

海洋环境中假单胞菌对聚氨酯清漆涂层分解的影响

张伟雄^{a,b}, 吴进怡^a, 闫小宇^a, 柴柯^b

(海南大学 a.材料科学与工程学院

b.生命科学与药学院 热带生物资源教育部重点实验室, 海口 570228)

摘要: **目的** 研究在海洋环境中假单胞菌对聚氨酯清漆涂层分解作用的影响。**方法** 将聚氨酯清漆涂层样品分别浸泡于无菌海水与含假单胞菌的海水中, 对浸泡环境不同的样品利用电化学阻抗谱(EIS)评价涂层防腐性能, 使用扫描电子显微镜(SEM)和傅里叶变换红外光谱(FTIR), 观察对比涂层的表面形貌, 并表征其分子结构变化。**结果** 1 h~35 d 时, 在无菌海水及假单胞菌海水中, 样品 Nyquist 图的容抗弧直径以及 Bode 图的低频端阻抗模量均减小。与此同时, 假单胞菌海水中浸泡样品的 Nyquist 图容抗弧直径与 Bode 图低频端阻抗模量的减小量明显大于无菌海水中的减小量。无菌海水浸泡的等效电路在 1~48 h 时为 1 个时间常数, 5~35 d 时增加为 2 个时间常数; 假单胞菌海水浸泡的等效电路在 1~48 h 时只有 1 个时间常数, 5~29 d 时为 2 个时间常数, 35 d 时增加为 3 个时间常数。浸泡 36 h 时, 无菌海水中浸泡样品的涂层电阻值为 $8.23 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 而假单胞菌海水中样品的涂层电阻为 $5.14 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$; 至 35 d 时, 无菌海水中样品的涂层电阻降为 $5.61 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 假单胞菌海水中样品的涂层电阻降至 $7.03 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。假单胞菌海水中样品的涂层电阻在 36 h~35 d 的减小量明显大于无菌海水中的减小量。由 SEM 结果可以观察到, 浸泡 30 d 后, 无菌海水中浸泡样品的表面光滑完整, 而在含假单胞菌海水中的样品表面附着了大量细胞及其代谢产生的生物膜, 并出现了大量微孔与粉化痕迹。通过 FTIR 结果可以发现, 浸泡在假单胞菌海水中的样品的 N—H 和醚基中的 C—O 含量明显比无菌海水中浸泡的样品要低。**结论** 电化学结果表明, 假单胞菌显著降低了涂层的腐蚀抗性, 并导致了涂层的分解。SEM 和 FTIR 的分析结果证明, 假单胞菌通过破坏聚氨酯分子中的 N—H 和醚基中的 C—O, 造成了涂层的分解。

关键词: 假单胞菌; 聚氨酯清漆涂层; 海洋环境; 分解作用; 生物膜

中图分类号: TG174.46 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)07-0302-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.07.034

Influence of *Pseudomonas* sp. on Degradation of Polyurethane Varnish Coating in Marine Environment

ZHANG Wei-xiong^{a,b}, WU Jin-yi^a, YAN Xiao-yu^a, CHAI Ke^b

(a.School of Materials Science and Engineering, b.Key Laboratory of Tropical Biological Resources of Ministry of Education, School of Life and Pharmaceutical Sciences, Hainan University, Haikou 570228, China)

收稿日期: 2018-11-29; 修订日期: 2019-03-01

Received: 2018-11-29; Revised: 2019-03-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(51761011, 51261006, 51161007, 50761004)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China(51761011, 51261006, 51161007, 50761004)

作者简介: 张伟雄(1994—), 男, 硕士研究生, 主要从事材料的生物腐蚀与防护研究。

Biography: ZHANG Wei-xiong (1994—), Male, Master graduate student, Research focus: biological corrosion and protection of materials.

通讯作者: 柴柯(1972—), 男, 博士, 副教授, 硕导, 主要从事材料的生物腐蚀与防护研究。邮箱: chaike888@sina.com

Corresponding author: CHAI Ke (1972—), Male, Doctor, Associate professor, Master tutor, Research focus: biological corrosion and protection of materials. E-mail: chaike888@sina.com

