

# 大气环境中霉菌对氟碳彩涂板老化行为的影响

马政<sup>1</sup>, 卢琳<sup>1,2</sup>, 刘倩倩<sup>1</sup>, 张达威<sup>1</sup>

(1. 北京科技大学 腐蚀与防护中心, 北京 100083;

2. 海洋装备用金属材料及其应用国家重点实验室, 辽宁 鞍山 114000)

**摘要:** **目的** 通过对氟碳彩涂板在海南文昌和云南西双版纳大气环境中曝晒后的失效行为进行对比研究, 探明霉菌因素对氟碳彩涂板老化行为的影响。**方法** 运用扫描电子显微镜 (SEM)、电化学阻抗谱 (EIS) 以及傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 等分析手段, 对不同周期涂层试样的表面形貌和防护性能进行了监测和分析, 探究海南文昌和云南西双版纳两种不同环境室外自然曝晒下, 氟碳涂层的老化失效和行为。**结果** SEM 照片表明, 随着曝晒时间的增加, 两个地区涂层试样均发生不同程度的老化, 且西双版纳涂层试样表面出现明显的霉菌菌落附着。EIS 结果表明, 与文昌试样相比, 西双版纳暴晒的涂层低频阻抗模值下降较快。FT-IR 结果表明, 西双版纳地区氟碳涂层老化的主要原因是涂层中的丙烯酸树脂在光照和真菌等微生物共同作用下发生分子链断裂。相比之下, 在光照时间、辐射强度均高于西双版纳的情况下, 文昌大气暴晒后的试样表现出较好的耐候性能。**结论** 霉菌引起的微生物降解加速了涂层的光老化进程, 使得西双版纳暴晒试样老化程度较大。

**关键词:** 氟碳涂层; 丙烯酸树脂; 光老化; 霉菌降解; 大气暴晒; 涂层低频阻抗模值

**中图分类号:** TG172.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)07-0256-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.07.028

## Effect of Mold on Aging Behavior of Fluorocarbon Colour Coated Sheet in Atmospheric Environment

MA Zheng<sup>1</sup>, LU Lin<sup>1,2</sup>, LIU Qian-qian<sup>1</sup>, ZHANG Da-wei<sup>1</sup>

(1. Corrosion and Protection Center, Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083, China;

2. State key Laboratory of Metal Material for Marine Equipment and Application, Anshan 114000, china)

**ABSTRACT:** The work aims to compare the failure behavior of fluorocarbon coated plates after exposure in the atmospheric environment of Wenchang, Hainan and Xishuangbanna, Yunnan, and to explore the effects of mold on the aging behavior of fluorocarbon coated plates. The surface morphology and protective performance of coating samples during different periods were monitored and analyzed by scanning electron microscopy (SEM), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The aging failure and behavior of fluorocarbon coatings under the outdoor exposure of two different environments, Wenchang, Hainan and Xishuangbanna, Yunnan were explored. The SEM photographs

收稿日期: 2018-12-04; 修订日期: 2019-03-08

Received: 2018-12-04; Revised: 2019-03-08

基金项目: 国家重点研发计划 (2018YFB0605502); 国家自然科学基金资助项目 (U1560104)

Fund: National Key R&D Program of China (2018YFB0605502), National Natural Science Foundation of China (U1560104)

作者简介: 马政 (1995—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为腐蚀表面工程。

Biography: MA Zheng (1995—), Male, Master's student, research focus: corrosion surface engineering.

通讯作者: 卢琳 (1977—), 女, 博士, 副研究员, 主要研究方向为腐蚀与防护。邮箱: lu\_lin@mater.ustb.edu.cn

Corresponding author: LU Lin (1977—), Female, Ph. D., Associate professor, Research focus: corrosion and protection. E-mail: lu\_lin@mater.ustb.edu.cn

showed that with the increase of the exposure time, the coating samples in both areas had different degrees of aging, and the surface of coating samples in Xishuangbanna showed obvious mold colony attachment. The results of EIS showed that compared with the samples in Wenchang, the low frequency impedance modulus of coatings in Xishuangbanna decreased rapidly. FT-IR results showed that the aging of the fluorocarbon coating in Xishuangbanna was mainly caused by the molecular chain breakage of the acrylic resin in the coating under the combined action of light and fungi and other microorganisms. In contrast, under the condition that the illumination time and radiation intensity were all higher than those in Xishuangbanna, samples in Wenchang exhibited better weather ability after atmospheric exposure. Therefore, the microbial degradation caused by the mold accelerates the photo-aging process of the coating and causes the serious aging of the sample exposed in Xishuangbanna.

**KEY WORDS:** fluorocarbon coating; acrylic resin; photo-aging; mold degradation; atmospheric exposure; low-frequency impedance modulus of coating

氟碳涂料是指以氟丙烯酸类为主要成膜物的涂料，广泛用于彩涂钢板表面<sup>[1]</sup>，因其结构中含有大量的 C—F 键，且键能高达 485 kJ/mol，使得涂层具有优良的耐候性<sup>[2-4]</sup>。同时，由于 C—F 键中电子被紧紧束缚在原子核周围，使涂层具有低表面能的疏水特性<sup>[5-6]</sup>。对微生物来说，疏水性的表面很难形成水膜，即很难形成稳定生长的富养环境，从而使霉菌等微生物长期驻留或附着于涂层表面，也因此氟碳涂层被认为具有优良的防霉性能和较强的生物惰性<sup>[7]</sup>。

