

A04-60 氨基烘干磁漆抗霉性能研究

陈丹明¹, 李明¹, 李维保²

(1. 中国航空综合技术研究所, 北京 100028; 2. 总参陆航部 装备发展办公室 北京 100012)

摘要: **目的** 研究添加和未添加防霉剂的 A04-60 氨基烘干磁漆的抗霉性能。 **方法** 对添加和未添加防霉剂的 A04-60 氨基烘干磁漆样件进行霉菌试验, 并对菌种进行分离、纯化和鉴定。采用扫描电子显微镜 (SEM) 分析涂层老化、变质特征。 **结果** 分离并鉴定出侵蚀菌种, 获得了霉菌对 A04-60 氨基烘干磁漆涂层的侵蚀特征。 **结论** 添加防霉剂显著提高了 A04-60 氨基烘干磁漆的抗霉性能, 黑曲霉是侵蚀 A04-60 氨基烘干磁漆涂层的主要菌种, 并造成涂层疏松, 且侵蚀孔洞结构随霉菌试验时间的增长而变得粗大。

关键词: 霉菌; 氨基漆; 侵蚀; 黑曲霉

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2015.02.006

中图分类号: TJ01; TG172.7 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2015)02-0025-05

Study on the Anti-mildew Capability of A04-60 Amino Baking Enamel

CHEN Dan-ming¹, LI Ming¹, LI Wei-bao²

(1. China Aero-Polytechnology Establishment, Beijing 100028, China;

2. Equipment Development Office of Marine Aviation Department of General Staff, Beijing 100012, China)

ABSTRACT: Objective To study the anti-mildew capability of A04-60 amino baking enamel with or without addition of fungicide. **Methods** Fungus test was conducted for the samples of A04-60 amino baking enamel with or without addition of fungicide, and separation, purification and identification of the strains were performed. Scanning electron microscopy (SEM) observation method was used to analyze the erosion and deterioration characteristics of the coating. **Results** The erosion strains were isolated and identified, and the erosion characteristics of fungi on the coating was obtained. **Conclusion** Addition of fungicide could significantly improve the anti-mildew capability of A04-60 amino baking enamel. *Aspergillus niger* was the main erosion strain of the coating, which caused the coating porosity, and the erosion pore structure became thicker with the prolongation of the fungus test time.

KEY WORDS: fungus; amino paint; erosion; *Aspergillus niger*

金属的防腐措施很多, 如阳极氧化、电镀、化学镀、有机涂层等, 其中有机涂层具有屏蔽、缓蚀和电化学保护等方面的作用, 且操作简单、成本较低, 是迄今

为止所有防腐措施中最有效、最经济实用和应用最普遍的方法之一^[1-2]。常用的主要有环氧漆^[3]、氨基漆、聚氨酯漆、丙烯酸漆、酚醛漆和有机硅聚氨酯涂料等, 且

收稿日期: 2014-12-30; 修订日期: 2015-03-08

Received: 2014-12-30; Revised: 2015-03-08

作者简介: 陈丹明(1973—), 男, 江西人, 高级工程师, 主要研究方向为环境工程。

Biography: CHEN Dan-ming(1973—), Male, from Jiangxi, Senior engineer, Research focus: environment engineering technology.

广泛应用在军工产品领域。涂层长霉且对涂层造成的侵蚀破坏作用也时刻困扰着人们,相关问题国内外已有一定的研究^[4-6]。

A04-60 氨基烘干磁漆因漆膜表面平整,呈半光泽,附着力优良,并且具有耐水、耐油及耐候性能,是现代涂料中品质优秀的品种之一,被广泛用于军用设备的仪表、机箱、面板等要求漆膜反光较弱的各种金属表面作保护装饰涂层^[7],但其抗霉性能稍差,影响到其使用效果。文中以添加2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮(代号 OIT)防霉剂和未添加防霉剂的 A04-60 氨基烘干磁漆为研究对象,对比分析其抗霉能力,分离并鉴定侵蚀菌种,并研究长霉对涂层结构的变化,研究结果可为提高 A04-60 氨基烘干磁漆抗霉性能提供有益参考。