ABSTRACT: The work aims to investigate the influence of *Pseudomonas* sp. on the degradation of polyurethane varnish coating in marine environment. Polyurethane varnish coating samples were immersed in the sterile seawater and *Pseudomonas* sp. inoculated seawater respectively. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS), scanning electron microscope (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) were applied to evaluate the anti-corrosion property of coating, observe surface morphology and represent molecular construction of samples immersed in different environment. The capacitive loop diameters of Nyquist plots and low-frequency impedance of Bode plots for samples immersed in sterile seawater and *Pseudomonas* sp. inoculated seawater decreased at 1 h~35 d, and the decrease of these data of Nyquist plot and Bode plot in *Pseudomonas* sp. inoculated seawater was significantly larger than that in sterile seawater during the immersion. The equivalent electrical circuit (EEC) model for sterile seawater system had only one time constant at 1~48 h, and then two time constants at 5~35 d. In *Pseudomonas* sp. inoculated seawater, EEC model had only one time constant at 1~48 h, two time constants at 5~29 d, and then three time constants at 35 d. Coating resistance of samples was $8.23 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ in sterile seawater and $5.14 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ in *Pseudomonas* sp. inoculated seawater for 36 h. Coating resistance was $5.61 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ in sterile seawater and 7.03×10^5 in *Pseudomonas* sp. inoculated seawater for 35 d of immersion. Reduction of coating resistance of samples immersed in *Pseudomonas* sp. inoculated seawater was obviously larger than that in sterile seawater at 36 h~35 d. From SEM results, after 30 days of immersion, the surface of samples in sterile seawater was smooth and intact, but a layer of biofilm composed by cells and metabolite formed on samples surface immersed in *Pseudomonas* sp. inoculated seawater, and a plenty of pits and powdering traces were also found. From the results of FTIR, the content of C—O in the ether group and N—H of samples immersed in seawater inoculated with *Pseudomonas* sp. were significantly lower than that of samples immersed in sterile seawater. Through the electrochemical results, *Pseudomonas* sp. can significantly reduce the corrosion resistance of coating, and result in the degradation of coating. Results of SEM and FTIR prove that *Pseudomonas* sp. can damage the C—O in the ether group and N—H of polyurethane molecular, and then cause the degradation of coating.

KEY WORDS: *Pseudomonas* sp.; polyurethane varnish coating; marine environment; degradation; biofilm

随着人类对海洋的开发利用规模日益增大,大量的金属及合金材料被广泛应用于船舶、码头等海洋设施上。而由于海水是天然的电解质溶液,其中包含各种微生物、溶解气体、有机物等,所以金属及合金在海洋中的腐蚀无法避免^[1]。迄今为止,海洋腐蚀仍是阻碍人类对海洋探索与开拓的重大难题之一。据统计,2014 年我国由于腐蚀所造成的经济损失达到了 21 278.2 亿元人民币,约占当年 GDP 总量的 3.4%^[2]。海洋腐蚀不仅会导致大量的财产损失,还可能引起人员死伤以及环境污染。2010 年在新墨西哥湾发生的井喷事件就是由于钻井平台海底阀门受到海水腐蚀而失效爆炸,造成 11 人死亡,约 400 万桶原油泄露入海,导致海洋及其周边生态环境遭受了无法挽回的破坏^[3]。

有机涂料常被涂布于金属和合金表面,以避免船舶及海洋设备等的腐蚀^[4]。海洋环境中存在着大量的微生物,而作为其中重要类群且分布最广泛的微生物之一——假单胞菌,能附着在金属表面,导致表面严重腐蚀^[5-9],同时还可以降解多种有机物^[10-11]。由于聚氨酯清漆涂层具有良好的力学性能及稳定的化学性质,因而被广泛应用于海洋防腐领域^[12]。然而在海洋环境中,微生物对聚氨酯清漆涂层分解的影响尚不清楚。本文通过电化学阻抗谱(EIS)、扫描电子显微

镜(SEM)以及傅里叶变换红外光谱(FTIR),比较了分别浸泡于无菌海水与假单胞菌海水中涂层样品的分解状况,以研究海洋环境中假单胞菌对聚氨酯清漆涂层分解的影响,并探究假单胞菌分解聚氨酯清漆涂层的机制。

1 实验方法

1.1 实验样品的制备

本实验所使用的金属基材均为 AISI 1045 钢,除 Fe 以外的主要化学成分(质量分数)为: Mn 0.596%, C 0.499%, S 0.028%, Si 0.230%, Cr 0.020%, Cu 0.014%, P 0.012%, Ni 0.006%, V 0.004%, W 0.003%, Al 0.003%, Mo 0.001%, Nb 0.001%, Ti 0.001%。本实验中,碳钢样品的规格为 $\phi 4 \text{ cm} \times 5 \text{ mm}$ 和 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 两种,前者用来制备 EIS 测试电极,后者用作其他测试。使用 80#—1200#砂纸将碳钢样品依次打磨光滑后,放入丙酮中脱脂,以蒸馏水冲洗,再用乙醇脱水,最后放置于室温环境下干燥,以备使用。将圆柱体碳钢的一端与铜导线焊接在一起,并用环氧树脂将该面与周边进行封装,另一洁净面作为涂料喷涂工作面。环氧树脂也同样用于封装长方形碳钢试样,只有一个洁净面被保留作为工作面。待试样封

装好后,在洁净工作面喷涂聚氨酯清漆。将喷涂好的样品在室温环境下放置干燥 7 d,以供浸泡及后续测试使用。

1.2 含假单胞菌海水溶液的制备

本实验中所使用的假单胞菌是从浸泡于南海自然海水中六个月的 AISI 1045 钢腐蚀产物中分离,经过纯化、鉴定后得到的。采用 E2216 广谱培养基培养假单胞菌,为避免杂菌污染,使用高压蒸汽灭菌锅在 121 °C 下对培养基灭菌处理 20 min,待其冷却至常温后,在超净工作台内将假单胞菌接种至培养基中,而后放入摇床中,将温度设置为 26 °C,恒温培养 2 d。将培养后的菌液按照体积比 1:100 的比例接种至无菌海水中,放入摇床后,将温度设置为 26 °C,恒温培养 1 d 后,得到含假单胞菌的海水溶液。每组准备 3 个平行试样,分别浸泡于无菌海水和假单胞菌海水中。每隔 15 d 对两种浸泡海水进行更换。