目前，国内外对氟碳涂料的研究大多集中在其耐候性能方面。周学杰等<sup>[8]</sup>通过环境暴露试验、中性盐雾试验、加速老化试验等手段，证明了氟碳涂料耐老化性能远优于丙烯酸聚氨酯涂层。V. B. MIGKOVIC-STANKOVIC 等人<sup>[9]</sup>对环氧树脂和 PVDF 氟碳树脂的耐蚀性进行了对比，结果表明：PVDF 的耐蚀性要强于环氧树脂，其在 4 个月的浸泡试验中，PVDF 涂层的阻抗值基本没变化。但是，对于商用的氟碳彩涂板来说，其成分并不仅仅是 PVDF，还包括一定比例的丙烯酸树脂，因此氟碳彩涂板的性能往往受到丙烯酸树脂老化行为的影响<sup>[10-13]</sup>。姚娇娇等<sup>[14]</sup>对聚偏氟乙烯（PVDF）/聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）共混物的老化性能进行了研究，结果表明，混合物中 PMMA 含量越多，材料被破坏的趋势越明显。Landry<sup>[15]</sup>研究了 PVDF-PMMA 混合涂层体系的老化降解行为，发现该涂层在紫外线作用下，丙烯酸树脂更容易发生降解，

PVDF 树脂相比于丙烯酸树脂更耐紫外线老化。同样的问题也发生在微生物降解方面，与氟树脂相比，丙烯酸树脂的抗霉菌性能较差。Cappitelli 等<sup>[16]</sup>研究发现，丙烯酸树脂的侧链可能更容易受到真菌等微生物的攻击，从而使其降解，成为真菌有机底物，进一步破坏纪念碑。

目前大多数研究是针对氟碳涂层在大气环境中受到太阳光、温度和化学因素（空气中水、酸、碱、盐和有机溶剂）作用所发生的老化行为，往往忽视微生物因素的影响。特别是在气候因素与微生物因素的混合作用下，针对涂层的老化行为研究较少，本文通过对比分析氟碳彩涂板在文昌和西双版纳曝晒不同周期后老化特征与保护性能的变化规律，尝试探究大气环境中霉菌对氟碳彩涂板涂层老化失效过程的影响。

1 实验材料与方法

1.1 试验站环境

文昌试验站位于我国海南文昌市，具有典型的高温、高湿、高盐雾严酷海洋大气环境特点，且经常受到台风等自然灾害的侵袭，环境十分恶劣。西双版纳试验站位于云南省西双版纳州景洪镇大勐龙镇，属于热带雨林气候，霉菌生长十分旺盛。两地主要大气环境特征因素具体如表 1 所示。

表 1 文昌试验站与西双版纳试验站大气环境特征参数  
Tab.1 Atmospheric environmental characteristics of Wenchang Experimental Station and Xishuangbanna Experimental Station

Area	Average temperature/℃	Average humidity/%	Sunshine hours/h	Total radiation/(MJ·m <sup>-2</sup> )	Total rainfall/mm	Rain pH
Wenchang	23.9	86	1900	5040	1886	5.4
Xishuangbanna	21.7	83	1716	4851	1713	6

1.2 试验材料与投试周期

选用环保氟碳彩涂板为研究对象，涂层主要成分为聚偏氟乙烯（PVDF）和丙烯酸树脂，基体材料为

热镀 Al-Zn 钢板。试样尺寸为 100 mm×50 mm，基板厚度为 0.5 mm，涂层厚度为 23 μm。文昌试验站的取样周期为 3、6、14 个月，西双版纳试验站的取样周期为 3、6、12 个月。

### 1.3 性能测试方法

#### 1.3.1 表面形貌

运用 Quanta 250 环境扫描电子显微镜 (SEM, FEI, 美国) 对试样表面的微观形貌变化进行对比分析, 放大倍数为 1000~3000 倍。

#### 1.3.2 电化学交流阻抗测试

采用 PARSTAT2273 (Princeton, 美国) 电化学

阻抗测量系统进行电化学测试, 测量频率范围为 0.01 Hz~100 kHz, 正弦扰动电位为  $\pm 20$  mV。测试系统采用三电极体系, 被测涂层试样为工作电极, 工作面积为  $3.14 \text{ cm}^2$ , 铂片作为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极。针对文昌和西双版纳试样, 分别根据其室外氯离子浓度选用 3.5%、0.05% NaCl 溶液作为电解质溶液。由于涂层仍处于失效初期, 因此即使电解质溶液浓度不同, 但其电化学阻抗谱基本重合 (图 1)。

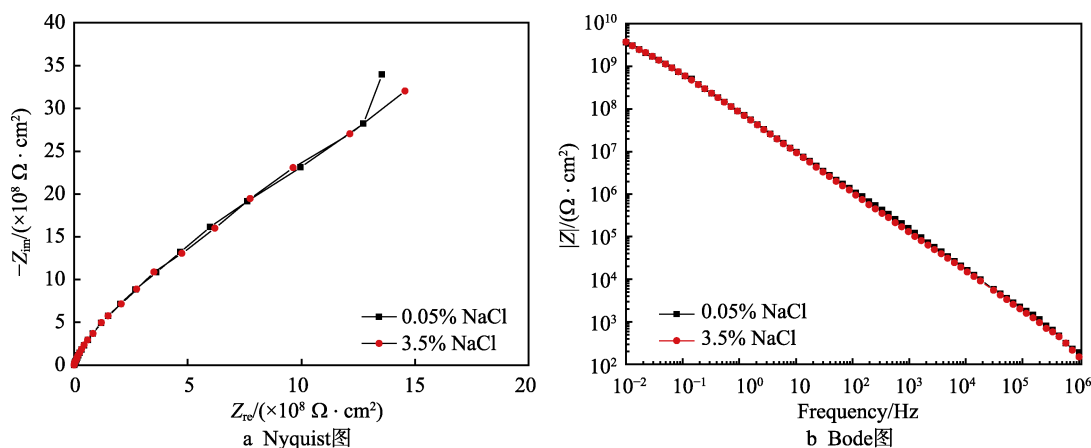


图 1 试样在不同浓度电解质溶液中的电化学阻抗图

Fig.1 Electrochemical impedance diagram of samples in electrolyte solutions with different concentrations: (a) Nyquist; (b) Bode

