

引用格式: 刘福鑫, 杜娟. ZSM-5 和 rGO 改性熔结环氧树脂及其性能[J]. 航空材料学报, 2025, 45(1): 111-119.
LIU Fuxin, DU Juan. Nanomaterial modified fusion bonded epoxy resin and its properties[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2025, 45(1): 111-119.

ZSM-5 和 rGO 改性熔结环氧树脂及其性能

刘福鑫, 杜娟*

(中国民航大学 中欧航空工程师学院, 天津 300300)

摘要: 纳米材料可大幅度提高环氧树脂的力学性能、抗腐蚀性能等, 利用纳米材料改性环氧树脂是目前涂料领域的一个重要研究方向。利用纳米材料 ZSM-5 分子筛、还原氧化石墨烯(rGO)和两者相互作用(ZSM-5-rGO)对熔结环氧树脂(FBE)进行改性, 并研究其对显微硬度、结合力和抗腐蚀性能的影响。结果表明: ZSM-5 改性熔结环氧树脂后的显微硬度值有所提高, 提升比例为 44%; rGO 改性熔结环氧树脂后的显微硬度值有所提高, 提升比例为 25.7%, 其防腐性能有所提高, 阻抗值从 $6421 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 提高到 $75371 \Omega \cdot \text{cm}^2$; ZSM-5-rGO 改性熔结环氧树脂后的抗腐蚀性能好并且提高了近两倍的与铝合金基体的结合力, 其中当 ZSM-5 与 rGO 配比为 2:1 时, 其对熔结环氧树脂的综合改性效果最佳, 硬度为 38.84HV, 与铝合金基体的结合力为 67.5 N。

关键词: 熔结环氧树脂; 还原氧化石墨烯; 分子筛; 抗腐蚀性能; 结合力

doi: 10.11868/j.issn.1005-5053.2023.000224

中图分类号: V258; TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2025)01-0111-09

Nanomaterial modified fusion bonded epoxy resin and its properties

LIU Fuxin, DU Juan*

(Sino-European Institute of Aviation Engineering, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China)

Abstract: Nanomaterials can greatly improve the mechanical properties and corrosion resistance of epoxy resin, and the use of nanomaterials to modify epoxy resin is an important research direction in the field of coatings. Fusible bonded epoxy resin (FBE) was modified by ZSM-5 molecular sieve, reduced graphene oxide (rGO) and their interaction (ZSM-5-rGO). The effects of FBE on microhardness, adhesion and corrosion resistance were studied. The results show that the microhardness of ZSM-5 modified fused epoxy resin is increased by 44%. The microhardness value of rGO modified fused epoxy resin is increased by 25.7%, and its corrosion resistance is improved from $6421 \Omega \cdot \text{cm}^2$ to $75371 \Omega \cdot \text{cm}^2$. ZSM-5-rGO modified fused bonded epoxy resin has good corrosion resistance and improves the binding force with aluminum alloy matrix by nearly two times. When the ratio of ZSM-5 to rGO is 2:1, the comprehensive modification effect of ZSM-5 on fusion bonded epoxy resin is the best, the microhardness is 38.84, and the binding force with aluminum alloy matrix is 67.5 N.

Key words: fusion bonded epoxy resin; reduced graphene oxide; molecular sieve; anti-corrosion property; adhesion

熔结环氧树脂(FBE)由于具有强度高、耐化学性能好、耐热性强、耐腐蚀性强、电气绝缘性好等优点被广泛用于汽车制造、航空航天、建筑工业和化工工业等领域^[1-2]。纳米材料由于具有优良的物理、化学和机械性能, 高比表面积和特殊的表面特性, 可用于改性环氧树脂, 提高其力学性能、防腐性能等^[3-4]。因此, 利用纳米材料改性环氧树脂是目

前涂料领域的一个重要研究方向, 具有十分重要的研究价值。

纳米材料改性环氧树脂主要体现在力学性能、抗腐蚀性能和耐磨性能等方面。Fernández-Alvarez等^[5]使用 SiO_2 纳米颗粒作为粉末基环氧涂料的改性材料, 结果表明添加 SiO_2 纳米颗粒的环氧树脂的耐磨性能较纯环氧树脂涂层提升