1.3 EIS 测试

使用美国 PAR2273 电化学工作站 (Princeton Applied Research PARSTAT 2273) 进行 EIS 测试,所用软件为 PowerSuite。测试系统为三电极测试系统,其正弦波扰动电压信号为 20 mV,频率为 $10^{-2} \sim$

10^5 Hz。在系统中,饱和 KCl 甘汞电极作为参比电极,Pt 电极作为辅助电极,测试涂层样品作为工作电极。分别对浸泡在无菌海水和含假单胞菌海水中不同时间的样品进行测试,并使用 ZSimpwin 软件进行数据拟合。

1.4 涂层表面形貌和分子结构分析

本实验使用 FEI XL30 SEM 分别观察未浸泡及在两种海水中浸泡 30 d 后的涂层表面形貌,通过对比浸泡前后涂层的形貌变化,分析假单胞菌对涂层分解及微观形貌的影响。为了进一步研究假单胞菌的降解作用对聚氨酯分子结构的影响,采用 Bruker IFS55 型傅里叶变换红外光谱仪测试未浸泡涂层以及分别浸泡于无菌海水和假单胞菌海水中 30 d 的涂层样品,测试前去除两种海水中浸泡样品表面的附着物,以保证测试结果的准确。测试范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

2 实验结果

2.1 EIS 数据分析

图 1 为浸泡于无菌海水及假单胞菌海水中不同时间的聚氨酯清漆涂层的 EIS 图,其中图 1a、b 分别为无菌海水和有菌海水中浸泡样品的 Nyquist 图。浸

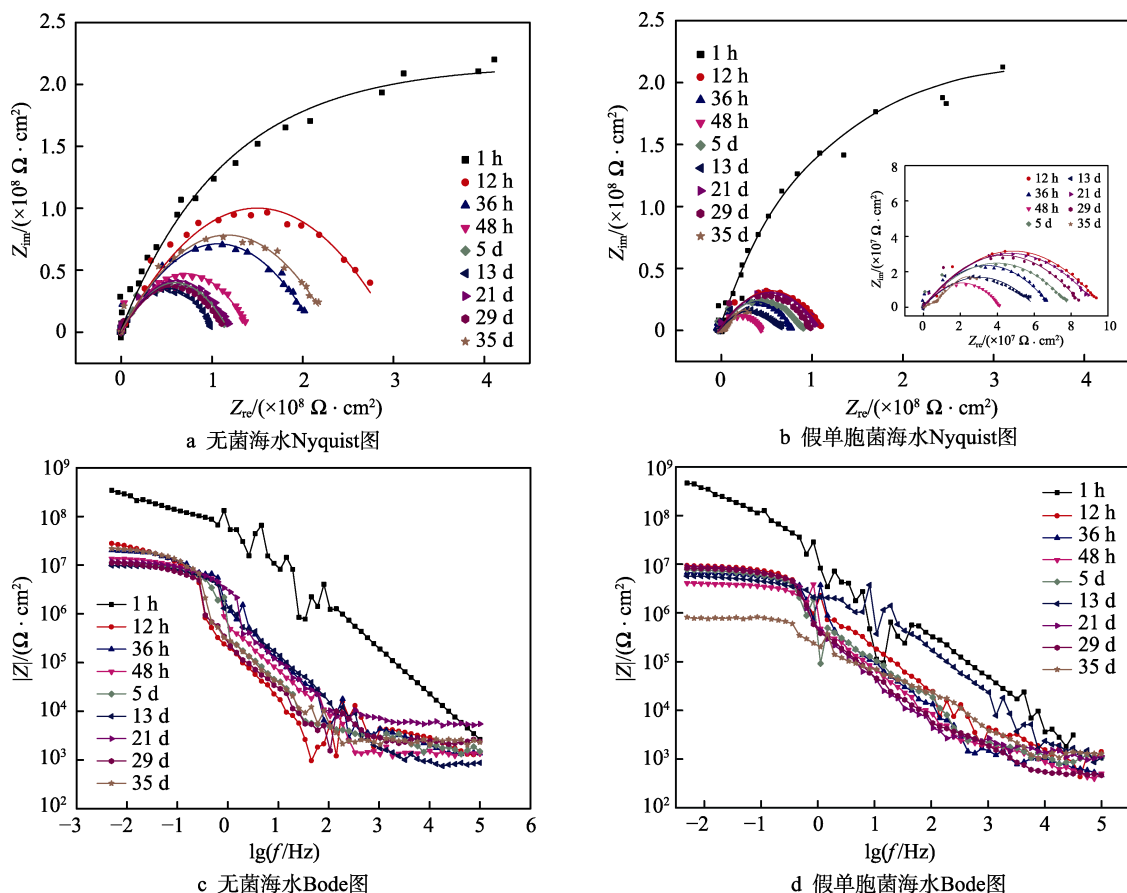


图 1 无菌海水与假单胞菌海水中浸泡不同时间的涂层样品电化学阻抗谱图

Fig.1 EIS plots of the coupons exposed in sterile seawater (a,c) and *Pseudomonas sp.* inoculated seawater (b,d) for different time