1 试验

1.1 材料

试样分4组,每组平行试样3件,均以铝合金为基材材料,表面经阳极氧化处理后涂覆 TS70-60 锌黄丙烯酸聚氨酯底漆,外表面再涂覆 A04-60 氨基烘干磁漆,其中第一、二组所用磁漆中添加了 0.8% 的 OIT 防

霉剂,第三、四组所用磁漆中未添加任何防霉剂。

试验霉菌采用 GJB 150.10—1986《军用设备环境试验方法 霉菌试验》中规定的 5 个菌种,即绳状青霉(AS3.3875)、杂色曲霉(AS3.3885)、黑曲霉(AS3.3928)、黄曲霉(AS3.3950)、球毛壳霉(AS3.4254)^[8]。

试验采用的相关设备及仪器:生化培养箱(SPX150B)、霉菌试验箱(MJ-010)、环境电子扫描电镜(QUANTA400)、体视显微镜(SZX10)、正置微分干涉显微镜(BX51)、专业数码成像装置(OLYMPUS DP72)。

1.2 方法

1.2.1 霉菌试验

按照 GJB 150.10—1986《军用设备环境试验方法 霉菌试验》规定的试验方法制备孢子悬浮液、对试样进行接种和试验。其中第一组和第三组试样的试验时间为 28 天,第二组和第四组试样的试验时间为 56 天。

试验结束后,取出试样,用肉眼观察长霉情况,同时借助体视显微镜观察,并应用显微图像采集系统测量和计算长霉面积。然后根据试样表面长霉情况和长霉面积百分比,按 GJB 150.10—1986 规定的外观影响的评定长霉等级,见表 1。

28 天和 56 天试验后的试样用经过酒精脱水、干

表 1 外观影响的评定

Table 1 Evaluation scheme for visible effects

长霉等级	长霉程度	霉菌生长情况
0	不长霉	未见霉菌生长。
1	微量生长	霉菌生长和繁殖稀少或局限,生长范围小于试样总表面积的 10%,基质很少被利用或未破坏。几乎未发现化学、物理与结构的变化。
2	轻微生长	霉菌的菌落断续蔓延或松散分布于基质表面,霉菌生长占试样总表面积的 30% 以下,中量程度繁殖。
3	中量生长	霉菌较大量生长和繁殖,占试样总表面积的 70% 以下,基质表面呈化学、物理和结构的变化。
4	严重生长	霉菌大量生长繁殖,占试样总表面积的 70% 以上,基质被分解或迅速劣化变质。

燥,喷金处理后,用 QUANTA400 环境电子扫描电镜(SEM)观察试样霉菌生长旺盛处对应涂层表面的微观侵蚀形貌。

1.2.2 菌种的分离纯化

试验 28 天后,用无菌棉签刮取试样表面长霉旺盛处的霉菌,迅速将棉签轻轻点击在马铃薯葡萄糖琼脂培养基(PDA 培养基)试管斜面上,放置在生化培养箱中 28 °C 恒温培养 4 天。待长出菌落后,从试管斜面上挑选单个菌落再转接到 PDA 培养基平板上,将平板倒置于生化培养箱中 28 °C 恒温培养 3 ~ 14 天,期间不断进行菌落、菌体形态观察。若菌落、菌体不纯,混有杂

菌时,将平板上长出的菌落上的孢子,用接种针挑取少许,再转接于 PDA 培养基平板上,培养 3 ~ 14 天,观察菌落、菌体形态,直至菌体纯化为止。分离纯化后共得 45 个 PDA 培养基平板,

1.2.3 菌种的鉴定

从分离纯化得到的菌种上用接种针挑取少量孢子,以三点方法点植于查氏固体培养基平板上,然后将其倒置于生化培养箱中 28 °C 恒温培养。在培养的第 2, 4, 7, 10, 14 天仔细观察菌落形态特征,并详细描述、记录和照相。

应用载片培养法^[9]观察纯菌种的个体形态(菌丝

分枝和子实体生长状态)。分离纯化的菌种分别进行载片培养3天后,采用配有OLYMPUS DP72专业数码相机成像装置的显微镜直接观察菌种的个体形态,并详细描述、记录和照相。