33%。Xu等^[6]利用碳纳米管(CNTs)改性碳纤维/环氧树脂交织复合材料层压板,改性后的复合材料层压板的弯曲强度和层间剪切强度较纯环氧树脂层压板分别提高了16.04%和21.51%。Madhup等^[7]利用氧化镍(NiO)纳米颗粒改性双酚A型环氧树脂,研究在盐雾实验下低碳钢基体上氧化镍环氧纳米复合材料(NiO-ENC)的防腐性能,结果表明,NiO含量为0.5%和1%(质量分数)的环氧纳米复合材料的锈蚀蔓延距离与纯ENC相比,减少了25%。

有研究表明rGO应用在环氧树脂中可以提高环氧涂层的力学性能和抗腐蚀性^[8-10]。Haddadi等^[11]研究单宁酸还原氧化石墨烯(TArGO)改性环氧树脂涂层的结果表明,环氧涂层中的rGO纳米平台在盐水溶液中的主动防腐性能较纯环氧涂层提高了约71.5%。Irfan等^[12]研究使用豆油环氧树脂和癸二酸作为改性剂(一种绿色生物基前体)和还原氧化石墨烯纳米填料合成水性大豆环氧树脂及其纳米复合涂料配方,纳米复合环氧涂层表现出优异的防腐性能,相较于纯基体,纳米复合环氧涂层保护性能提高了4个数量级。同样,Kumar等^[13]以还原氧化石墨烯(rGO)和聚苯胺(PANI)/壳聚糖(CS)为基体,开发出一种新型的环氧防腐复合涂层,腐蚀实验结果表明,即使在NaCl溶液中暴露45天后,三元环氧树脂复合材料在最低频率下的阻抗值仍保持不变,为 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$,这证实了其在钢基体上具有更高的防腐性能。此外,Li等^[14]在环氧涂层中加入合成介孔聚多巴胺纳米颗粒(MPDA)与rGO相结合的纳米复合载体,在盐水中浸泡60天后,环氧涂层的低频阻抗值仍保持在 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上。

也有很多学者研究ZSM-5对环氧树脂的性能影响。由于纳米材料ZSM-5分子筛独特的之字形的孔径结构特点,可以延缓腐蚀性介质进入,增强材料的抗腐蚀性。Hu等^[15]将经预处理的ZSM-5粉末通过水解缩合反应和含氢硅油接枝反应获得(HCSO-m-SiO₂@ZSM-5)纳米复合材料,并引入到环氧涂层(EPR)中,随着纳米复合材料含量的增加,其腐蚀电流从 $9.0791 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 降至 $2.4433 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$,ZSM-5等小颗粒在涂层表面堆积,增加了材料的疏水性,同时涂层的抗腐蚀性得到提高。Wang等^[16]将ZSM-5与氧化石墨烯通过硅烷偶联剂杂化为ZSM-5-NH-GO,将其引入到环氧涂层中,盐雾实验结果表明,添加0.7%(质量分数)的ZSM-5-NH-GO环氧涂层显示出优异的防腐性能,

没有起泡或其他腐蚀现象,与纯环氧树脂相比,其防腐性能得到了显著提高。

本工作主要进行两种纳米材料rGO和ZSM-5对熔结环氧树脂性能改性的研究,评价改性对环氧树脂性能的影响并揭示改性机理。

1 实验

1.1 实验材料

基体为2A12铝合金(表1)。实验所用化学试剂:四丙基氢氧化铵(25%水溶液,质量分数),郑州艾克姆化工有限公司;正硅酸乙酯(分析纯),北京百灵威科技有限公司;氧化石墨烯分散液5 mg/mL,天津渤化化学试剂有限公司;抗坏血酸(分析纯),江苏先丰纳米材料科技有限公司;熔结环氧树脂(分析纯),河北欧特涂料有限公司。

表1 2A12铝合金化学成分(质量分数/%)
Table 1 Chemical composition of 2A12 aluminum alloy(mass fraction/%)

Fe	Si	Mn	Ni	Cu	Ti	Zn	Mg	Al
0.5	0.5	0.9	0.1	4.9	0.15	0.3	1.8	Bal.