泡 1 h 时, 两者的容抗弧直径几乎相同, 且都大于其他时间的容抗弧直径, 此时涂层样品的阻抗值较大, 其对碳钢基体有良好的防护效果^[13]。在无菌海水及假单胞菌海水中浸泡的样品的 Nyquist 图数据展示了良好的一致性, 浸泡 1 h 时, 假单胞菌并不会影响聚氨酯清漆涂层 Nyquist 图中容抗弧直径的大小, 同时可以观察到无菌海水样品 Nyquist 图中的容抗弧直径在 1 h~13 d 时逐渐减小, 并在 13 d 时减小至最小值; 在 13~29 d 时, 容抗弧直径相差不大, 然而在 35 d 时, 容抗弧直径明显增加。相较于无菌海水, 假单胞菌海水中浸泡样品的 Nyquist 图的容抗弧直径于 1~48 h 时迅速减小, 且 48 h~5 d 时增加, 而后于 5~13 d 时减小, 在浸泡 21 d 时, 其容抗弧直径增加至略小于 12 h 时的容抗弧直径, 随后在 21~35 d 时直径减小。由图 1 可以看出, 在 1 h~35 d 时, 假单胞菌海水中样品的 Nyquist 图容抗弧直径的减小量明显大于无菌海水中的减少量。图 1c 为浸泡于无菌海水中样品的 Bode 图, 低频端的阻抗模量在 1 h~13 d 时减小并达到最小值, 在 13~29 d 时趋于稳定, 而在 35 d 时再次增加。

图 1d 为假单胞菌海水中浸泡不同时间样品的 Bode 图, 其低频端阻抗模量的变化趋势与相应 Nyquist 图中容抗弧直径变化的趋势相同, 其结果与 Nyquist 图相一致。

利用 Zsimpwin 软件分别对无菌海水及假单胞菌海水中浸泡样品的 EIS 结果进行拟合, 图 2 为拟合得到的等效电路, 其中 R_s 为电解质溶液电阻, R_{coat} 为涂层电阻, $R_{biofilm}$ 为生物膜电阻, R_{ct} 为传质电阻, Q_{coat} 为涂层常相位角元件, $Q_{biofilm}$ 为生物膜常相位角元件, Q_{dl} 为双电层常相位角元件。在无菌海水中浸泡的涂层样品, 1~48 h 时, 其等效电路 (图 2a) 由 R_s 、 Q_{coat} 与 R_{coat} 组成; 5~35 d 时, 除 R_s 、 Q_{coat} 和 R_{coat} 以外, 等效电路中出现 R_{ct} 和 Q_{dl} , 如图 2b 所示。在含假单胞菌海水中浸泡的涂层样品, 1~48 h 时, 其等效电路为图 2c, 其中只包含 R_s 、 Q_{coat} 和 R_{coat} ; 5~29 d 时, 样品表面附着了一层稳定的生物膜, 此时除 R_s 、 Q_{coat} 和 R_{coat} 以外, 等效电路出现 $R_{biofilm}$ 和 $Q_{biofilm}$, 如图 2d 所示。浸泡 35 d 时的等效电路 (图 2e) 与浸泡 5~29 d 时的等效电路 (图 2d) 相比, 增加了 Q_{dl} 和 R_{ct} 。

