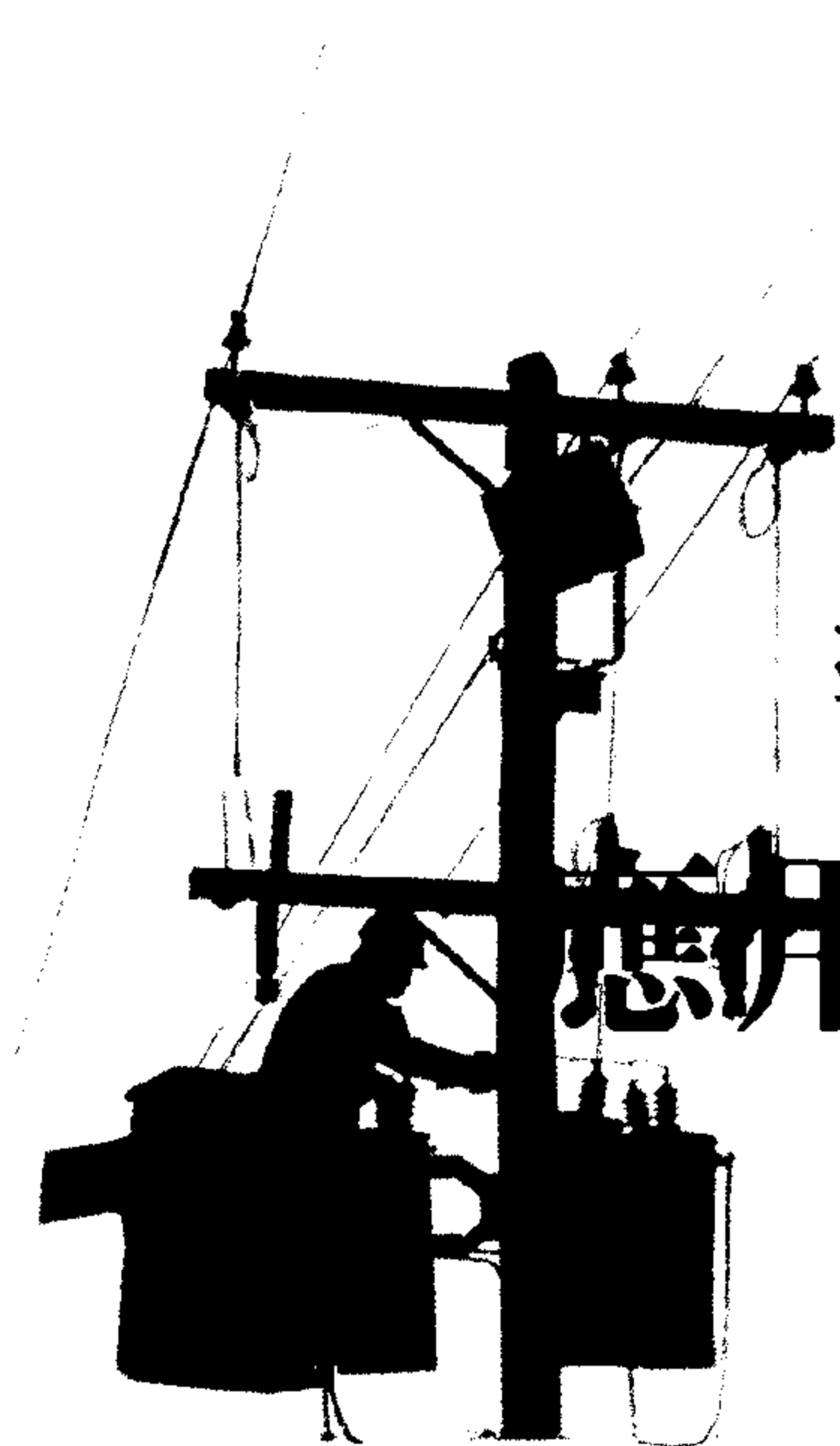




導電性高分子塗料 應用於海水鋼構防污系統

鄭錦榮

前言

火力及核能電廠由於需要大量海水冷卻，導致海水管道及冰箱等鋼構設備腐蝕或海生物滋生淤塞之問題，降低冷卻效果，與能源轉換率等。因此世界各國均因應研發各種防污塗料以克服海生物附生及腐蝕的問題。其中在 1970 年中所研發的三丁基共聚合物(TBT)利用自身剝離共聚合物(SPC)的防污原理，是目前普遍認為最有效的防污塗料。

最近由於海洋及魚類受到污染的問題日益嚴重，包括三丁基錫的有機錫化合物也受到廣範的關注與討論，在 1990 年 TBT 已被許多國家歸類為第二類的毒性化學物質，因此在 SPC 中添加 TBT 受到限制，目前世界各先進國家均著手研發具有 SPC 相同特性而完全不含毒性污染物質的防污塗料。

三菱重工在海生物抑制技術研究方面，具有多年經驗，目前結合新材料與防蝕研究技術，開發出一種利用海水電解的導電性高分子防污塗料。本文就從三菱重工防海生物發展過程，探討導電性高分子塗料的相關原理、特性與未來研究重點。