1.2 实验方法

1.2.1 ZSM-5粉末的制备

以四丙基氢氧化铵为模板剂,以偏铝酸钠为铝源,以硅酸乙酯为硅源,首先将四丙基氢氧化铵和正硅酸乙酯在常温下搅拌12 h,而后加入偏铝酸钠和水。将上述混合物加入高温反应釜中,在120℃水热反应12 h。结束后进行离心、干燥,得到ZSM-5分子筛晶种。在550℃对所得到的ZSM-5分子筛进行6 h煅烧,以除去模板得到ZSM-5粉末。

1.2.2 rGO的制备

将抗坏血酸加入5 mg/mL的氧化石墨烯(GO)分散液中,制成氧化石墨烯分散体。将GO分散体加入高温反应釜中,水热反应3 h。反应结束后以4500 r/min转速进行离心,使用大量去离子水洗涤并在干燥箱中100℃干燥2 h,并将生成物研磨,获得rGO。

1.2.3 不同配比ZSM-5-rGO粉末的制备

将质量比为1:1(0.5 g:0.5 g)、1:2(0.5 g:1 g)、2:1(1 g:0.5 g)的ZSM-5粉末和氧化石墨烯分散液加入高温反应釜中,加入抗坏血酸,水热反应3 h。反应结束后以4500 r/min的转速进行离心,使用大量去离子水洗涤并于100℃干燥2 h,并将生成物研磨,获得质量比为1:1、1:2、2:1的ZSM-5-

rGO 粉末。

1.2.4 不同类型复合涂层的制备

(1) 纯 FBE 涂层样品 (S1) 的制备: 将 10 g FBE 粉末采用三脚架涂覆方式涂覆到铝合金基体表面, 然后置于恒温加热炉中固化, 固化温度为 200 °C, 固化时间为 120 min。

(2) ZSM-5-FBE 涂层样品 (S2) 的制备: 将 0.1 g ZSM-5 粉末和 10 g FBE 粉末以 320 r/min 的转速球磨 10 min, 形成 ZSM-5-FBE 混合粉末。将 ZSM-5-FBE 混合粉末采用三脚架涂覆方式涂覆到铝合金基体表面, 然后置于恒温加热炉中固化, 固化温度为 200 °C, 固化时间为 120 min。

(3) rGO-FBE 涂层样品 (S3) 的制备: 将 0.1 g

rGO 粉末和 10 g FBE 粉末以 320 r/min 的转速球磨 10 min, 形成 rGO-FBE 混合粉末。将 rGO-FBE 混合粉末采用三脚架涂覆方式涂覆到铝合金基体表面, 然后置于恒温加热炉中固化, 固化温度为 200 °C, 固化时间为 120 min。

(4) ZSM-5 与 rGO 不同配比 (1:1、1:2、2:1) 复合涂层 (S4、S5、S6) 的制备: 将 0.1 g 不同质量配比 (1:1、1:2、2:1) 的 ZSM-5-rGO 粉末和 10 g FBE 粉末以 320 r/min 的转速球磨 10 min, 形成 ZSM-5-FBE 混合粉末。将 ZSM-5-FBE 混合粉末采用三脚架涂覆方式涂覆到铝合金基体表面, 然后置于恒温加热炉中固化, 固化温度为 200 °C, 固化时间为 120 min, 制备流程如图 1 所示。

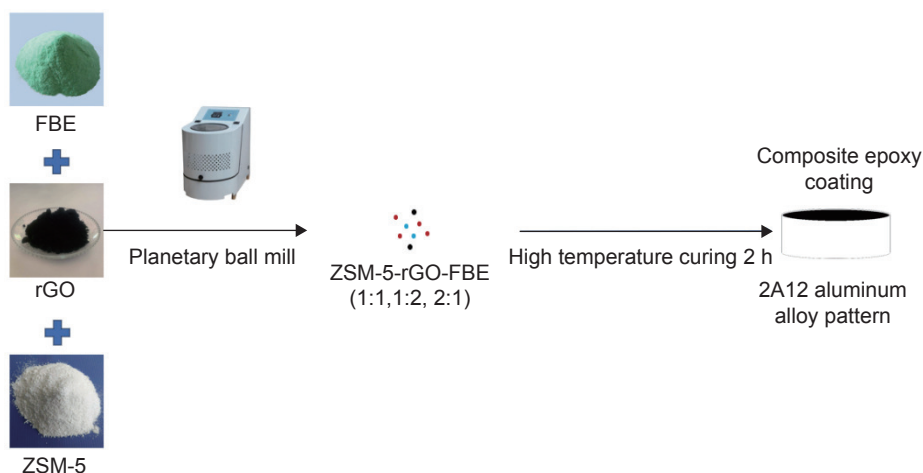


图 1 S4、S5、S6 的制备流程

Fig. 1 Preparation process of S4, S5 and S6

1.3 表征方法

1.3.1 扫描电子显微镜 (SEM)