根据菌落形态和个体形态的观察结果,对照《真菌鉴定手册》^[10],鉴定霉菌种类。

2 结果与讨论

2.1 霉菌试验结果

在试验28天时取出第一、三组试样,试验56天时取出第二、四组试样,并检查其涂层表面长霉情况。所有试样中,基体铝合金均未出现腐蚀,试样外观上的差别主要体现在表面涂层出现了不同程度的变色等老化现象。

试验后,各组试样外观及长霉情况统计结果见表2和如图1所示。添加防腐剂的**第一组**和**第二组**试样表面生长微量菌丝,未添加防腐剂的**第三组**和**第四组**试样表面出现了不同程度的霉变区域,且霉菌大量滋生,并且随着霉菌试验时间的延长,试样表面菌落变大变厚,长霉面积也明显增加,菌丝和菌落的颜色也明显变深。

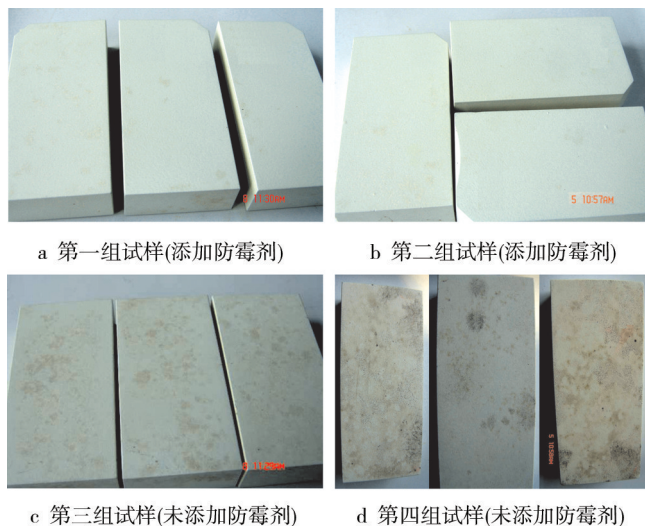


图1 霉菌试验后试样外观

Fig.1 Appearance of samples after fungus test

用75%的酒精去除第三组和第四组试样表面的霉菌后,在菌落生长旺盛的涂层表面有明显的侵蚀痕迹,其中第四组试样表面菌落生长旺盛区域对应的涂层表面侵蚀痕迹明显深于第三组。

由表2可知,添加OIT防腐剂的抗霉能力明显优于未添加防腐剂的抗霉能力。未添加防腐剂的试样,无论是试验28天还是56天,霉菌在涂层表

表2 试验28,56天后试样长霉结果

Table 2 The results of fungal growth on samples after 28 d and 56 d test

试样组别	是否添加防腐剂	试验时间/天	长霉面积百分比/%	长霉程度	长霉等级
第一组	添加防腐剂	28	5.0 ~ 8.5	微量生长	1级
第二组	添加防腐剂	56	5.5 ~ 7.5	微量生长	1级
第三组	未添加防腐剂	28	75.6 ~ 80.3	严重生长	4级
第四组	未添加防腐剂	56	87.8 ~ 94.6	严重生长	4级

面都大量生长,长霉等级达到4级,且试验56天试样(第四组)长霉面积(约87.8%~94.6%)明显大于试验28天试样(第三组)长霉面积(约75.6%~80.3%)。

上述结果表明,未添加防腐剂A04-60氨基烘干磁漆能为霉菌生长提供较丰富的营养物质。第三组和第四组试样试验28天时,涂层表面生长大量霉菌。试验至56天时,长霉面积进一步增加,在此期间霉菌菌丝不断分化,并逐渐老化,不断沉积色素,或特化成孢子丝,产生有颜色的孢子。因此,试验56天比试验28天的表面颜色明显加深。受霉菌的侵蚀,试件的防护作用及清洁、美观受到严重影响。添加OIT防腐剂的试样,霉菌生长得到有效抑制。

