	74	Med malingsmatrice AF2 er udludningen af Sea-Nine langsommere når det findes som frit Sea-Nine, hvilket er modsat af den forventede tendens.
A0589PDKC-4	Maling AF2 med indkapslet Sea-Nine	23799	2706	1400	12312	52	
A0589PDKC-5	Maling AF2 med frit Sea-Nine	23812	2708	1700	14951	63	

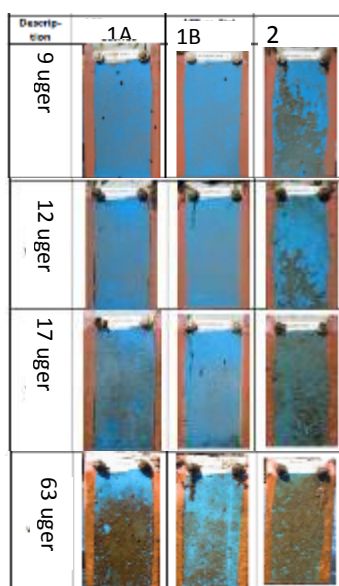
4.3.2.2 Konklusion på tests af båd lak med ZnPt

Som med malingerne med skibslak beskrevet i afsnit 4.3.1.1 kan der ikke erkendes den store forskel i performance for de testede bundmalinger indeholdende hhv. frit og indkapslet ZnPt. Dette er positivt i den forstand, at den udførte variation i bundmalingens indhold og sammensætning, herunder skift fra frit til mikroindkapslet ZnPt, ikke har ødelagt bundmalingens gode og ønskede egenskaber. Samtidig indeholder de nyudviklede malinger samme mængde ZnPt som de traditionelle.

4.3.3 Paneltest med bundmalinger indeholdende mikroindkapslet Ecomea

Som et sidste forsøg blev der fremstillet bundmaling indeholdende Ecomea i hhv. fri og mikroindkapslet form. Den mikroindkapslede Ecomea blev fremstillet som beskrevet i afsnit 3.2.2. Der blev udelukkende fremstillet én variation af mikropartikler med Ecomea med en hærdetid på 3 timer og en siliciummængde på 20 ml. De fremstillede mikropartikler blev som de ZnPt-indeholdende mikropartiklerne kun anvendt i opløselig (selv-polerende) bundmaling.













Ud fra den fremstillede bundmaling indeholdende mikroindkapslet Ecomea blev der lavet en serie af malede paneler der blev udsat på testpanelstationer i Danmark, Spanien og Singapore i januar 2010. Resultaterne fra testen ses herunder.



Figur 4.25. Resultater fra panel tests af paneler med Ecomea malingsmatricer efter 9, 12, 17 og 63 uger i Danmark. Panelet kaldet "1A" er iblandet indkapslet Ecomea, mens panelet "1B" er en reference, som indeholder frit Ecomea. Den kommercielle reference er panel 2. Panelerne på billedet er 10 x 20 cm, og den bemalede del måler 7,5 x 17,5 cm













Panelerne er udsat i vandet ved en panelteststation i Jyllinge Havn, Danmark. Panelerne, der er udsat og vurderet i Danmark, vurderes ikke efter de samme vurderingskriterier som panelerne fra de øvrige testlokaliteter i Spanien og Singapore. Resultaterne fra tesen ses grafisk afbildet på Figur 4.25, hvor der kan observeres en lille forskel på panelernes performance ift. begroing. Den kommercielle referencemaling med Cu_2O (panel 2) ser umiddelbart ud til at være en smule mere begroet end de to testmalinger (1A og 1B) efter både 9, 12 og 17 uger. Der er ingen forskel at se på baggrund af, om panelerne indeholder frit eller indkapslet biocid, selvom panel 1B med frit biocid er lidt mindre begroet efter 63 uger. Det kan ud fra det udførte eksperiment ikke

vurderes, om indkapslet biocid virker bedre i bundmalingen end traditionelt frit biocid, men det kan konkluderes, at den mikroindkapslede biocidformulering ikke har uønskede effekter på bundmalingens performance. Samtidigt må det konkluderes, at testperioden på 63 uger er for kort, idet ingen af de testede bundmalinger fejler signifikant i perioden, hvorfor det er svært at udtale sig om forskelle i performance på de nye og gamle bundmalinger.

Description	1A	1B	2	Blank
12 uger				
A.P.I.	Excellent	Excellent	Excellent	Poor
25 uger				
A.P.I.	Poor	Good	Excellent	Poor
74 uger				
A.P.I.	Poor	Poor	Poor	Poor

Figur 4.26. Resultater fra panel tests af paneler med Ecomea malingsmatricer efter 12 uger i Spanien. Panelet kaldet "1A" er iblandt indkapslet Ecomea, mens panelet "1B" er en reference, som indeholder frit Ecomea. Den kommercielle reference er panel 2. På nederste linje ses en vurdering af panelernes modstand mod begroning. Panelerne på billedet er 10 x 20 cm, og den bemalede del måler 7,5 x 17,5 cm.