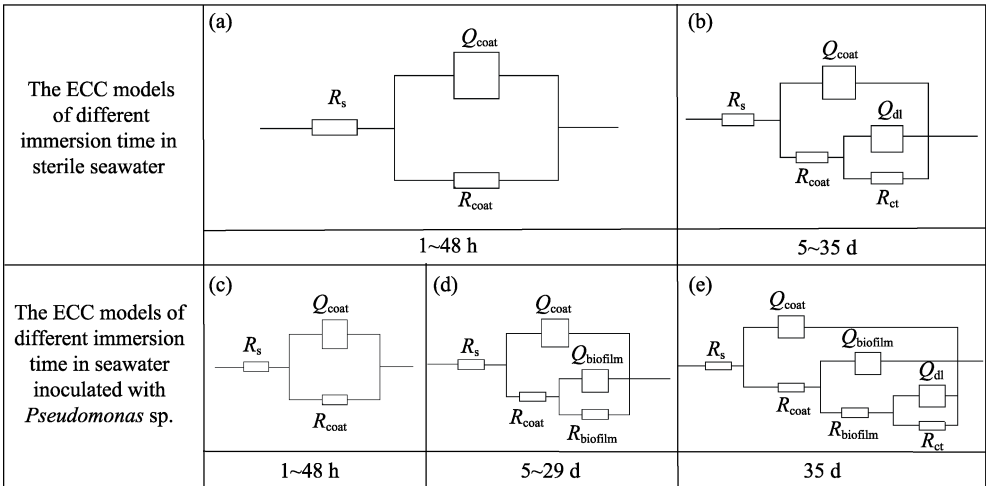


图 2 EIS 数据拟合等效电路
Fig.2 Equivalent electrical circuits used to fit the EIS data

涂层电阻值是判断涂层腐蚀抗性的重要参数之一, 其对应了涂层屏蔽电解质溶液的能力^[14]。通过等效电路拟合得出浸泡在无菌海水及假单胞菌海水中的聚氨酯清漆样品涂层电阻 (R_{coat}), 如图 3 所示。在 36 h 时, 无菌海水中浸泡样品的涂层电阻为 $8.23 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 而假单胞菌海水中样品的涂层电阻为 $5.14 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。随着浸泡时间的增加, 两种海水中浸泡的样品的涂层电阻均波动下降, 至 35 d 时, 无菌海水中样品的涂层电阻降为 $5.61 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 假单胞菌海水中样品的涂层电阻降至 $7.03 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。可以看出, 假单胞菌海水中样品的涂层电阻在 36 h~35 d 时的减小量明显大于无菌海水中的减小量。这一结果与 EIS 图的结果一致, 表明假单胞菌显著降低了聚氨酯清漆涂层的电阻。

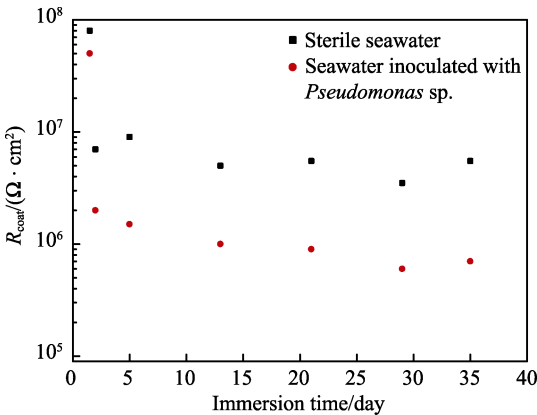


图 3 无菌海水与假单胞菌海水中涂层电阻(R_{coat})随时间的变化
Fig.3 Change of R_{coat} in sterile seawater and seawater inoculated with *Pseudomonas* sp. along with time

2.2 扫描电子显微镜分析

图 4a—c 分别是未浸泡聚氨酯清漆涂层、无菌海水中浸泡 30 d 和假单胞菌海水中浸泡 30 d 的 SEM 图。由图 4a 可知,未浸泡的聚氨酯清漆涂层样品表面光滑平整,几乎没有微孔与裂痕等。如图 4b 所示

无菌海水中浸泡 30 d 的涂层表面仍然光滑完整,没有明显的缺陷,与浸泡之前相比变化不大。如图 4c 所示,假单胞菌海水中浸泡 30 d 后,聚氨酯清漆涂层样品表面附着了大量的假单胞菌及其胞外分泌物组成的生物膜,并且出现大量细小的孔洞和粉化痕迹。

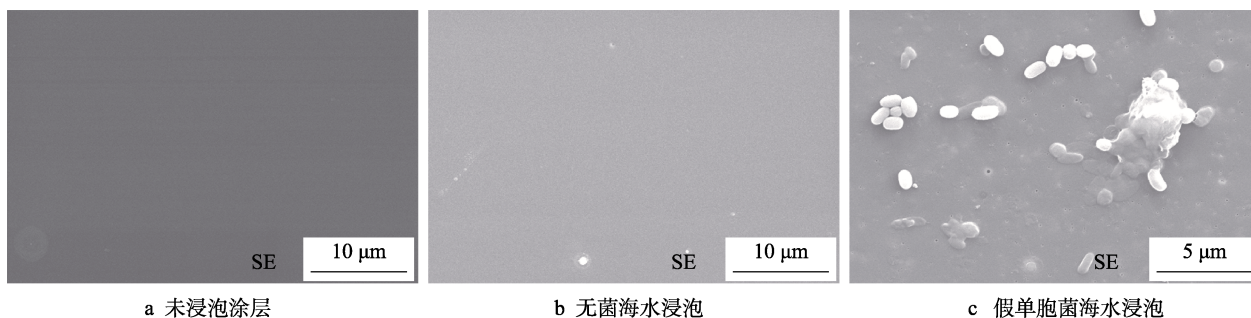


图 4 未浸泡涂层、无菌海水和假单胞菌海水中分别浸泡 30 d 的涂层表面形貌

Fig.4 Morphology of the coating surface before immersion (a), after 30 days of immersion in sterile seawater (b), and *Pseudomonas* sp. inoculated seawater (c)

2.3 红外光谱分析

如图 5 所示,在 $3450\sim 3465\text{ cm}^{-1}$ 处较强的吸收带可以归属于 N—H 键的伸缩振动^[15],其吸收峰强度因为浸泡环境不同而产生了很大的区别,无菌海水中浸泡 30 d 后的样品此处吸收峰强度最高,未浸泡样品的吸收峰强度次之,在假单胞菌海水中浸泡 30 d 的样品吸收峰强度最低。在无菌海水中浸泡样品的 N—H 吸收峰最高可能是由于自然海水经高温灭菌后,其中死亡细胞破裂释放含 N—H 键的有机分子,会通过氢键、 $\pi\text{-}\pi$ 键、微孔填充效应等作用附着在涂层表面,并与聚氨酯分子结合^[16],从而改变样品的表面结构,使得 N—H 键的含量增加。在 $1080\sim 1115\text{ cm}^{-1}$ 处属于醚基中的 C—O 伸缩振动,在假单胞菌海水内浸泡 30 d 后的涂层醚基中 C—O 吸收峰强度,相较于无菌海水中的吸收峰明显降低,而无菌海水中的 C—O 吸收峰