#### 1.3.3 老化产物分析

采用傅里叶红外光谱仪 (PerkinElmer, 美国) 分析涂层表面成分和结构的变化情况, 扫描范围为  $4000\sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 涂层微观形貌分析

图 2 为氟碳彩涂板在海南文昌试验站进行不同

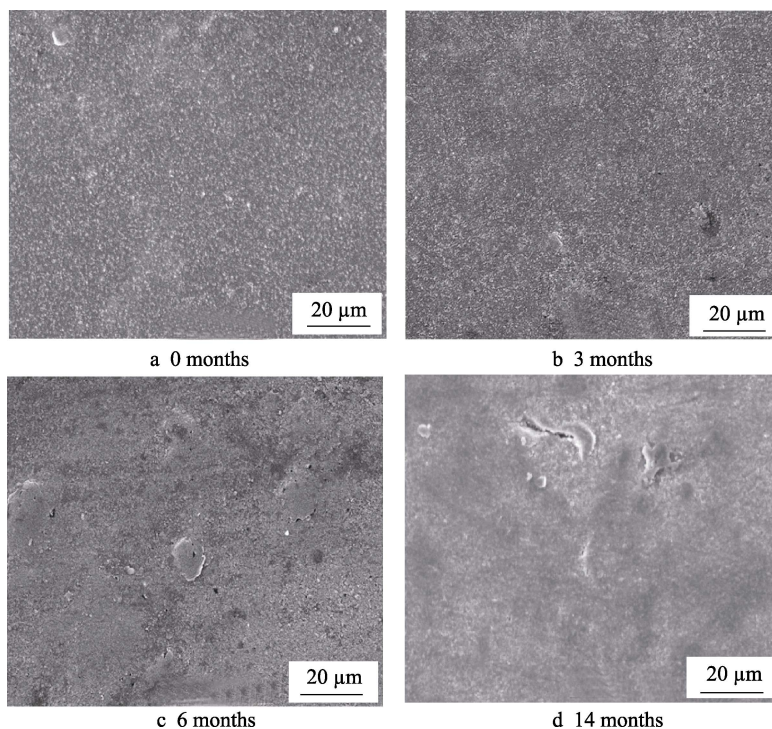


图 2 PVDF 彩涂板在文昌曝晒不同周期后涂层的 SEM 形貌

Fig.2 SEM morphology of coatings of PVDF colour coated sheet exposed in Wenchang for different periods



周期曝晒实验后的扫描电镜照片,可以看出,曝晒 3 个月后,大体没有变化,涂层有轻微起泡的迹象,平整度下降,但总体并没有产生破坏;曝晒 6 个月后,涂层出现轻微破损以及微小针孔,表面粗糙度增加;曝晒 14 个月后,涂层出现明显的起泡现象,局部位置产生微小裂纹及少量颗粒状老化产物。

图 3 为氟碳彩涂板在云南西双版纳试验站进行不同周期曝晒实验后的扫描电镜照片。可以看出,曝

晒 3 个月后,涂层较为完整,但表面变得较粗糙,局部出现霉点以及少量菌丝;曝晒 6 个月后,涂层出现微小破损以及一些针孔,表面出现明显的菌丝附着以及涂层的老化产物;曝晒 12 个月后,涂层表面出现破损,产生大量菌落以及老化产物。进一步在高倍镜下观察,如图 4 所示,可以明显看到菌丝体进一步埋入涂层内部,附近表面有裂纹产生及颗粒状老化产物附着。关于霉菌菌种的鉴别将另文阐述。

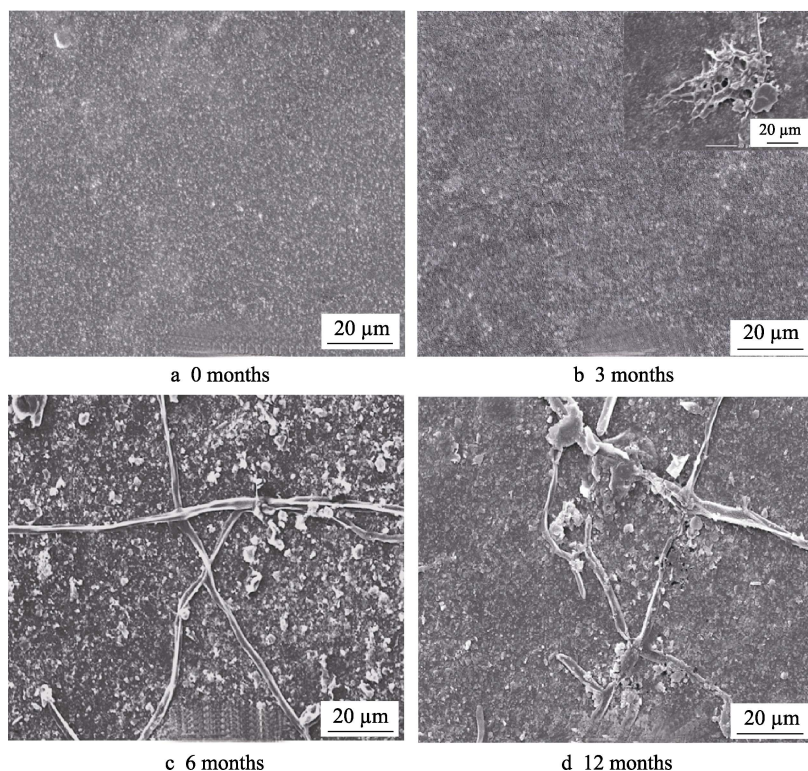


图 3 PVDF 彩涂板在西双版纳曝晒不同周期后涂层的 SEM 形貌

Fig.3 SEM morphology of coatings of PVDF colour coated sheet exposed in Xishuangbanna for different periods