防止海生物附著塗料的發展過程

防止海生物在海水管道附著主要靠防污塗料，在 1970 年代初期普遍採用氧化亞銅為防污塗料，由於氧化亞銅溶出速率較快，為了維持其防污性能，需要每年重新塗裝一次，耐用期較短，在 1970 年中發展出高效能有機錫防污塗料，此種塗料則可維持二、三年。

在 1980 年後期，由於有機錫防污塗料構成海洋污染的問題日益受到重視，因此期望發展出取代有機錫的需求更為強烈，而三菱重工自 1955 年發展出防污塗料技術後便不斷的研發，其發展過程及成果摘要如後：

三菱重工的研究方向粗略可分為三類：

- 海水電解法
- 應用防污塗料、橡膠等表面塗料
- 利用超音波及其他方法

(一)海水電解法

三菱重工應用海水電解法（參考資料 1.、2.；1960 年以後研發）的技術，主要是考慮海水中含有大量的氯離子。海水經電解後會產生氯氣（ Cl_2 ）及次氯酸（ ClO^- ）離子，可抑制海

表 1 海水成分分析

離子	g/kg 溶液	對氯比例	當量 / kg 溶液
Cl ⁻	18.9799	0.99894	0.5353
SO ₄ ²⁻	2.6486	0.1394	0.0551
HCO ₃ ⁻	0.1397	0.00735	0.0023
Br ⁻	0.0646	0.00340	0.0008
F ⁻	0.0013	0.0007	0.0001
H ₃ BO ₃	0.0260	0.00137	不解離
全部陰離子	21.8601	-	0.5936
Na ⁺	10.5561	0.5556	0.4590
Mg ⁺⁺	1.2720	0.06695	0.1046
Ca ⁺⁺	0.4001	0.02106	0.0200
K ⁺	0.3800	0.02000	0.0097
Sr ⁺⁺	0.0133	0.00070	0.0003
全部陽離子	12.6215	-	0.5936
總計	34.4816	-	-

生物的附著。這項技術命名為海生物抑制系統 (MGPS)，已經商業化應用在電廠、海水淡化廠及船舶上。

(二) 利用防污金屬

早在木造船時期，已知銅板具有防污的效果，因此不斷的研究利用銅合金作為船舶外殼的防污系統，目標是希望防污有效期超越五年。

在防污金屬（參考資料 3.、4.；1979～1985 年研發）材料需求特性中，表面的粗糙度與腐蝕抑制，防污效果及排水性，對材質的適當選擇有密切的關係，已知 90/10 銅鎳合金的防污效果頗佳。但在抗腐蝕效果並不顯著，而後續研發的銅錳合金，在天然海水中進行浸漬試驗，經 16 個月航行於太平洋船舶試驗及 40 噸渡輪於日本長崎內港航行二年試驗。結果証實其在海洋試驗船舶有較佳防污性，但對內港的渡輪在六個月內仍發現有海生物附著，因此防污效果似乎不能確定。與有機錫防污塗料的比較，防污金屬板需要額外安裝費用，較不符合經濟的考量，如降低安裝成本，利用鑲嵌銅合金的鋼板，但比較其效果也沒有有機錫防污塗料佳。

(三) 防污塗料或橡膠內襯方法

防污橡膠（1969～1973 年研發）內襯主要是利用少量有機錫羧酸在合成橡膠中，內襯厚度約數毫米(mm)，目的是防止有機錫的釋出，防污橡膠內襯在長崎內港試驗，証實有效防污作用長達二年，但是內襯的施工及更新維修非常困難，利用自動化施工面臨更多問題，因此並沒有實際上應用。防污塗料採用壓克力樹脂，在實驗室試驗，這些疏水性樹脂能有效降低水及海生物的附著，雖然曾考慮此類樹脂商品化，但評估其防污效果也沒有有機錫佳。

(四) 超音波或其他方法

此是應用超音波（參考資料 5.；1959～1969 年研發）的能量除污之方法，一種鎳震盪器安裝在防污體的表面，震盪頻率利用 27kHz 至 28kHz，船速在 200G 以上時，防污效果頗佳，但當震盪點有較大的震動能量時，則會衰減，損耗大量震動能量，最終評估此法很難實際的應用。

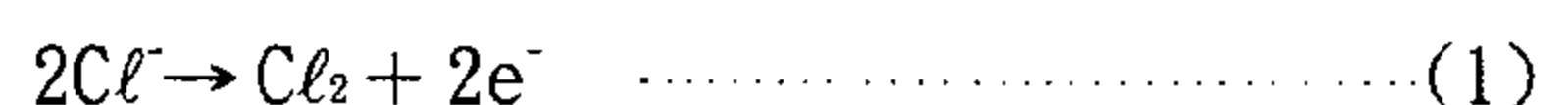
導電性塗料技術

三菱重工利用早期發展已經商品化的海水電解防污技術，配合疏水性的壓克力樹脂，在 1987 年發展一套利用導電性高分子塗料的化學防污系統。

(一) 海水電解

在表 1 中已知海水的化學組成含有 3.5% 的各式鹽類，其中 68% 為氯化鈉，當利用白金、磁性氧化鐵、碳或其他不溶性物為電極時會產生電解反應。假設海水為弱鹼性溶液，pH = 8 主要含有氯化鈉，下式為電解反應的主要反應方程式：