强度与未浸泡涂层的相差不大。这进一步说明了在含假单胞菌海水中浸泡 30 d 后,聚氨酯清漆涂层中的 N—H 和醚基中的 C—O 被破坏,证明假单胞菌造成了涂层分解。

3 讨论

EIS 常被用于评价有机涂层的防腐性能以及研究电极-电解质界面处的电化学反应^[17-18]。其中 Nyquist 图的容抗弧直径大小是判断涂层腐蚀抗性的重要特征之一^[19],而 Bode 图中低频端阻抗模量的大小也常被用于评价涂层的防护性能^[20-21]。从 EIS 图中可见,浸泡 1 h 后,无菌海水和含假单胞菌海水的容抗弧直径及低频端阻抗模量几乎相同,且阻抗模量均大于 $10^8\ \Omega\cdot\text{cm}^2$,表明此时涂层表现出良好的腐蚀抗性。而随着在两种海水中浸泡时间的增加,35 d 时样品 Nyquist 图的容抗弧直径相较于 1 h 时均减小,且浸泡于假单胞菌海水中涂层样品 Nyquist 图的容抗弧直径的减小量明显大于无菌海水中的减小量。在浸泡过程中,电解质溶液逐渐向有机涂层中渗透,这会导致涂层的腐蚀抗性降低,并使其 Nyquist 图中的容抗弧直径减小^[22-23]。无菌海水中样品的 Nyquist 图容抗弧直径在 35 d 时显著增大,可能是由于电解质溶液不断向涂层中渗透,电解质溶液到达界面后,在界面处产生了致密的钝化膜^[24,13],此时阻抗增大,与 35 d 时无菌海水中样品的 Bode 图低频端阻抗模量增大的结果相一致。

而假单胞菌海水中样品的 Nyquist 图容抗弧直径及 Bode 图低频端阻抗模量的波动,是由于悬浮在海水中的假单胞菌分解了涂层,使得电解质溶液更容易向涂层中渗透,使其阻抗值在 1~48 h 时迅速降低;

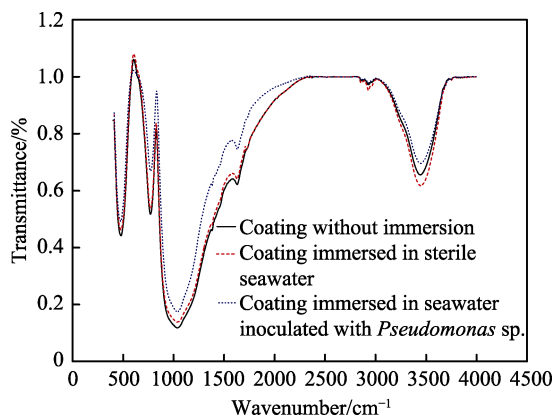


图 5 未浸泡的涂层样品、无菌海水与假单胞菌海水浸泡 30 d 的涂层样品的红外谱图

Fig.5 FTIR spectra of coating sample without immersion and after 30 d immersion in sterile seawater and seawater inoculated with *Pseudomonas* sp.

在 5 d 时, 涂层表面生成一层生物膜, 在一定程度上阻碍了电解质溶液向涂层中渗透, 从而使其 Nyquist 图容抗弧直径和 Bode 图低频端阻抗模量增加; 在 5~13 d 时, 其 Nyquist 图容抗弧直径和 Bode 图低频端阻抗模量降低, 这是由于海水中悬浮的假单胞菌以及生物膜中的细胞对涂层的分解作用所致; 在 13~21 d 时, 涂层表面的生物膜逐渐变得完整致密, 其阻塞了涂层表面的微孔和缺陷, 使得电解质溶液难以向涂层中渗透, 从而使其 Nyquist 图容抗弧直径及 Bode 图低频端阻抗再次增加。而随着浸泡时间进一步增加, 生物膜中的假单胞菌及其代谢产物逐渐增加, 使其对涂层造成更大的破坏, 从而使得假单胞菌海水中样品的 Nyquist 图容抗弧直径和 Bode 图低频端阻抗模量在 21~35 d 时减小, 并在 35 d 时, 其低频端阻抗模量降至 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下, 涂层透水失效。两种海水不同之处在于是否存在假单胞菌, 可以看出假单胞菌显著降低了聚氨酯清漆涂层的腐蚀抗性, 并分解了涂层。