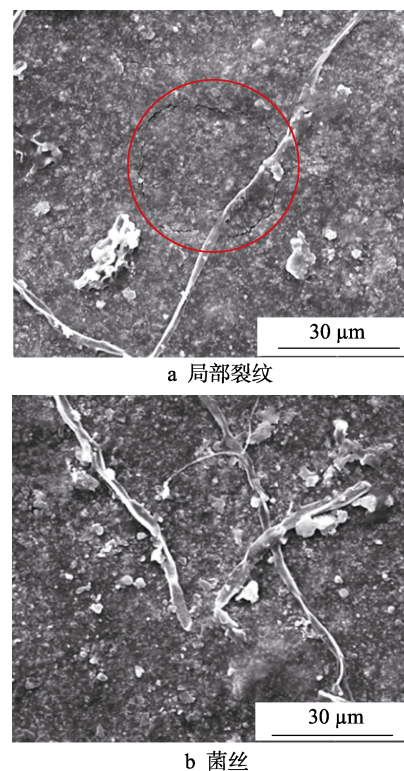


图 4 PVDF 彩涂板在西双版纳曝晒 12 个月后的 SEM 形貌 (3000×)

Fig.4 SEM morphology of PVDF colour coated sheet under 3000× high power lens after exposure in Xishuangbanna for 12 months: (a) local crack; (b) hyphae

## 2.2 电化学分析

图 5 为氟碳彩涂板涂层暴晒不同周期后的电化学交流阻抗谱。从图 5 可以看出,文昌和西双版纳试样的 Nyquist 图均由一个容抗弧构成,随着暴晒时间的延长,容抗弧半径逐渐减小。由此可知,随着实验周期的增加,涂层电阻逐渐减小,涂层的破坏逐渐严重,其耐蚀性、保护性能下降。为进一步直观地分析,利用 Zsimpwin 软件将其拟合成等效电路,拟合等效电路如图 6 所示,其中  $R_s$  为溶液电阻,  $R_1$  为涂层电阻,  $Q$  为涂层电容。由表 2 可知,随着实验周期的延长,涂层电容不断增大,涂层电阻 ( $R_1$ ) 总体呈下降趋势,说明涂层受到破坏,保护性能下降。对比分析两个地区的 EIS 结果发现,试样在西双版纳曝晒 12 个月后的涂层电阻明显小于文昌曝晒 14 个月后的涂层电阻,可初步证实西双版纳试样涂层破坏程度较文

昌试样严重。

氟碳涂层 Bode 图 (图 7) 中的变化规律也进一步验证了以上的 Nyquist 图结果。图中低频阻抗模值  $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$  的变化可以反映出涂层保护性能的变化规律,从图 7 可以看出,在暴晒前 6 个月,两个地区涂层的  $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$  变化均不明显,说明涂层在暴晒初期具有较好耐紫外老化能力,涂层保护性较好,腐蚀介质不易渗入涂层内部。6 个月后,西双版纳暴晒涂层的  $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$  下降明显加快,在低频区表现出形成平台的趋势,这表明此时涂层表面老化行为的加剧,使得涂层屏蔽性能下降,腐蚀性介质向涂层内部扩散。综上可知,氟碳彩涂板在两个地区暴晒 1 a 左右,其保护性能虽有所下降,但仍属于涂层老化失效的初期,即腐蚀介质在涂层中扩散阶段。相对而言,西双版纳曝晒 12 个月后的试样的涂层老化程度远大于文昌曝晒 14 个月后的试样。

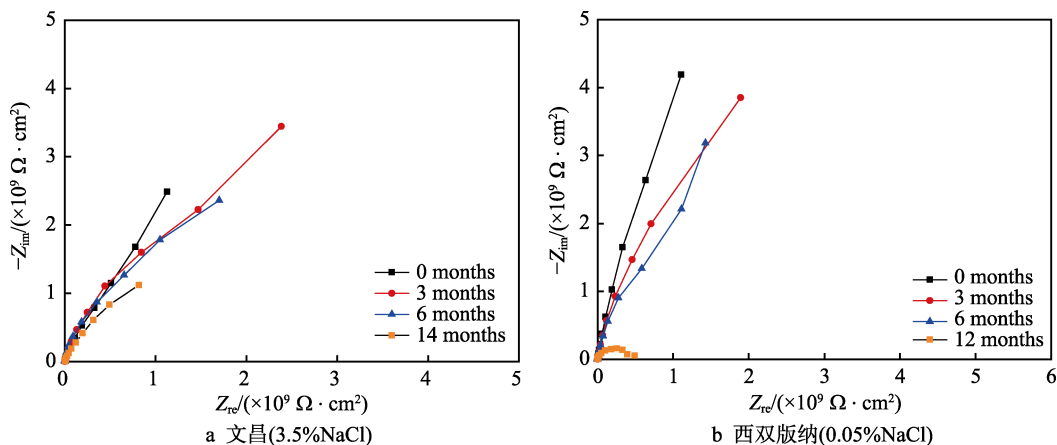


图5 PVDF彩涂板涂层电化学阻抗 Nyquist图  
Fig.5 Nyquist plots of electrochemical impedance of coating PVDF colour coated sheet:  
(a) Wenchang(3.5%NaCl); (b) Xishuangbanna(0.05%NaCl)

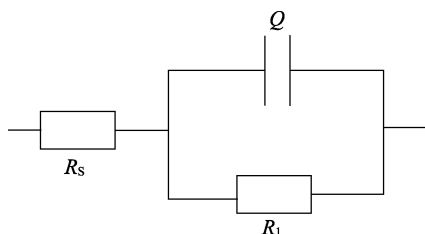


图6 涂层的 EIS 等效电路  
Fig.6 EIS equivalent circuit of the coating

表2 PVDF 涂层 EIS 等效电路参数  
Tab.2 EIS equivalent circuit parameters of PVDF coating

Experience periods (months)	$Q/(\times 10^{-9} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2})$		$R_1/(\times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2)$	
	Wen-chang	Xishuang-banna	Wen-chang	Xishuang-banna
0	2.66	2.58	5.44	5.39
3	2.08	2.50	6.50	5.52
6	2.71	2.83	4.80	5.34
14 (12)	4.70	2.89	2.67	4.13