陽極反應



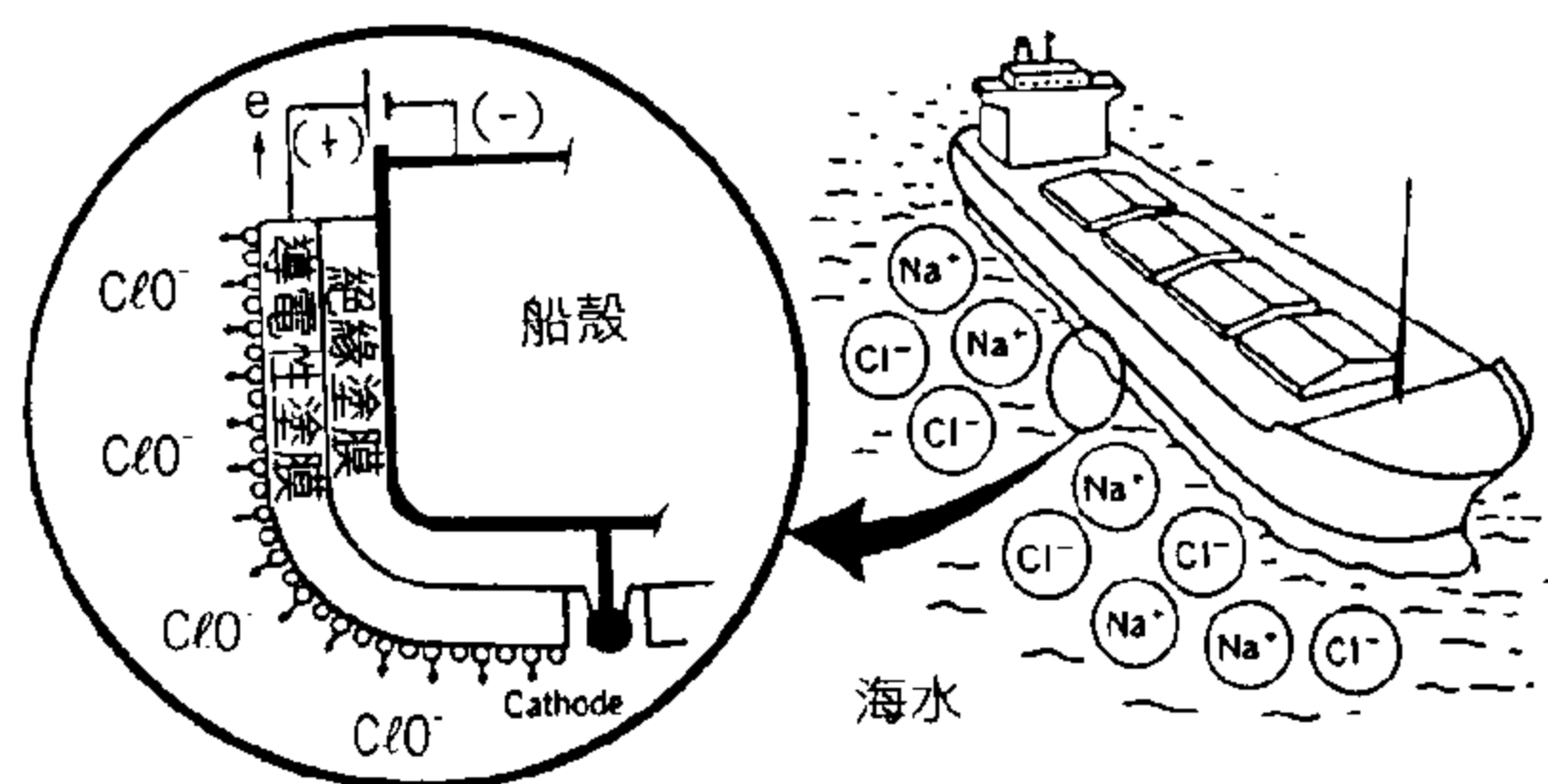
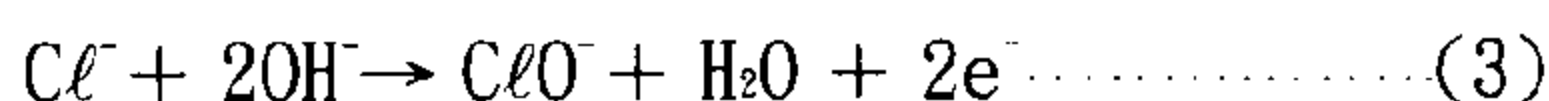
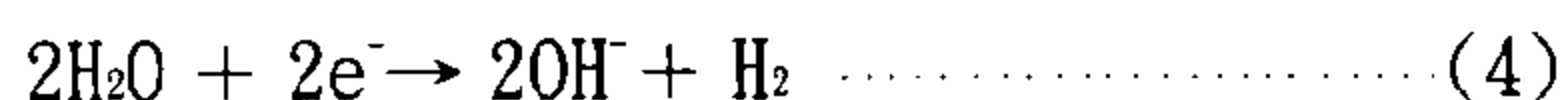