由等效电路图可以看出, 无菌海水以及假单胞菌海水中, 样品的时间常数随时间而改变。在无菌海水中, 1~48 h 时只有 1 个时间常数, 而在 5~35 d 时增加为 2 个时间常数。在假单胞菌海水中, 1~48 h 时有 1 个时间常数; 5~29 d 时为 2 个时间常数, 表明此阶段涂层表面形成了生物膜; 而 35 d 时, 时间常数增加为 3 个, 说明生物膜的存在导致涂层分解^[25]。通过拟合计算得到的涂层电阻图可知, 浸泡 36 h 时, 无菌海水中样品的涂层电阻明显高于假单胞菌海水中样品的涂层电阻, 且浸泡于无菌海水与假单胞菌海水中样品的涂层电阻均随着时间的增加而逐渐波动减小, 至 35 d 时, 无菌海水中样品的涂层电阻降为 $5.61 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 假单胞菌海水中样品的涂层电阻降至 $7.03 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。36 h~35 d 期间, 假单胞菌海水中样品涂层电阻的减小量明显大于无菌海水中的减小量, 涂层电阻下降的原因是随着浸泡时间不断增加, 样品的孔隙率逐渐增大, 使得电解质溶液可以更容易地透过涂层微孔, 从而导致微观电通路在涂层中形成^[26]。这些结果都表明假单胞菌减小了涂层电阻, 降低了涂层的腐蚀抗性, 并导致涂层分解。

由 SEM 分析结果可以观察到, 浸泡于无菌海水中 30 d 后, 样品表面光滑完整, 在假单胞菌海水中浸泡的样品表面, 除了覆盖有细菌及其生物膜, 还有大量的微孔及粉化痕迹, 这证明假单胞菌分解了聚氨酯清漆涂层。由 FTIR 的结果表明, 在假单胞菌海水中浸泡 30 d 后, 涂层中 N—H 和 C—O 含量明显比无菌海水中浸泡的样品低, 表明假单胞菌破坏了聚氨酯清漆涂层中的 N—H 和 C—O 键。SEM 和 FTIR 的结果与电化学结果相吻合, 进一步证明了在海洋环境中, 假单胞菌造成了涂层腐蚀抗性的显著降低, 并破坏了聚氨酯清漆涂层的结构。

4 结论

假单胞菌能够极大地减小涂层样品 Nyquist 图的容抗弧直径和 Bode 图中低频端阻抗模量, 降低涂层电阻, 说明其降低了涂层的腐蚀抗性并造成涂层分解。随着浸泡时间的增加, 假单胞菌海水浸泡系统的模拟电路的时间常数由 1 个增加为 2 个, 而后在 35 d 时增加为 3 个, 说明假单胞菌生物膜的形成导致涂层分解。

在含假单胞菌海水中浸泡 30 d 后, 涂层表面附着了大量的细胞, 还出现了大量微孔和粉化痕迹, 证明假单胞菌造成了聚氨酯清漆涂层的分解。

假单胞菌通过破坏聚氨酯分子中的 N—H 键和醚基中的 C—O 键, 导致聚氨酯清漆涂层分解。

参考文献:

- [1] GU Ji-dong. Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: Recent research advances[J]. International biodeterioration & biodegradation, 2003, 52(2): 69-91.
- [2] 侯保荣, 路东柱. 我国腐蚀成本及其防控策略[J]. 中国科学院院刊, 2018, 33(6): 601-609.
HOU Bao-rong, LU Dong-zhu. Corrosion cost and preventive strategies in China[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2018, 33(6): 601-609.
- [3] 田丰, 白秀琴, 贺小燕, 等. 海洋环境下金属材料微生物腐蚀研究进展[J]. 表面技术, 2018, 47(8): 182-196.
TIAN Feng, BAI Xiu-qin, HE Xiao-yan, et al. Research progress on microbiological induced corrosion of metallic materials under ocean environment[J]. Surface technology, 2018, 47(8): 182-196.
- [4] ALDRED N, CLARE A S. The adhesive strategies of cyprids and development of barnacle-resistant marine coatings[J]. Biofouling, 2008, 24(5): 351-363.
- [5] LIU H, FU C, GU T, et al. Corrosion behavior of carbon steel in the presence of sulfate reducing bacteria and iron oxidizing bacteria cultured in oilfield produced water[J]. Corrosion science, 2015, 100: 484-495.
- [6] GUBNER R, BEECH I B. The effect of extracellular polymeric substances on the attachment of *Pseudomonas* NCIMB 2021 to AISI 304 and 316 stainless steel[J]. Biofouling, 2000, 15: 25-36.
- [7] GUAN F, ZHAI X, DUAN J, et al. Influence of sulfate-reducing bacteria on the corrosion behavior of 5052 aluminum alloy[J]. Surface and coatings technology, 2017, 316: 171-179.
- [8] 许萍, 任恒阳, 汪长征, 等. 金属表面混合微生物腐蚀及分析方法研究进展[J]. 表面技术, 2019, 48(1): 216-224.
XU Ping, REN Heng-yang, WANG Chang-zheng, et al. Research progress on mixture microbial corrosion and