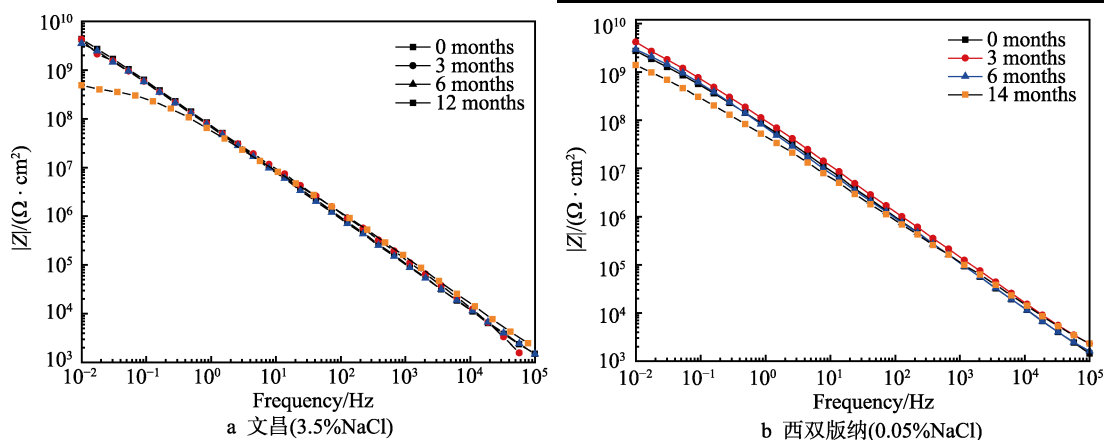


图7 PVDF 涂层电化学阻抗 Bode 图

Fig.7 Bode plot of electrochemical impedance of PVDF coating:(a) Wenchang(3.5%NaCl); (b) Xishuangbanna(0.05%NaCl)

## 2.3 红外光谱分析

图8为未老化的氟碳涂层的傅里叶红外光谱图,可见其特征峰有:  $3416 \text{ cm}^{-1}$  处是 OH 的伸缩振动吸收峰<sup>[17]</sup>,  $2962 \text{ cm}^{-1}$  处是 C—H 的伸缩振动,  $1743 \text{ cm}^{-1}$  出现了相对较强的羰基振动峰<sup>[18]</sup>,  $1554 \text{ cm}^{-1}$  处为 —COO— 的伸缩振动峰<sup>[19]</sup>,  $1413 \text{ cm}^{-1}$  为 PVDF 中与  $\text{CF}_2$  相连的  $\text{CH}_2$  的变形振动吸收峰<sup>[20]</sup>,  $1255 \text{ cm}^{-1}$  处是丙烯酸树脂中 C—O—C 的伸缩振动吸收峰<sup>[21]</sup>,  $1042$ 、 $768 \text{ cm}^{-1}$  处的尖锐吸收是结晶相的振动吸收峰,  $890 \text{ cm}^{-1}$  为  $\text{CF}_2$  的对称伸缩峰,  $847 \text{ cm}^{-1}$  为  $\text{CH}_2$  摇摆和  $\text{CF}_2$  不对称伸缩振动峰, 后两个峰是 PVDF 的特征吸收峰<sup>[22]</sup>。因此可确定样品中含有丙烯酸和 PVDF 树脂。

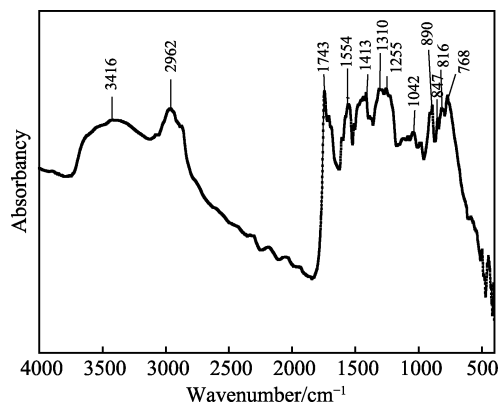


图8 原板氟碳涂层薄膜的傅里叶变换红外光谱图  
Fig.8 Fourier transform infrared spectrogram of the original fluorocarbon coating film



图 9 为文昌地区曝晒不同周期后的氟碳涂层的红外光谱图。对比图 8 可知, 文昌试样经曝晒后, 在  $1607\text{ cm}^{-1}$  处出现了  $\text{C}=\text{C}$  双键<sup>[23]</sup>的特征吸收峰, 而在  $1554\text{ cm}^{-1}$  处的  $-\text{COO}-$  伸缩振动峰强度有所减弱,  $1743\text{ cm}^{-1}$  处的羰基吸收峰强度增加, 说明丙烯酸侧链发生断裂, 形成小基团分子, 酯基中  $-\text{C}-\text{O}-$  发生断裂, 由此可推断出在长时间太阳光照射下, 氟碳树脂中的丙烯酸已经开始降解。890、 $847\text{ cm}^{-1}$  处为 PVDF 树脂的特征吸收峰, 由图 9 可知, 此时吸收峰强度几乎没有变化, 说明氟碳树脂中 PVDF 成分的耐候性较好且性能稳定。综上, 在文昌曝晒的 PVDF 彩涂板涂层老化机制主要是: 由于涂层中的丙烯酸树脂在紫外线照射下发生降解, 导致涂层老化。

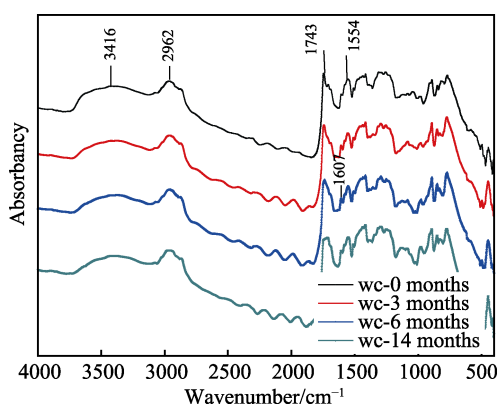


图 9 文昌曝晒不同周期试样涂层薄膜的傅里叶变换红外光谱图

Fig.9 Fourier transform infrared spectrogram of coatings exposed in Wenchang for different periods