圖1 導電性高分子抑制海生物附著原理



陰極反應



在上述反應中氯氣，次氯酸離子及氧氣在陽極產生，氫氣則在陰極釋出，抑制生物成長的主要成分為游離氯及次氯離子，主要由方程式(1)、(3)反應產生。

在弱鹼性水溶液中，氯氣會釋出次氯酸離子，這些離子亦為自來水中殺菌的主要成分，在陽極週圍的海水環境中，細菌與海生物均不易生存。



(二)防污技術原理

在與海水接觸的鋼構底漆採用絕緣塗料，面漆則採用導電性高分子塗料，如圖1所示，微量電流經過面漆膜形成陽極，導電性塗膜電極表面層經電解反應後和海水形成次氯酸離子，可以抑制微生物、海藻、貝類等滋長。經此反應產生的次氯酸離子量在塗膜表面非常少，很快與海水中其他化合物反應消耗，並不致構成海洋的污染。

(三)特色

此技術的特色可區分下列各點：

1. 利用海水電解作用抑制海生物在海水管道表面附著，此種漆膜並不含有機錫或氧化銅等

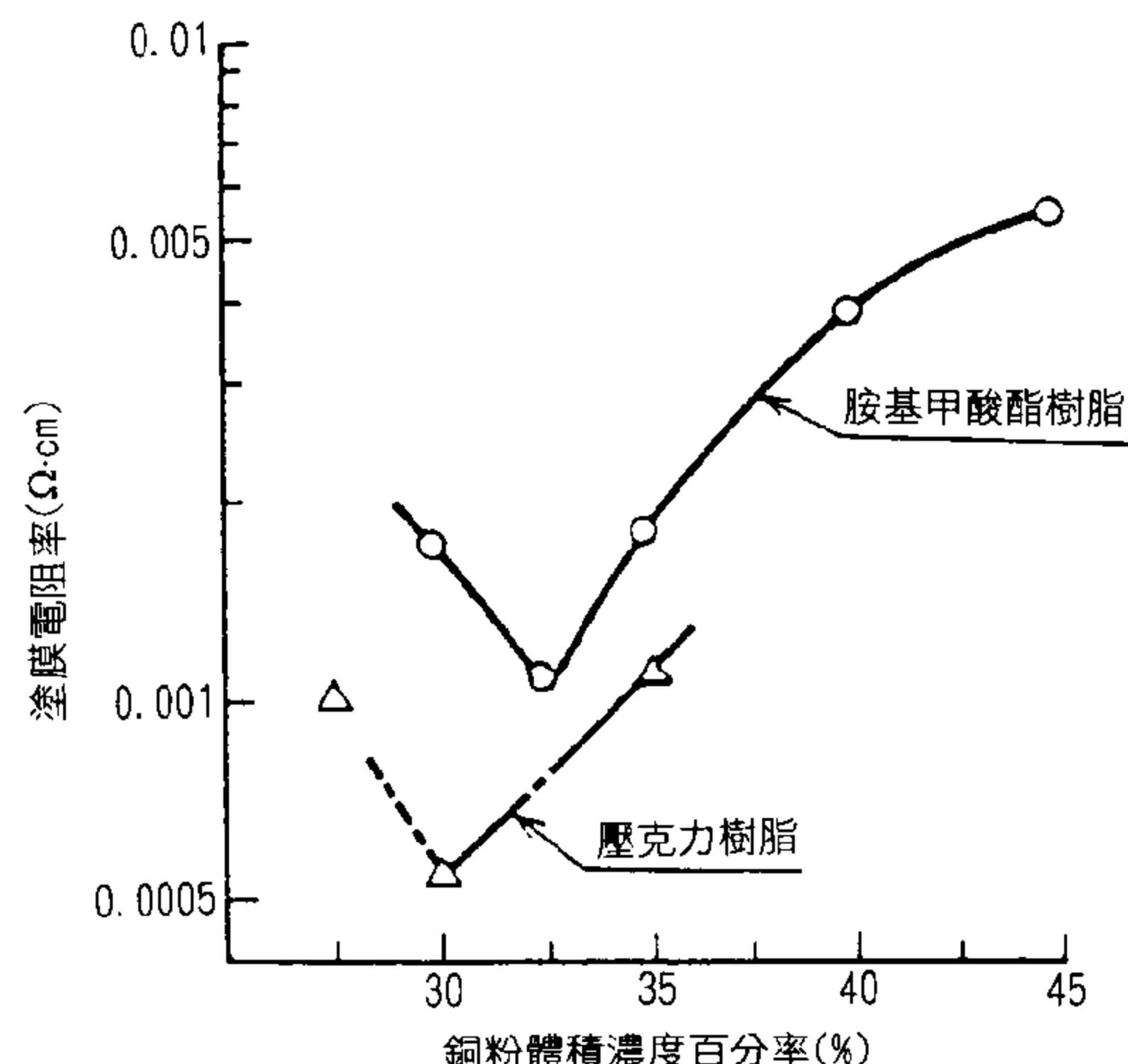


圖2 含銅粉的導電性漆膜

重金屬，因此並沒有釋出有害重金屬物質構成海洋污染。

2. 導電性高分子塗膜與傳統防污塗料作用原理不同，而其防污穩定性較長。而在加工處理時其漆膜表面保持平滑與清潔，可以有效減低水流的摩擦力，節省燃料成本。
3. 這技術尚包括外加電流的陰極保護作用，如果塗膜受到損傷或底層基材外露，基材會受到陰極保護。換言之，經過外加電流陰極保護，海水管道或鋼構陽極反應面積增加，使浸在海水部分受到覆蓄保護。