Panelerne med påført bundmaling er udsat i vandet ved en panelteststation i Spanien, og resultaterne er vurderet løbende af fagpersonale. Ud fra panelerne med påført bundmaling, der er udsat på panelteststationen i Spanien, kan det observeres, at alle tre bundmalinger (indkapslet og frit Ecomea samt reference) performer godt efter 12 ugers eksponering, hvilket betyder, at der er minimal begroning med hårde og bløde fouling-organismer på panelerne her. Dette ændrer sig dog markant herefter. Efter 25 og 74 ugers eksponering i vandet ses der en massiv begroning på de fleste af panelerne. Der er ingen forskel at se mellem de tre typer af bemalede paneler. Ud fra denne test må det konkluderes, at indkapsling af biocidet Ecomea ikke gør en forskel ud fra de udførte test i Spanien.

Description	1A	1B	2	Blank
14 uger				
A.P.I.	Poor	Poor	Fair	Poor
22 uger				
A.P.I.	Poor	Poor	Good	Poor
62 uger				
A.P.I.	Poor	Poor	Poor	Poor

Figur 4.27. Resultater fra panel tests af paneler med Ecomea malingsmatricer efter 14, 22 og 62 uger i Singapore. Panelet kaldet "A" er iblandet indkapslet Ecomea, mens panelet "B" er en reference, som indeholder frit Ecomea. På nederste linje ses en vurdering af pladernes modstand mod begroning. Panelerne på billedet er 10 x 20 cm, og den bemalede del måler 7,5 x 17,5 cm.

Panelerne med påført bundmaling indeholdende frit og indkapslet Ecomea samt en referencebundmaling er også i projektet udsat i vandet ved en panelteststation i Singapore. Resultaterne herfra er løbende vurderet af fagpersonale. Ud fra panelerne med påført bundmaling, der er udsat på panelteststationen i Singapore, må det konkluderes, at alle de tre typer af udsatte paneler (frit Ecomea, mikroindkapslet Ecomea og en bundmalingsreference) klarer de fleste sig dårligt allerede fra uge 14, hvilket betyder, at der ses massiv begroning fra starten med fouling-organismer. Ud fra denne test, må det konkluderes, at indkapsling af biocidet Ecomea ikke gør en forskel ud fra de udførte test i Singapore – og som ovenfor beskrevet heller ikke i Spanien.

4.3.3.1 Konklusion på tests af bådlak med Ecomea

Formålet med de udførte test har været at bevise, at de nye bundmalingsformuleringer ikke udviser en u hensigtsmæssig effekt i form af øget begroning eller ændrede fysiske egenskaber af bundmalingen, mens det ultimative mål har været at bevise, at den langsommere frigivelse af det indkapslede biocid, her Ecomea, leder til en levetidsforlængelse af produktet. De udførte forsøg her, hvor der er fremstillet bundmalinger med frit og mikroindkapslet Ecomea, har bevist, at der ikke er nogen negativ effekt ved tilsætningen af mikropartikler til bundmalingen, men desværre ses ikke den store forskel på mængden af begroning på malinger med hhv. frit og indkapslet biocid, som beskrevet for de andre biocider.

4.3.4 Konklusioner på udførte paneltest med nye typer bundmaling

I alle de gennemførte tests ser malingernes egenskaber ud til at være bevaret på trods af tilsætningen af en ny komponent; mikroindkapslet biocid i form af silikamikropartikler. Dette er en succes, da nye komponenter kan have en forringende effekt på kvaliteten eller påvirke f.eks. ruheden af overfladen.

Herved kan der nemt opnås den uønskede effekt, at graden af begroning på bundmalingsoverfladen stiger ift. det oprindelige bundmalingsystem.

Da forsøgene med at tilsætte mikropartikler med indkapslet biocid kun er testet i selvpolerende malinger, som langsomt slides under testen, er det svært at afgøre, om der er en længerevarende effekt af indkapslingen. Malingerne begynder nemlig at slides af efter ca. 1-1½ år, hvor partiklerne ellers kunne vise sig at have den største effekt. Til fremtidige studier vil det derfor være fordelagtigt enten at udføre testene med en bundmalingstype, der ikke er selvpolerende, eller udføre dynamiske tests, hvor bundmalingen udsættes for en mere realistisk påvirkning, der bevirker, at de selvpolerende egenskaber kommer mere til sin ret. Dette vil betyde, at de usikkerheder, der er forbundet med at teste en selvpolerende bundmaling under statiske forhold, vil blive elimineret.