为提高涂层的抗霉性能,在涂料中添加防腐剂是

一种有效措施。目前得到广泛应用,且防腐效果好、性能稳定、低毒的防腐剂主要有2,4,5,6-四氯-1,3-间苯二腈(俗称百菌清,代号TPN)、8-羟基喹啉铜、苯并咪唑氨基甲酸甲酯(俗称多菌灵)、2-(4-噻唑基)苯并咪唑(俗称赛菌灵,代号TBZ)、2-辛基-4-异噻唑啉-3-酮(代号OIT)及1,2-苯并异噻唑啉-3-酮(代号BIT)等^[11]。选择合适的防腐剂,不仅要考虑防腐剂与涂料的互溶性、防腐剂对涂料性能的影响,还要考虑防腐剂添加量、防腐时效、环保等因素。

2.2 菌种分离纯化与鉴定结果

从45个分离纯化的PDA培养基平板上得到2个霉菌菌种,其中有40个平板上的霉菌菌落和菌体形态

一致,属同一菌种,记为M₁;另5个平板上的霉菌菌落和菌体形态一致,属同一菌种,记为M₂。M₁和M₂的菌落特征分别如图2所示。载片培养3天后,在显微图像采集系统下观察菌种M₁和M₂的个体特征,分别如图3和图4所示。

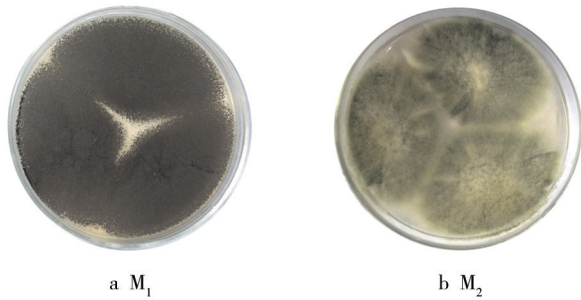


图2 菌种的菌落形态
Fig.2 Colony morphology

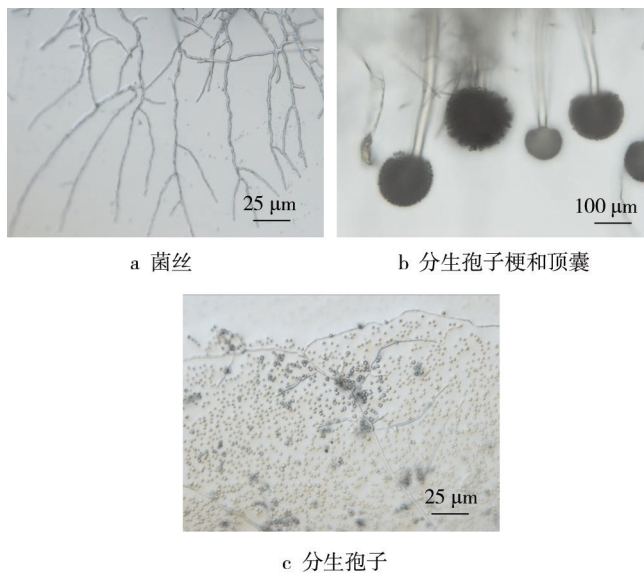


图3 菌种M₁的个体形态
Fig.3 Individual characteristics of M₁ fungus

依据菌种M₁和M₂的菌落形态特征及其个体形态特征,经鉴定,菌种M₁为黑曲霉,菌种M₂为黄曲霉。菌种鉴定结果表明,侵蚀A04-60氨基烘干磁漆的霉菌主要是黑曲霉,黄曲霉对该涂层的侵蚀作用十分有限。分离纯化后的菌种中未见GJB 150.10—1986中的杂色曲霉、绳状青霉和球毛壳霉,这说明,它们不是A04-60氨基烘干磁漆的敏感菌种。鉴定结果也验证了敷形涂覆是黑曲霉易侵蚀的材料之一^[12]。