三菱重工目前研究概況

(一)高導電性及抗電解性塗膜的發展

導電性高分子塗膜已普遍應用在化工廠等地下管線，但應用在海水中作為電極，除了具有良好的導電性外，亦需有高抗電解特性。圖2及圖3為各種樹脂塗料及導電性顏料經過實驗室驗證的結果，評估其導電特性，証實壓克力樹脂適合作為導電高分子防污塗料樹脂，而導

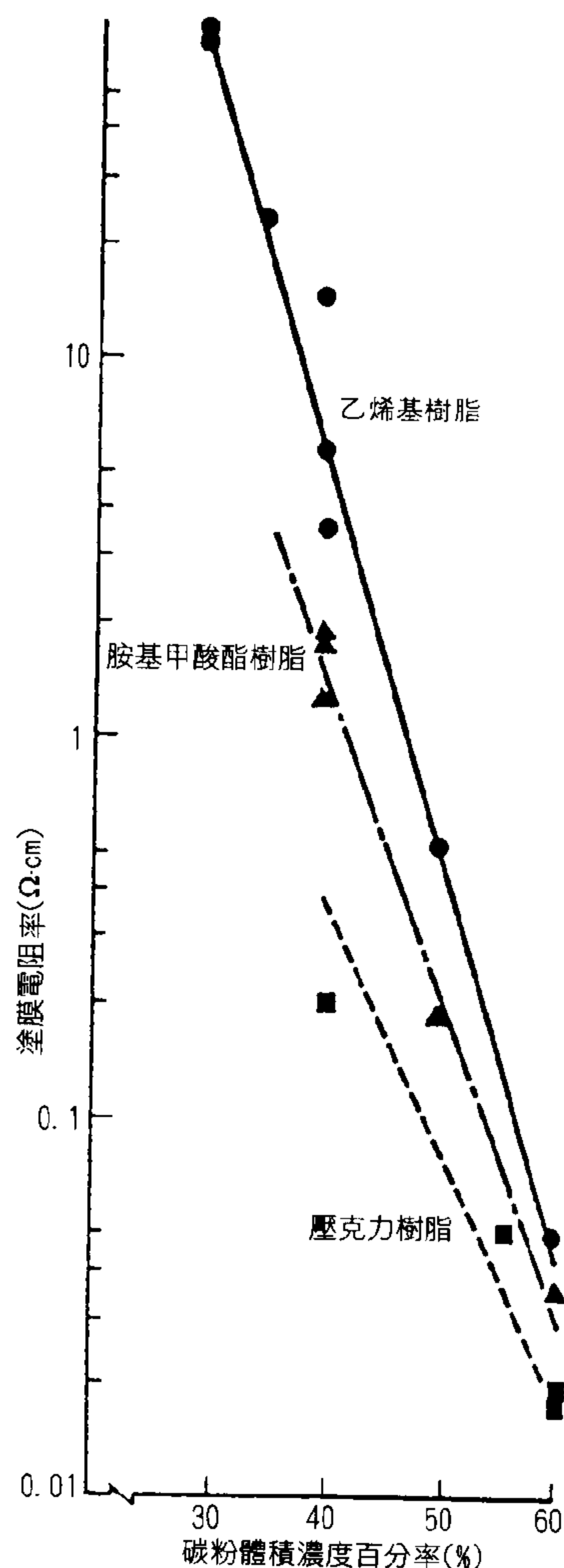


圖 3 含碳粉的導電性漆膜

電性顏料，則以金屬顏料電阻較低，其中銅化合物具有優良導電性，當電流通過時會有電荷的釋出，並沒有活化成分的產生。以不溶性碳作顏料發現其塗膜電阻率為 $1 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ ，根據電流分佈的影響，採用二層漆膜結構的設計，底層為導電性材料，面層為抗電解材料，因此發展此種塗料需要具有高導電性及優良抗電解性。