Der er ved de udførte paneltest med bundmalinger indeholdende hhv. frit og mikroindkapslet biocid ikke blevet erkendt nogen signifikant forskel på bundmalinger med frit og indkapslet biocid. Det er med de gennemførte forsøg ikke muligt entydigt at afgøre, om indkapslede biocider kan have en positiv effekt i nogle typer af bundmaling og dermed anvendes til at nedbringe frigivelsen af biocider til vandmiljøet. De udførte forsøg med indkapslet ZnPt i mikropartikler udviste dog interessante egenskaber under testene, men de endelige egenskaber kan udelukkende afklares gennem yderligere tests. Disse er derfor oplagte kandidater til videre arbejde.

4.4 Konklusion

Projektet har fra starten været meget ambitiøs i sin tilgang til at frembringe en teknisk løsning på den problemstilling, at mange bundmalinger i dag mister deres effekt efter en vis tid pga. udvaskning af biocidet. Indkapsling af biocidet i mikropartikler fremstår som en tiltalende, men teknisk kompliceret løsning på dette problem, idet det vil tillade en kontrolleret frigivelse af biocidet fra mikropartiklerne ud i malingsfilmen og ultimativt ud i vandfilmen på malingsoverfladen, hvor begroning skal forhindres.

Det er i projektet lykkedes at demonstrere, at det er muligt at indkapsle en række industrielt anvendte biocider i mikrometerstore partikler fremstillet af silicium. Indkapslingen af disse biocider er ikke tidligere beskrevet i litteraturen.

Det er endvidere blevet eftervist, at de fremstillede mikropartikler efter frysetørring kan iblandes en traditionel bundmaling uden at interagere negativt med bundmalingens øvrige komponenter. Dette har betydet, at mikropartikler med indkapslet Sea-Nine, ZnPt og Ecomea er blevet udvalgt til at indgå i helt nye typer af formuleringer af bundmalinger hos Hempel A/S. De fremstillede bundmalinger er efterfølgende blevet brugt til påføring på akrylpaneler, som er blevet udsat og eksponeret for det marine miljø på testpanelstationer i Danmark, Spanien og Singapore.

De opnåede resultater fra de gennemførte laboratoriestudier viser, at bundmalinger med indkapslet biocid har performance og egenskaber, der er sammenlignelige med malinger med frit biocid, selvom biocidet frigives langsommere. Dette er både positivt og negativt. Det positive er, at de tilsatte mikropartikler med indkapslet biocid ikke har en negativ effekt på bundmalingens overflade og struktur, hvilket kunne have ledt til øget

begroning og en mindre holdbar bundmalingsformulering. Det negative ved de udførte test er, at det ikke har været muligt at påvise, at de nyudviklede formuleringer med indkapslet biocid markant forlænger bundmalingslevetid i det marine miljø.

Dette kan have mange forklaringer, hvoraf en kunne være, at biocidet ikke frigives tilstrækkeligt langsomt fra mikropartiklerne, men derimod frigives med en hastighed, der gør, at det er at sidestille med frit, ikke indkapslet biocid. Den anden fortolkning er, at de udførte test med paneler udsat på teststationer i det marine miljø ikke har været udført længe nok.

Den oplagte situation er derfor at lade forsøgene fortsætte længere og evt. opstarte nye, således at langtidseffekten af at mikroindkapsle biocider i bundmaling kan evalueres bedre og mere præcist.

4.5 Perspektivering

De positive resultater opnået i dette projekt kan anvendes til at overføre indkapslingsteknologien til andre produkter, f.eks. andre malingstyper, plast, tekstiler mv. Igennem projektet er det blevet demonstreret, hvordan forskellige biocider kan indkapsles med samme indkapslingsmetode, selvom de har forskellige egenskaber, og dette kan også anvendes til at indkapsle andre forbindelser end biocider, f.eks. flammehæmmere, UV-stabilisatorer etc.

4.6 Forkortelser

CuPt – kobber-pyrithione
CTAB – cetyltrimethylammoniumbromid
DEDMS - diethoxydimethylsilane
SEM – skanning elektron mikroskopi
TEM- transmission elektron mikroskopi
TEOS – tetraethylorthosilikat
THBP – 2,2',4,4'-tetrahydroxybenzophenon
TMB – 1,3,5-trimethylbenzen
ZnPt – zink-pyrithione

Resumé

Teknologisk Institut og Hempel A/S har i nærværende projekt udviklet nye indkapslingsystemer til industrielt anvendte biocider. Projektet har haft til formål at udvikle nye metoder til fremstilling af mikropartikler med et indhold af indkapslet biocid, der kan anvendes i bundmaling. De opnåede resultater fra de gennemførte laboratoriestudier viser, at bundmalinger med indkapslet biocid har performance og egenskaber, der er sammenlignelige med malinger med frit biocid.



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Strandgade 29
DK - 1401 København K
Tlf.: (+45) 72 54 40 00

www.mst.dk