图 10 为在西双版纳地区曝晒不同周期后的 PVDF 彩涂板的傅里叶变换红外光谱图。由图 10 可以看出, 试样经过曝晒老化后, 除发生文昌试样所述的变化外, 还在  $3694\text{ cm}^{-1}$  和  $3620\text{ cm}^{-1}$  处产生了游离的 OH 的尖锐吸收峰, 在  $1365\text{ cm}^{-1}$  与  $1290\text{ cm}^{-1}$  处产生了  $\text{C}-\text{O}$  的振动吸收峰, 且  $1554\text{ cm}^{-1}$  处的  $-\text{COO}-$

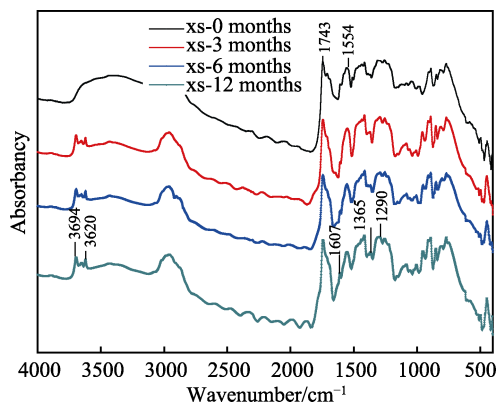


图 10 西双版纳曝晒不同周期试样涂层的傅里叶变换红外光谱图

Fig.10 Fourier transform infrared spectrogram of coatings exposed in Xishuangbanna for different periods

伸缩振动峰强度减弱, 推断可能是由于微生物破坏了丙烯酸中的酯基, 使其发生断裂, 从而产生  $\text{C}-\text{O}$  基团和游离的 OH。由此可知, 在西双版纳地区曝晒不同周期后的氟碳彩涂板涂层老化机制是: 涂层中丙烯酸树脂在紫外线和微生物共同作用下发生降解。

## 2.4 讨论

对比大气暴晒站的环境特征可知, 文昌地区的光照时间及辐射强度与西双版纳地区相近, 但是文昌实验站距海岸线仅  $1\text{ km}$ , 氯离子浓度较高, 气候更恶劣, 由此推测文昌暴晒试样的光老化速度以及腐蚀介质的扩散速度均应比西双版纳试样快。但是, 一年后的测试结果显示, 西双版纳地区涂层老化失效程度更高, 与以上推测恰好相反。具体对比两个地区试样的老化进程发现, 暴晒 6~12 个月, 涂层在两个地区的老化行为开始出现明显差异。根据试样在西双版纳地区的投样时间 (2016 年 11 月 16 日), 可推知 6 个月后进入雨季, 此时平均气温在  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右, 平均湿度在 85% 左右, 气候条件极其适宜霉菌的生长<sup>[24-25]</sup>。同时周围植被生长也是最旺盛的时期, 为霉菌的生长提供了充足的养分, 属于霉菌生长的活跃期, 这也可以从暴晒试样表面形貌中得到证实。正是因为大量霉菌的附着, 甚至向涂层内部侵蚀, 使涂层表面产生微观裂纹, 为介质的渗入提供了通道, 加快了涂层老化失效的进程。与此相比, 文昌地区的试样仅受到紫外光的老化作用, 涂层表面缺陷较少, 介质的扩散速度较慢, 此时氯离子的作用不明显。另外, 结合涂层老化产物的红外光谱结果可知, 氟碳涂层中丙烯酸树脂更易老化, 是维持涂层屏蔽作用的薄弱环节。对比图 9 和图 10 可知, 经西双版纳暴晒的涂层试样中丙烯酸树脂降解较文昌试样严重, 这可以归因于西双版纳环境中存在的大量霉菌, 由于丙烯酸分子结构中存在酯基, 附着于涂层表面的霉菌可能会分泌一种酯酶<sup>[26]</sup>, 该种酶可通过攻击涂层的酯键, 来引起丙烯酸树脂的微生物降解, 从而进一步加速丙烯酸树脂在紫外光作用下的分解。同时, 涂层的降解产物也可以作为霉菌的营养物质, 进一步促进霉菌的生长和代谢<sup>[27-28]</sup>。综上, 文昌试样的老化机制主要是紫外光照射使涂层中的丙烯酸树脂发生降解, 西双版纳大气环境中氟碳的老化失效主要是由于光照和霉菌相互促进机制引发的。

## 3 结论

1) 氟碳彩涂板在文昌和西双版纳地区分别经受 14 个月和 12 个月暴晒后, 西双版纳的涂层试样表现出更严重的老化失效特征, 低频阻抗模值下降近 1 个数量级。

2) 文昌热带季风大气环境中, 氟碳彩涂板表面涂层的老化机制主要是涂层中丙烯酸树脂在紫外光

作用下发生降解, 从而引起涂层老化。

3) 西双版纳热带雨林大气环境中, 紫外光的老化作用与霉菌的新陈代谢均会促进氟碳彩涂板的降解过程, 特别是在雨季, 霉菌的生命活动对氟碳涂层老化进程的加速作用更加明显。