(二) 電流供應法的發展

導電性高分子防污塗料技術主要是利用導

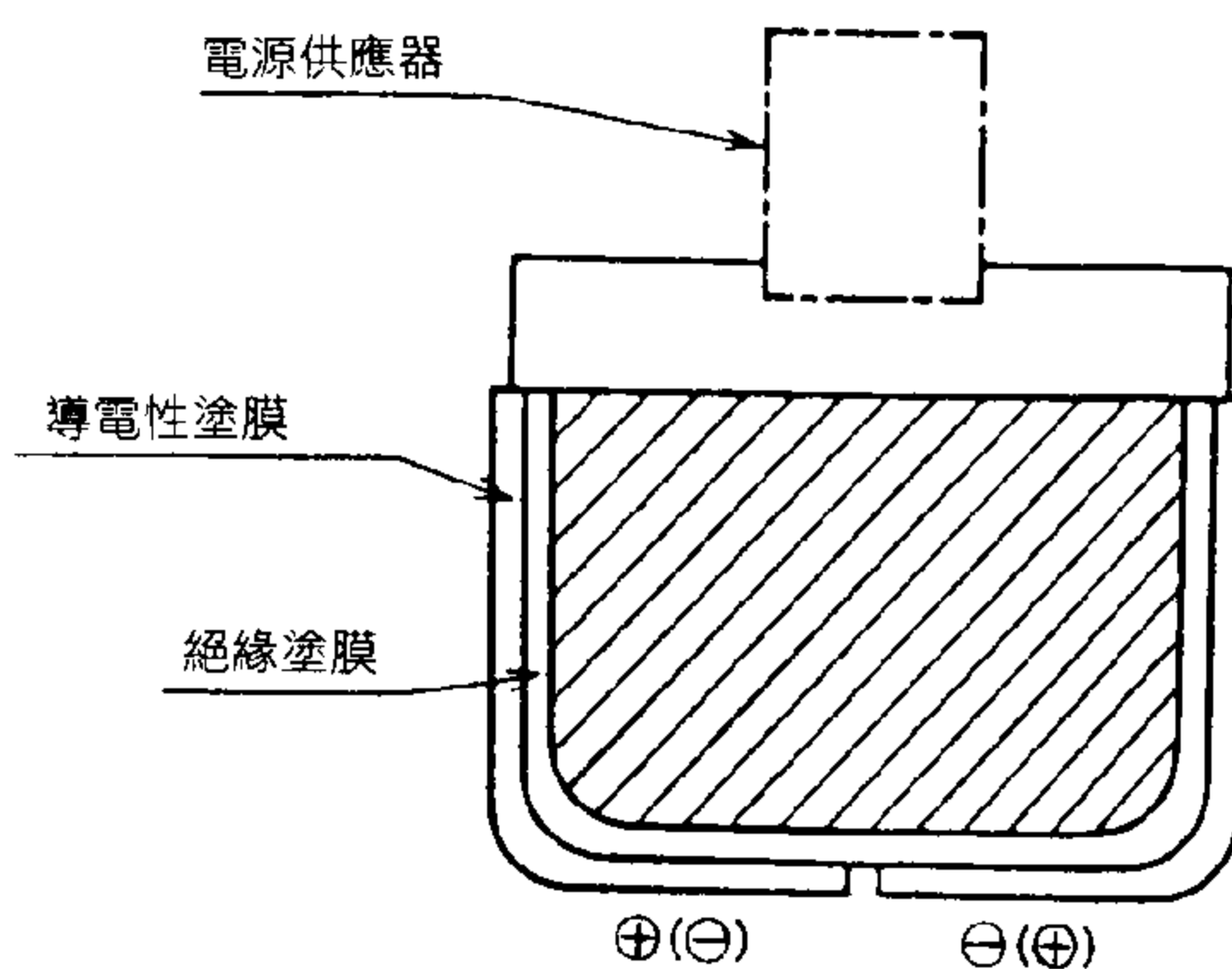


圖 4 導電性高分子塗料應用於船舶之示意圖

電性塗膜為陽極，供應電流至陽極，使海水電解，原則上亦需要輔助電極，但實際應用上並不希望輔助電極分開來安裝，由實驗結果可知在正常區間取代連續供應電流能有效防污，塗膜本身會由陰極與陽極互相變換，因此並不需要輔助電極。

(三) 待解決的問題

目前導電性防污塗料法主要應用在小型船舶上實驗，若要商業化，可能會面臨下列問題待解決：

1. 導電性塗膜的特性（耐電解性及高導電性）改良。
2. 找出海水特性與最佳電流供應條件的關係。
3. 建立各種鋼構物應用導電性防污塗料特殊設計。
4. 長期防污特性及耐久性的驗證。
5. 確立在各種鋼構件上的應用及可靠性。