利用 HITACHI S-3400N 扫描电子显微镜对 ZSM-5 粉末、rGO 粉末和不同质量配比 (1:1、1:2、2:1) 的 ZSM-5-rGO 粉末进行表面形貌观测。

1.3.2 X 射线衍射分析仪 (XRD)

利用 Miniflex 600 射线衍射仪对 ZSM-5、rGO、ZSM-5-rGO 进行 XRD 分析。衍射角范围 5°~50°, 扫描速度为 1 (°)/min。

1.3.3 傅里叶红外光谱仪 (FTIR)

使用 Nicolet iS50 傅里叶红外光谱仪对 ZSM-5、rGO、ZSM-5-rGO 进行 FTIR 分析, 波数范围为 4000~400 cm⁻¹。

1.3.4 显微硬度分析

使用 PMT-X7B 显微硬度仪进行显微硬度测试。将菱形金刚石压头压入环氧复合涂层表面并

加载 10 s, 加载方式为以 2A12 铝合金样品表面边缘为原点, 沿直径方向 0.05 cm 处为第一个点, 之后继续沿直径方向进行 9 次间隔为 0.1 cm 的加载, 并测量这 10 个点的显微硬度值 (HV), 取平均值即得到该样品的平均显微硬度值。

1.3.5 电化学阻抗谱 (EIS) 分析

使用 PARSTAT2273 电化学工作站对样品行电化学阻抗谱 (EIS) 测试, 测试前需对样品进行开路电位测试, 当电位稳定后再进行 EIS 测试, 将其中的奈奎斯特图 (Nyquist) 采用 Zview 软件进行曲线拟合, 获得涂层电阻 (R_c)、电荷转移电阻 (R_{ct}) 和极化电阻 (R_p)。以铝合金基体为工作电极, Ag/AgCl 为参比电极, Pb 为对电极, 交流激励信号幅值设置为 10 mV, 频率范围为 100 kHz~10 mHz。

1.3.6 结合力分析

采用德国 BRUKER 微米划痕仪对纯 FBE 涂

层、ZSM-5-FBE、rGO-FBE 和不同质量配比(1:1、1:2、2:1)的 ZSM-5-rGO-FBE 环氧复合涂层进行划痕法结合力测试,将压头以 1 N/s 的线性载荷压入环氧复合涂层表面并加载 200 s,得到结合力数值。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

通过 SEM 对 ZSM-5、rGO、ZSM-5 与 rGO 配比为 1:1、1:2 和 2:1 时的 ZSM-5-rGO 5 种粉末和 S1、S2、S3、S4、S5、S6 这 6 种涂层进行表面形貌观察,结果如图 2 所示。由图 2(a)可知,ZSM-5 分子筛晶体呈现饱满的六棱柱状,为 ZSM-5 分子筛的典型形状,晶粒较小,尺寸均匀,整齐排列。由图 2(b)

可知,rGO 呈现出明显的层状结构,具有较多孔隙,有层叠现象。由图 2(c)可知,ZSM-5 与 rGO 质量比 1:1 时,ZSM-5-rGO 呈现出明显的层状结构,具有较多孔隙,有层叠现象,且表面具有明显的六棱柱颗粒,为 ZSM-5 柱状体颗粒,ZSM-5 柱状体颗粒有部分聚集现象。可能是 ZSM-5 颗粒附着在 rGO 层状结构中,由于 ZSM-5 颗粒的多孔径特点,形成孔层结构。由图 2(d)可知,ZSM-5 与 rGO 质量比 1:2 时,其形貌仍呈现明显的层状结构,层状结构表面具有明显的颗粒,且大小不均一。由图 2(e)可知,当 ZSM-5 与 rGO 质量比 2:1 时,颗粒状物质明显多于层状物,这也与两种物质添加的比例相一致。由图 2(f)可知,S1 上存在较多坑洞;由图 2(g)可知,S2 表面缺陷明显减少;由图 2(h)可知,S3 表面