#### 参考文献:

- [1] 房亚楠, 秦立光, 赵文杰, 等. 氟碳涂料在防腐领域的研发现状和发展趋势[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2016, 36(2): 97-106.  
FANG Ya-nan, QIN Li-guang, ZHAO Wen-jie, et al. Research progress and development trend on corrosion resistant fluorocarbon paint[J]. Journal of Chinese society for corrosion and protection, 2016, 36(2): 97-106.
- [2] WANG F J, LI C Q. PVDF surfaces with stable superhydrophobicity[J]. Surface and coatings technology, 2013, 222(15): 55-61.
- [3] 姜金叶, 姚恒军. 氟碳树脂与热塑性丙烯酸树脂在卷材涂料中的研究[J]. 化工管理, 2016(2): 145.  
JIANG Jin-ye, YAO Heng-jun. Study on fluorocarbon resin and thermoplastic acrylic resin in coil coatings[J]. Chemical management, 2016(2): 145.
- [4] PICCININI F, LEVIM E, TURRI S. Photoactive sol-gel hybrid coatings from modified fluorocarbon polymers and amorphous titania[J]. Progress in organic coatings, 2013, 76(9): 1265-1272.
- [5] 于雪艳, 陈正涛, 李旭朝, 等. 常温固化氟碳涂料耐老化性能研究[J]. 涂料工业, 2014, 44(2): 21-27.  
YU Xue-yan, CHEN Zheng-tao, LI Xu-zhao, et al. Study on weather resistant performance of fluorocarbon coatings cured at room temperature[J]. Paint & coatings industry, 2014, 44(2): 21-27.
- [6] MAZROUEI-SEBDANI Z, KHODDAMI A. Alkaline hydrolysis: A facile method to manufacture superhydrophobic polyester fabric by fluorocarbon coating[J]. Progress in organic coatings, 2011, 72(4): 638-646.
- [7] DAGL B, AYDOGAN N. Fluorocarbon-hydrocarbon hybrid gold NPs synthesized by bulk exchange reactions and surface coatings of fluorocarbon coated gold NPs are increased[J]. Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects, 2013, 419(20): 257-262.
- [8] 周学杰, 张三平, 萧以德, 等. 氟碳涂层在我国水环境中防腐性能研究[J]. 装备环境工程, 2010, 7(1): 10-14.  
ZHOU Xue-jie, ZHANG San-ping, XIAO Yi-de, et al. Anti-corrosion properties of fluorocarbon coating system in water environment[J]. Equip environ eng, 2010, 7(1): 10-14.
- [9] MIGKOVIC-STANKOVIC V B, DEFLORIAN F, BONORA P L, et al. A comparative study of the available electrochemical methods for the investigation of epoxy and fluoropolymer coatings deterioration[J]. Progress in organic coatings, 1994, 24(1-4): 253-262.
- [10] 曾文茹, 李疏芬, 周允基. 聚甲基丙烯酸甲酯的热降解研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(3): 12-16.  
ZENG Wen-ru, LI Shu-feng, ZHOU Yun-ji. Research progress in thermal degradation of polymethylmethacrylate[J]. Polymeric materials science & engineering, 2003, 19(3): 12-16.
- [11] 彭军, 李欣, 郑岩青, 等. 人工加速老化条件下丙烯酸树脂涂层宏观光学性能与微观结构的研究[J]. 合成材料老化与应用, 2017, 46(3): 20-24.  
PENG Jun, LI Xin, ZHENG Yan-qing, et al. Study on macroscopic optical properties and microstructure of acrylic resin coating under artificial accelerated aging[J]. Synthetic materials aging and application, 2017, 46(3): 20-24.
- [12] LEE J G, KIM S H. Structure development of PVDF/PMMA/TiO<sub>2</sub> composite film with casting conditions[J]. Macromolecular research, 2011, 19(1): 72-78.
- [13] YOSHIDA H. Structure formation of PVDF/PMMA blends studied simultaneous DSC/FT-IR measurement[J]. Journal of thermal analysis, 1997, 49(1): 101-105.
- [14] 姚娇娇, 王庭慰, 周明柱. 聚偏氟乙烯/聚甲基丙烯酸甲酯共混物的老化性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(4): 99-105.  
YAO Jiao-jiao, WANG Ting-wei, ZHOU Ming-zhu. Aging properties of polyvinylidene/polymethyl methacrylate blends[J]. Polymer materials science & engineering, 2013, 29(4): 99-105.
- [15] VERONIC L, PIERRE B. Weathering resistance of opaque PVDF-acrylic coatings applied on wood substrates[J]. Progress in organic coatings, 2012, 75(4): 494-501.
- [16] FRANCESCA C, PAMELA P, ROBERTA P. Bacterial and fungal deterioration of the milan cathedral marble treated with protective synthetic resins[J]. Science of the total environment, 2007, 385(1-3): 172-181.
- [17] GU X, MICHAELS C A, NGUYEN D, et al. Surface and interfacial properties of PVDF/acrylic copolymer blends before and after UV exposure[J]. Applied surface science, 2006, 252(14): 5168-5181.
- [18] PARK S H, AHN Y, JANG M, et al. Effects of methacrylate based amphiphilic block copolymer additives on ultra filtration PVDF membrane formation[J]. Separation and purification technology, 2018, 202(31): 34-44.
- [19] 邱文灿, 杨旭东, 丁辛, 等. PVC 膜材料的光氧化性能[J]. 纺织学报, 2010, 31(12): 33-36.  
QIU Wen-can, YANG Xu-dong, DING Xin, et al. Photo-oxidation of PVC-coated membrane material[J]. Journal of textile research, 2010, 31(12): 33-36.