導電性高分子防污塗料在船舶上應用

圖 4 為應用此導電性高分子防污塗料於船舶上的示意圖，該系統包括二部分：

1. 導電性高分子漆膜應用在底層為絕緣塗膜的船舶外殼上。

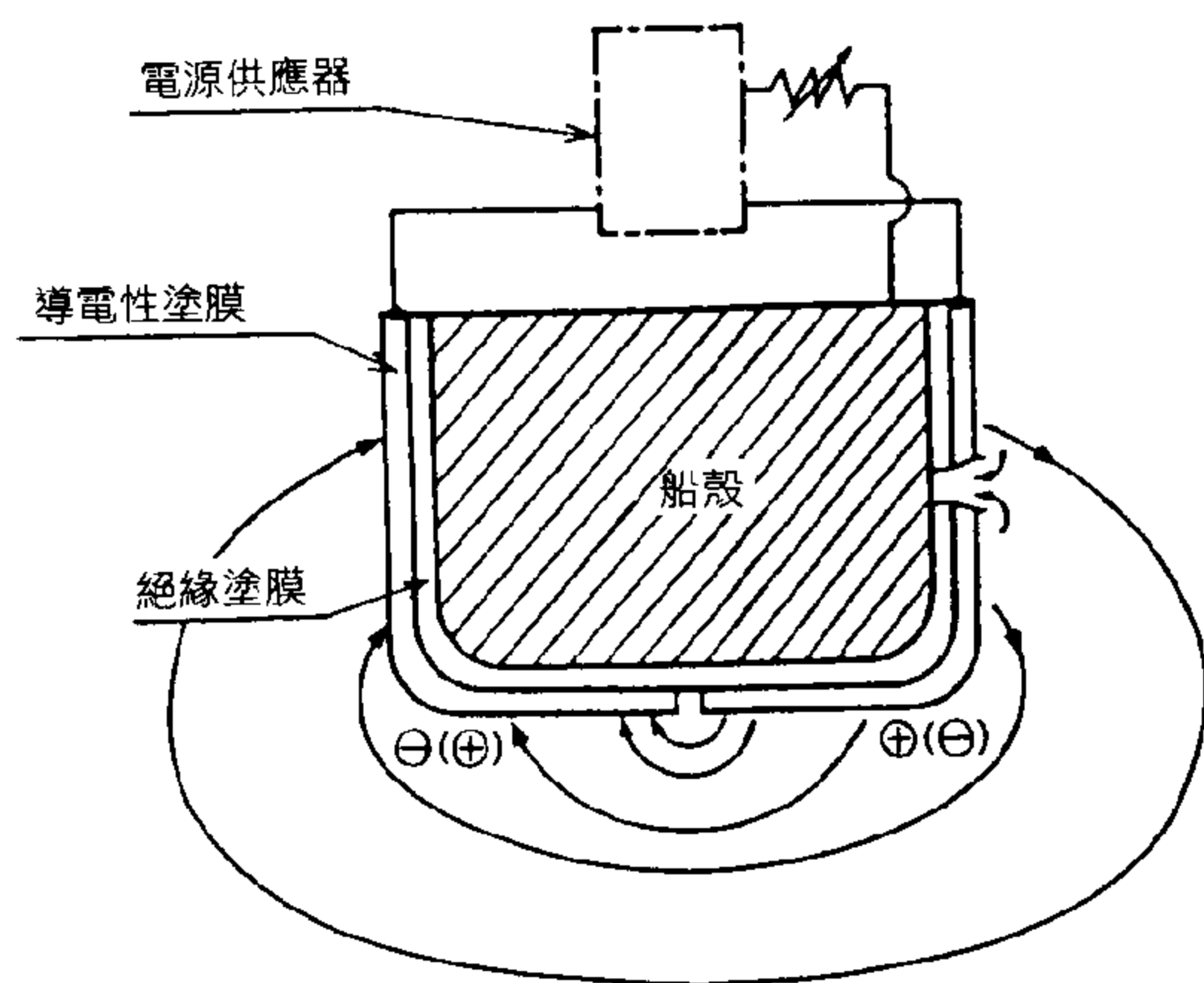


圖 5 導電性高分子塗料在船舶上的防污、防蝕效果

2. 直流電源供應器控制電流至導電性塗膜表面。

在 1. 的導電性塗膜中，由電源供應器供應電流，並控制塗膜表面的極性，此時供應的電流非常小，粗估約相當於存在外加電流陰極保護船殼，此並不會構成人體，船殼週邊及貨櫃等的影響，而電能的消耗亦非常低，每 100m^2 只需 20 瓦功率，圖 5 為產生短路時，船殼上受損塗膜或構殼會受到陰極保護。

環境的影響

三菱重工所發展的海水電解系統中，早已証實當海水中次氯酸離子濃度在 0.05 至 0.1 ppm 時，已足夠防止海生物在設備上的附著，而在此系統中，只是導電塗膜表面 50 至 $100\mu\text{m}$ ， ClO^- 維持在 0.05ppm，確信海生物已不能附著，而此系統所用只是微量的電流，產生的次氯酸離子會在海水中消耗，可歸納下列五點原因。