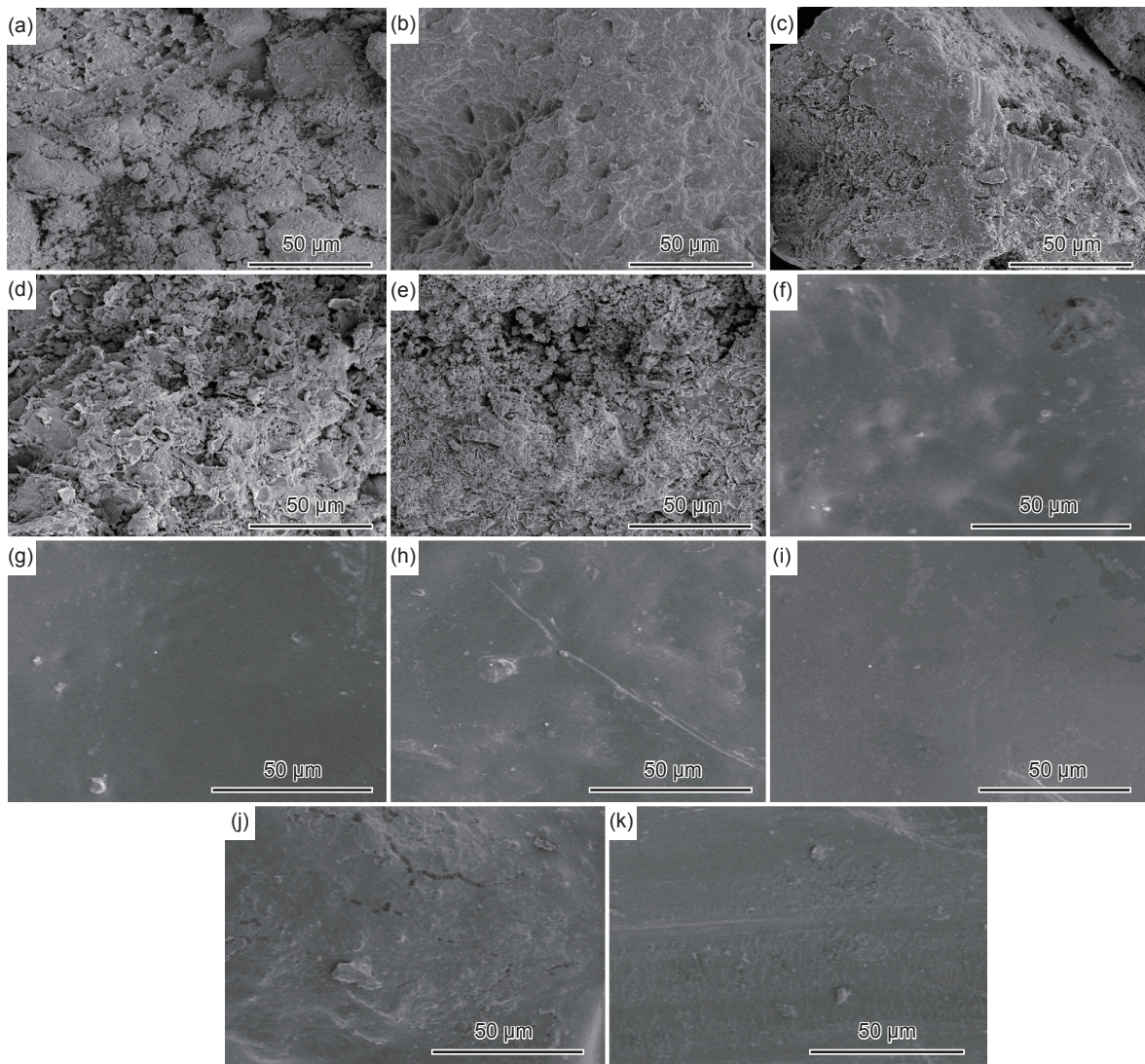


图 2 11 种样品的 SEM 图 (a)ZSM-5; (b)rGO; (c)ZSM-5 与 rGO 质量比 1:1; (d)ZSM-5 与 rGO 质量比 1:2; (e)ZSM-5 与 rGO 质量比 2:1; (f)S1; (g)S2; (h)S3; (i)S4; (j)S5; (k)S6