- analytical method on metal surfaces[J]. Surface technology, 2019, 48(1): 216-224.
- [9] ZHANG Z, HOU Z, YANG C, et al. Degradation of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in petroleum by a newly isolated *Pseudomonas aeruginosa* DQ8[J]. Bioresource technology, 2011, 102(5): 4111-4116.
- [10] ALLSOP P J, CHISTI Y, MOO-YOUNG M, et al. Dynamics of phenol degradation by *Pseudomonas putida*[J]. Biotechnology and bioengineering, 1993, 41(5): 572-580.
- [11] NANDA S, SAHU S, ABRAHAM J. Studies on the biodegradation of natural and synthetic polyethylene by *Pseudomonas* spp[J]. Journal of applied sciences and environmental management, 2010, 14(2): 57-60.
- [12] TONG Y, BOHM S, SONG M. The capability of graphene on improving the electrical conductivity and anti-corrosion properties of polyurethane coatings[J]. Applied surface science, 2017, 424: 72-81.
- [13] 张海凤, 高延敏, 曹霞, 等. 改性纳米氧化锌对丙烯酸聚氨酯涂层防腐性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2010, 29(2): 54-58.
ZHANG Hai-feng, GAO Yan-min, CAO Xia, et al. Effect of modified nano-ZnO on corrosion resistance of acrylic polyurethane coating[J]. Electroplating & finishing, 2010, 29(2): 54-58.
- [14] ZHANG Y, SHAO Y, ZHANG T, et al. The effect of epoxy coating containing emeraldine base and hydrofluoric acid doped polyaniline on the corrosion protection of AZ91D magnesium alloy[J]. Corrosion science, 2011, 53(11): 3747-3755.
- [15] WANG J C, YANG S L, LI G, et al. Synthesis of a new-type carbonific and its application in intumescent flame-retardant(IFR)/polyurethane coatings[J]. Journal of fire sciences, 2003, 21(4): 245-266.
- [16] LIU J L, ZONG E M, FU H Y, et al. Adsorption of aromatic compounds on porous covalent triazine-based framework[J]. Journal of colloid and interface science, 2012, 372: 99-107.
- [17] 刘惊, 胡吉明, 张鉴清, 等. 基于高频电化学阻抗谱测试的涂层防护性能评价方法[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2010, 22(4): 325-328.
LIU Liang, HU Ji-ming, ZHANG Jian-qing, et al. Evaluation of protectiveness of organic coating by means of high-frequency EIS measurement[J]. Corrosion science and protection technology, 2010, 22(4): 325-328.
- [18] FENG T T, WU J Y, CHAI K, et al. Effect of *Pseudomonas* sp. on the degradation of aluminum/epoxy coating in seawater[J]. Journal of molecular liquids, 2018, 263: 248-254.
- [19] 王新华, 王祖全, 陈迎春, 等. 交流杂散电流对 X70 管线钢 3PE 防腐层下腐蚀及剥离行为的影响[J]. 表面技术, 2018, 47(11): 142-150.
WANG Xin-hua, WANG Zu-quan, CHEN Ying-chun, et al. Effect of AC stray current on corrosion and stripping behavior of X70 pipeline steel under 3PE coating[J]. Surface technology, 2018, 47(11): 142-150.
- [20] 王娟, 刘桐, 赵海超, 等. 反应型乳化剂及其水性环氧涂料的制备和耐蚀性能[J]. 表面技术, 2018, 47(12): 214-222.
WANG Juan, LIU Tong, ZHAO Hai-chao, et al. Preparation and corrosion resistance of ionic reactive emulsifier and Its waterborne epoxy resin[J]. Surface technology, 2018, 47(12): 214-222.
- [21] 陈科锋, 方云辉, 周开河, 等. 石墨烯导电防腐涂料的制备和性能评价研究[J]. 表面技术, 2018, 47(12): 246-254.
CHEN Ke-feng, FANG Yun-hui, ZHOU Kai-he, et al. Preparation and performance evaluation of graphene based conductive anti-corrosive coatings[J]. Surface technology, 2018, 47(12): 246-254.
- [22] HUTTUNEN-SAARIVIRTA E, YUDIN V E, MYAGKOVA L A, et al. Corrosion protection of galvanized steel by polyimide coatings: EIS and SEM investigations[J]. Progress in organic coatings, 2011, 72(3): 269-278.
- [23] LIANG J, SRINIVASAN P B, BLAWERT C, et al. Comparison of electrochemical corrosion behaviour of MgO and ZrO₂ coatings on AM50 magnesium alloy formed by plasma electrolytic oxidation[J]. Corrosion science, 2009, 51(10): 2483-2492.
- [24] 张永兴, 陈守刚, 李航, 等. 氮化硅掺杂环氧树脂复合涂层的制备及耐腐蚀性能研究[J]. 表面技术, 2018, 47(1): 100-108.
ZHANG Yong-xing, CHEN Shou-gang, LI Hang, et al. Preparation of silicon nitride doped epoxy-based composite coatings and their corrosion resistance[J]. Surface technology, 2018, 47(1): 100-108.
- [25] WANG G, CHAI K, WU J Y, et al. Effect of *Pseudomonas putida* on the degradation of epoxy resin varnish coating in seawater[J]. International biodeterioration & biodegradation, 2016, 115: 156-163.
- [26] 杨立红, 刘福春, 韩恩厚. 纳米氧化锌改性聚氨酯复合涂层的防腐性能[J]. 材料研究学报, 2006, 20(4): 354-360.
YANG Li-hong, LIU Fu-chun, HAN En-hou. Anti-corrosion performance studies of the nano-ZnO polyurethane coatings[J]. Chinese journal of materials research, 2006, 20(4): 354-360.