1. 與海水中之氮離子，硫離子反應。
2. 與氨離子反應產生 NH_2Cl 。
3. 與海藻、貝類作用分解。
4. 與金屬表面接觸分解。

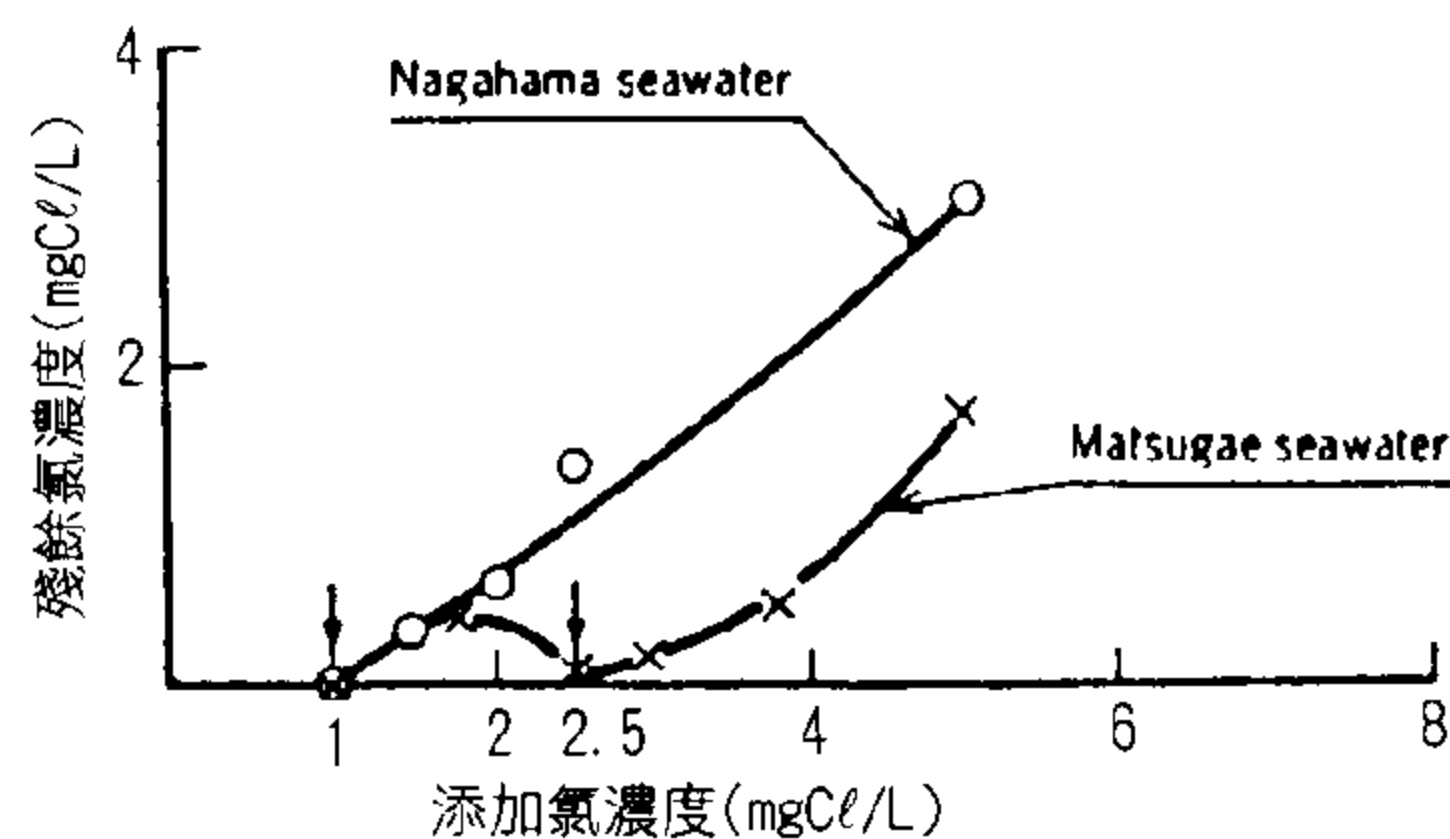


圖 6 海水中殘餘氯

5. 光化學反應分解

由於上述的反應，1.、2. 及 4. 會在短時間內終止反應，根據日本 JISK-0101 海水污染指標，氯氣添加至海水中，經 60 分鐘後，其海水中殘餘氯量必需少於某固定值，經過試驗在長崎內港海水取樣測試氯氣含量分別為 1ppm 與 2.5ppm，如圖 6 所示，因此 Cl_2 及 ClO^- 存在導電性塗膜表面很快的消耗掉，並不會構成海洋環境的污染。

結 論

為了保護生態與資源環境，導電性高分子塗料目前在海水鋼構防污上為最理想可行的方法，如何提高塗膜之導電性及抗電解性則為未來研發的主要課題。

參考資料

1. T. Yoshii, K. Ueda and T. Horiguchi, Study on Antifouling System by Electrolysis of sea water, Mitsubishi Juko Giho Vol. 4 No. 3 (1976)
2. M. Kimura, K. Ueda and Y. Seike Ship Hull Antifouling System Utilizing Electrolyzed Seawater, Mitsubishi Juko Giho. Vol. 8 No. 4 (1971)

3. M. Zama, M. Saito and S. Kinoshita Antifouling Metallic Materials for Underwater Ship Hulls (1st Report), Lecture was given at the Autumn Lecture Meeting of the Society of Naval Architects of Japan in November, 1990.
4. M. Zama, M. Sacto and Kinoshita Antifouling Metallic Materials for Underwater Ship Hulls (2nd Report), Lecture was given at Autumn Lecture Meeting of the Society of Naval Architects of Japan in November, 1990.
5. E. Mori, T. Yamaguchi, Y. Sakae and A. Nishikawa, The Antifouling Effect of Ultrasonic Waves on Hulls Mitsubishi, Juko Giho Vol. 6, No. 6 (1969)
6. Y. Kitajima, A. Shigematsu, N. Nakamura, and T. Mat-sunaga Electrochemical Sterilization Using Carbonfiber Micro-electrode, Denki agaku No. 12 (1988)

(鄭博士現任職於台電公司電力綜合研究所)

❶ 化工技術

3月號第48期精彩內容介紹

化工相關模擬軟體

專輯

～ 周正堂先生 主編 ～

- 計算流體力學軟體FIDAP之簡介
- 計算軟體FLUENT之應用——以stokes定律為例——
- 電腦分子模擬及其應用
- 化工程序設計軟體中的熱力學模式
- 煉油工業控制及操作軟體簡介

一般文章

- 程序工程與工廠設計概說
 - 程式設計人員應具備的知識

講座

- 族群開講
 - ISO 14001環境管理系統標準 VS 其他 QUENSH管理系統標準／指引(六)

連載

- 方寸中的化學及化工技術之十五
 - 生命與工業都不可或缺的元素：氧

報導

- 化工人語
 - 變化激烈的半世紀
- 工廠介紹
 - 日本特殊陶瓷 小牧工廠報導——中部大型原料廠之重建策略(中)
- 化工界動態
- 現場傳真
 - 以「日日革新，前進不退」為座右銘的合理化綜合系統專家——松井製作所東京工場——