Fig. 2 SEM images of 11 powders (a)ZSM-5; (b)rGO; (c)mass ratio of ZSM-5 to rGO is 1:1; (d)mass ratio of ZSM-5 to rGO is 1:2; (e)mass ratio of ZSM-5 to rGO is 2:1; (f)S1; (g)S2; (h)S3; (i)S4; (j)S5; (k)S6

存在一些坑洞;由图 2(i)可知, S4 表面几乎看不到缺陷;由图 2(j)可知, S5 表面存在明显的裂纹和缝隙;由图 2(k)可知, S6 表面存在一些裂纹和坑洞。

2.2 XRD 分析

对 ZSM-5、rGO 和 ZSM-5 与 rGO 配比为 1:1、1:2 和 2:1 的 ZSM-5-rGO 这 5 种粉末进行 XRD 测试,结果如图 3 所示。由图 3 可知, ZSM-5 粉末在 7.9° 、 8.85° 、 23.2° 、 24° 、 24.42° 、 45.54° 处具有衍射峰,分别归属于 (011)、(020)、(051)、(511)、(313) 晶面衍射,符合标准 ZSM-5 衍射图谱,证明 ZSM-5 晶体制备完成^[17]。rGO 粉末在 23.3° 、 25.42° 、 43.11° 处具有衍射峰,衍射峰的半峰宽较宽,不具备有晶体性质。3 种不同配比的 ZSM-5 与 rGO 粉末在衍射角 8.17° 、 9.17° 、 23.43° 、 42.99° 位置处均具有衍射峰,并且在 25.09° 处均出现与 rGO 相似的衍射峰,因此推测 ZSM-5 与 rGO 结合后,具有晶体结构,可能生成新的物相。

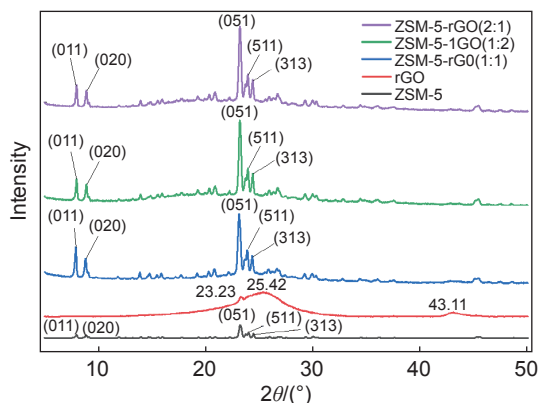


图 3 5 种粉末的 XRD 图
Fig. 3 XRD patterns of five powders

2.3 FTIR 分析

对 ZSM-5、rGO 和 ZSM-5 与 rGO 配比为 1:1、1:2 和 2:1 的 ZSM-5-rGO 这 5 种粉末进行 FTIR 测试,结果如图 4 所示。由图 4 可知, ZSM-5 在 3500 cm^{-1} 处有一个宽带,对应于羟基—OH 的拉伸震动。同时在 1224 (外部不对称拉伸)、 1095 (内部不对称拉伸)、 798 、 550 cm^{-1} 和 455 cm^{-1} 处观察到吸收带,这些峰是 ZSM-5 的特征。这些结果表明 ZSM-5 分子筛制备成功。rGO 在 2800 cm^{-1} 和 2900 cm^{-1} 处分别有 2 个较近的峰,归因于氧化石墨烯中的不对称和对称亚甲基 ($-\text{CH}_2$)。此外,在 1080 cm^{-1} 处还观察到一个峰,表明存在 C—O—C 的拉伸。这些基团的存在代表 rGO 制备成功。ZSM-5 与 rGO 质量比为 1:1 的图谱较 ZSM-5 新增了 1700 cm^{-1} 处的峰,该衍射峰归因于羧基

C=O 的伸缩。这说明 ZSM-5 与 rGO 之间是通过 C=O 连接; ZSM-5 与 rGO 质量比为 1:2 时,与质量比为 1:1 情况下的官能团无明显变化,没有新的官能团形成; ZSM-5 与 rGO 质量比为 2:1 情况下较质量比为 1:1 在 1800 cm^{-1} 和 1850 cm^{-1} 处新增 2 个峰,这 2 个峰代表了羧基 C=O 的震动,表明 ZSM-5 与 rGO 之间为化学结合,且随着 ZSM-5 增多,生成的 C=O 也增多。