3.3 涂层表面侵蚀形貌观察结果

去除第三组和第四组试样表面生长的霉菌,可以

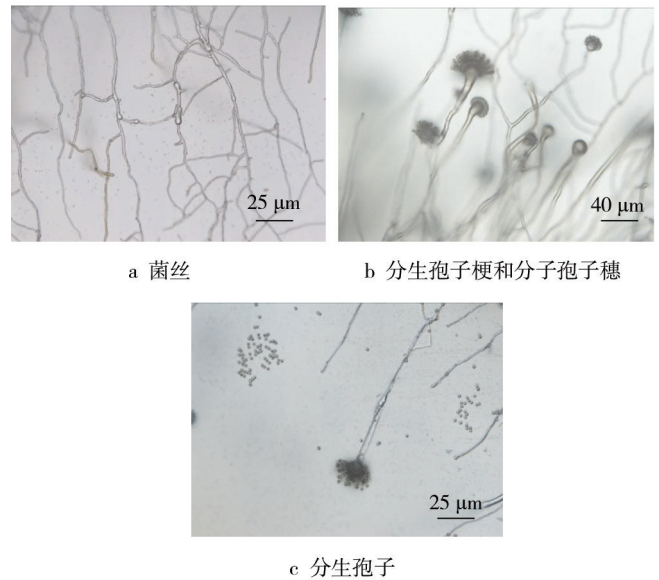


图4 菌种M₂的个体形态
Fig.4 Individual characteristics of M₂ fungus

发现,在菌落生长旺盛的涂层表面均有明显的黄色侵蚀痕迹,且第四组试样的侵蚀痕迹明显比第三组试样的深。在霉菌试验的不同时间,未添加防霉剂的A04-60氨基烘干磁漆涂层表面微观形貌如图5所示。可以看出,霉菌试验前,涂层的表面结构非常致密,基本看不到孔隙的存在;试验28天后涂层表面结构已经由致密变得疏松,出现了许多细小的侵蚀孔洞,涂层表面受到破坏;当试验56天后,涂层表面变得凹凸不平,侵蚀孔洞的尺寸和数量增加,表面结构破

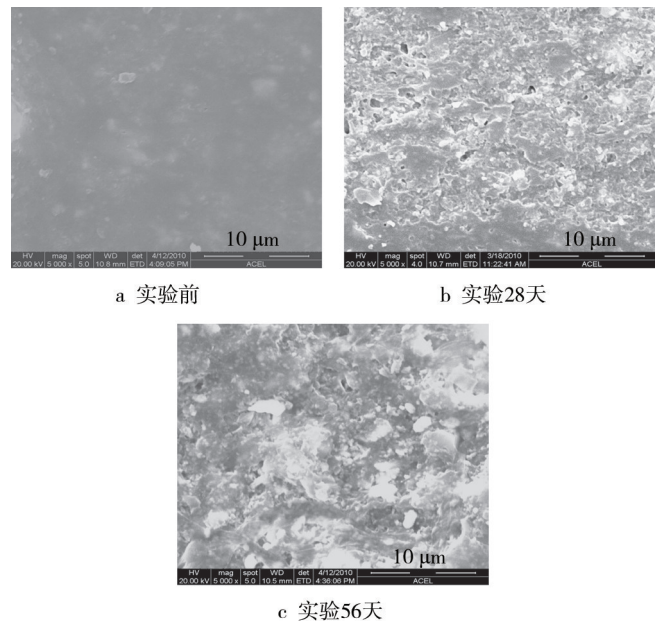


图5 未添加防霉剂的试样表面SEM微观形貌
Fig.5 SEM morphology of the specimen surface without addition of fungicide

坏十分明显。添加防霉剂的A04-60氨基烘干磁漆霉菌试验56天后的表面微观形貌如图6所示。局部区域虽出现了部分破损,但涂层整体仍保持致密、均匀,其受损程度远不及未添加防霉剂霉菌试验28天后的情况。由此可知,霉菌在涂层表面的生长,大大促进了涂层的变质、老化过程。霉菌对涂层的侵蚀在微观结构上,主要表现为表面破损以及侵蚀孔洞的出现。防霉剂的添加,能有效阻止霉菌对有机涂层的侵蚀。

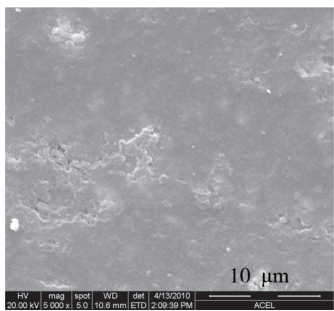


图6 添加防霉剂的试样试验56d后表面SEM微观形貌

Fig.6 SEM morphology of the specimen surface with addition of fungicide after 56 d test