(下转第 277 页)

- ciety for corrosion and protection, 2018, 38(4): 333-342.
- [12] 李慧艳, 董超芳, 邹士文, 等. 超高强钢在不同单一霉菌环境中的腐蚀行为研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2013, 33(2): 129-135.
- LI Hui-yan, DONG Chao-fang, ZOU Shi-wen, et al. Corrosion behavior of ultra high strength steels in different single mould environments[J]. Chinese society for corrosion and protection, 2013, 33(2): 129-135.
- [13] 郭章伟, 郭娜, 刘涛, 等. 微生物抑制腐蚀机理及生物矿化机理研究进展[J]. 表面技术, 2018, 47(2): 144-150.
- GUO Zhang-wei, GUO Na, LIU Tao, et al. Microbial corrosion inhibition mechanism and biomineralization mechanism[J]. Surface technology, 2018, 47(2): 144-150.
- [14] 黄烨, 刘双江, 姜成英. 微生物腐蚀及腐蚀机理研究进展[J]. 微生物学通报, 2017, 44(7): 1699-1713.
- HUANG Ye, LIU Shuang-jiang, JIANG Cheng-ying. Microbiologically influenced corrosion and mechanisms[J]. Microbiology China, 2017, 44(7): 1699-1713.
- [15] LI Y, XU D, CHEN C, et al. Anaerobic microbiologically influenced corrosion mechanisms interpreted using bioenergetics and bioelectrochemistry: A review[J]. Journal of materials science & technology, 2018, 34(10): 1713-1718.
- [16] 肖建军, 赵远荣, 刘剑, 等. 西双版纳自然环境试验站环境真菌的鉴定[J]. 环境技术, 2014, 32(5): 10-12.
- XIAO Jian-jun, ZHAO Yuan-rong, LIU Jian, et al. Identification of environment fungi from Xishuangbanna natural environment test station[J]. Environmental technology, 2014, 32(5): 10-12.
- [17] 刘伟成, 李多云, 蒋霞敏, 等.  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  对雨生红球藻生长的影响[J]. 水产科学, 2006, 25(6): 283-286.
- LIU Wei-cheng, LI Ming-yun, JIANG Xia-min, et al. The effect of  $\text{Cu}^{2+}$   $\text{Zn}^{2+}$   $\text{Co}^{2+}$  on growth of hamatococcus pluvi-  
nalis[J]. Fishers science, 2006, 25(6): 283-286.
- [18] 张景春. 等离子渗金属技术制备表面渗铜层抗菌不锈钢及性能研究[D]. 桂林: 桂林电子科技大学, 2011.
- ZHANG Chun-jing. Study on process and properties of antibacterial stainless steel by plasma permeating technique[D]. Guilin: Guilin University of Electronic Technology, 2011.
- [19] 肖继波, 胡勇有. 菌株 HX5 对多种染料的吸附作用[J]. 环境科学学报, 2005, 25(4): 525-529.
- XIAO Ji-bo, HU Yong-you. Biosorption of various dyes by strain HX5[J]. Acta scientiae circumstantiae, 2005, 25(4): 525-529.
- [20] 段传成, 程从前, 赵杰. 电位扫描速率对测试 304 不锈钢腐蚀行为的影响[J]. 腐蚀与防护, 2013, 34(3): 197-199.
- DUAN Chuan-cheng, CHENG Cong-qian, ZHAO jie. Effects of potential scanning rate on tested corrosion resistance of 304 stainless steel[J]. Corrosion and protection, 2013, 34(3): 197-199.
- [21] ZHANG D, QIAN H, XIAO K, et al. Corrosion inhibition of 304 stainless steel by paecilomyces variotii and aspergillus niger in aqueous environment[J]. Corrosion engineering science and technology, 2016, 51(4): 285-290.
- [22] XIONG R, XIAO K, YI P, et al. The influence of bacillus subtilis on tin-coated copper in an aqueous environment[J]. RSC advances, 2018, 8(9): 4671-4679.
- [23] JADHAV U, HONG H. Use of aspergillus niger 34770 culture supernatant for tin metal removal[J]. Corrosion science, 2014, 82(2): 248-254.

(上接第 262 页)

- [20] 黄宁. PVDF 氟碳涂料的红外谱图解析及其组分分析[J]. 涂料工业, 2003, 33(12): 45-48.
- HUANG Ning. Infrared spectrogram analysis of fluorocarbon coating and its component analysis[J]. Paint & coatings industry, 2003, 33(12): 45-48.
- [21] 徐小连, 徐承明, 陈义庆, 等. 耐划伤 PVDF 彩板的工艺研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2008, 20(1): 73-75.
- XU Xiao-lian, XU Cheng-ming, CHEN Yi-qing, et al. Production technology of anti-scratch PVDF prepainted steel sheet[J]. Corrosion science and protection technology, 2008, 20(1): 73-75.
- [22] ELASHMAWII I S, HAKEEM N A. Effect of PMMA addition on characterization and morphology of PVDF[J]. Polymer engineering and science, 2008, 48(5): 895-901.
- [23] 杨瑞成, 申鹏, 穆元春, 等. 聚丙烯酸/蒙脱土/ $\text{TiO}_2$  复合材料的紫外光降解[J]. 兰州理工大学学报, 2010, 36(3): 18-21.
- YANG Rui-cheng, SHEN Peng, MU Yuan-chun, et al. Ultraviolet degradation of composite polyacrylic acid-montmorillonite- $\text{TiO}_2$ [J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2010, 36(3): 18-21.
- [24] LITTLE B, RAY R. Fungal influenced corrosion of metals in humid environments[J]. Fungal influenced corrosion of metals in humid environments, 1999, 56: 244-247.
- [25] 龙泉芝, 熊云, 刘晓, 等. 环境因素对枝孢霉菌生长特性的影响[J]. 后勤工程学院学报, 2015, 31(1): 73.
- LONG Quan-zhi, XIONG Yun, LIU Xiao, et al. Effects of environmental factors on growth characteristics of *amorphotheca resinae*[J]. Journal of Logistical Engineering University, 2015, 31(1): 73.
- [26] HUNG C S, ZINGARELLI S, NADEAU L J. Carbon catabolite repression and Impranil polyurethane degradation in *pseudomonas protegens* strain Pf-5[J]. Appl environ microbi, 2016, 82(20): 6080-6090.
- [27] 夏越美, 傅耘. 电子产品常用有机涂层防霉特性研究[J]. 装备环境工程, 2007, 4(2): 32-35.
- XIA Yue-mei, FU Yun. Mould proofing characteristic of common organic coatings in electronics[J]. Equip environ eng, 2007, 4(2): 32-35.