试验结果同时也表明,霉菌从孢子萌发,到破坏涂层,需经过一段较长时间。在前28天的试验时间内,首先经历孢子萌发、菌丝利用涂层表面中容易利用的营养物质进行快速生长的过程,期间对涂层结构的影响并不十分明显。随着试验时间的延长,霉菌开始不断降解涂层内的高分子结构,对涂层结构造成越来越明显的破坏。

3 结论

1) A04-60氨基烘干半光磁漆在霉菌的侵蚀下,涂层表面结构由致密变得疏松多孔。随着试验时间从28天延长至56天,涂层表面结构再由疏松多孔变成许多侵蚀孔洞。试验期间霉菌在不断分解涂层,造成涂层表面结构的破坏。

2) 侵蚀A04-60氨基烘干半光磁漆的霉菌主要是黑曲霉。在A04-60氨基烘干半光磁漆制作过程中添加适量OIT防霉剂可显著提高其抗霉能力。

3) 从霉菌对涂层的侵蚀过程看,28天试验时间还不足以表现出霉菌对试样的破坏或影响,但基本能判断试样的长霉程度,而要评价长霉对试样造成的物理或化学影响,试验时间需要延长至56天或更长。

参考文献:

[1] 徐永祥,严川伟,高延敏,等. 大气环境中涂层下金属的腐蚀

和涂层的失效[J]. 中国腐蚀与防护学报,2002,22(4):249.

XU Yong-xiang, YAN Chuan-wei, GAO Yan-min, et al. Underfilm Corrosion of Metals and Failure of Organic Coatings in Atmosphere[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2002, 22(4): 249.

[2] 周立新,程江,杨卓如. 有机涂层防腐性能的研究与评价方法[J]. 腐蚀科学与防护技术,2004,16(6):375.

ZHOU Li-xin, CHEN Jiang, YANG Zhuo-ru. Methods for Study and Evaluation of Anticorrosion Performance of Organic Coatings[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2004, 16(6): 375.

[3] 田文亮,孟凡帝,刘莉,等. 深海交变压力对水在环氧涂层中传输行为的影响[J]. 表面技术,2015,44(3):89-94.

TIAN Wen-liang, MENG Fan-di, LIU Li, et al. Effect of Deep Sea Alternating Hydrostatic Pressure on Diffusion Behavior of Water through Epoxy Coating[J]. Surface Technology, 2015, 44(3): 89-94.

[4] GOBAKKEN L R, H IB O A, SOLHEIM H. Mould Growth on Paints with Different Surface Structures when Applied on Wooden Claddings Exposed Outdoors[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2010, 64(5): 339.

[5] GAYLARDE C C, MORTON L H G, LOH K, et al. Biodeterioration of External Architectural Paint Films—A Review[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2011, 65(8): 1189.

[6] WACHTENDORF V, SCHULZ U, GEBURTIG A, et al. Mildew Growth on Automotive Coatings Influencing the Results of Outdoor Weathering[J]. Materials and Corrosion, 2012, 63(2): 140.

[7] 杨伟光,马骏. 电子设备三防技术手册[M]. 北京:兵器工业出版社,2000:437.

YANG Wei-guang, MA Can. The Technical Manual for Electronic Equipment of Three-defense[M]. Beijing: The Publish of Weapon Industry, 2000: 437.

[8] GJB 150.10—1986, 军用设备环境试验方法—霉菌试验[S]. GJB 150.10—1986, Environmental Test for Military Equipment—fungus Test[S].

[9] 沈萍,范秀容,李广武. 微生物学实验[M]. 北京:高等教育出版社,2001.

SHEN Ping, FAN Xiu-rong, LI Guang-wu. Microbiology Experiment[M]. Beijing: Higher Education Press, 2001.

[10] 魏景超. 真菌鉴定手册[M]. 上海:上海科学技术出版社,1979.

WEI Jing-chao. Manual Identification of Fungi[M]. Shanghai: Shanghai science and Technology Press, 1979.

[11] 季君晖,史维明. 抗菌材料[M]. 北京:化学工业出版社,2003.

JI Jun-hui, SHI Wei-ming. Antibacterial Material[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2003.

[12] MIL-STD-810G, Environmental Engineering Considerations and Laboratory Test[S].