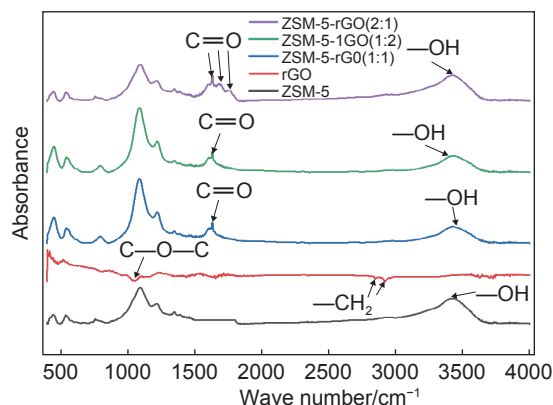


图 4 5 种粉末的 FTIR 图
Fig. 4 FTIR diagrams of five powders

2.4 显微硬度分析

将纯 FBE、ZSM-5、rGO、ZSM-5 与 rGO 配比为 1:1、1:2 和 2:1 时的 6 种粉末改性熔结环氧树脂后的样品分别涂敷于铝合金基体上,进行显微硬度分析,结果如图 5 所示。由图 5 可知, S1 的显微硬度变化较为平缓,不会发生急剧的变化,较为稳定; S2 的显微硬度沿着试件直径从外向内移动变化较大,靠近铝合金试件中间,其显微硬度低于铝合金试件两侧的显微硬度,变化较为明显; S3 的显微硬度变化在中后段较为平缓,在靠近铝合金试件边缘处,其显微硬度呈线性变化,先逐渐增加后趋于平稳; S4 的显微硬度变化也较为明显,在靠近铝合金试件边缘,其显微硬度具有与 S3 相同的线性增加,之后在铝合金试件中间位置变化较大,整体的显微硬度沿试件直径从外向内移动变化明显。这 6 种样品的平均显微硬度结果如表 2 所示。由表 2 可知, S1 的显微硬度平均值最低,其他 5 种样品 (S2、S3、S4、S5、S6) 的显微硬度平均值均高于 S1,分别提升了 44%、25.7%、25.1%、43.6% 和 93.6%。其 S6 显微硬度平均值最高,原因可能为 ZSM-5 晶粒很小^[18],平均粒径在 $80\sim 150\text{ nm}$,呈规则六棱柱状,填充了 FBE 样品本身具有的一些裂纹和缺陷,增强了结构的致密化和化学稳定性,从而增加了样品的硬度; S2、S3、S4 和 S5 硬度也在一

定程度上增大,但与 S1 相比,其显微硬度值的提升差别不明显,原因可能与 rGO 相对尺度较大有关^[19],平均横向尺寸在 87 nm 到 199 nm 之间,此时存在的 ZSM-5 无法完全填充 FBE 本身和 rGO 附近存在的裂纹和缺陷,增强的效果没有含更多 ZSM-5 的样品效果好。因此, S6 的显微硬度提升最明显。

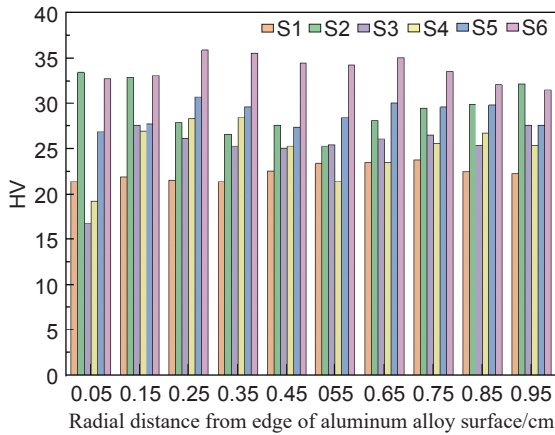


图 5 6 种样品的显微硬度柱状图
Fig. 5 Microhardness histograms of six samples

表 2 6 种样品的平均显微硬度值(HV)
Table 2 Average microhardness values of six samples(HV)

S1	S2	S3	S4	S5	S6
20.06	28.89	25.21	25.09	28.81	38.84

2.5 防腐性能分析

将 S1~S6 试样进行电化学阻抗谱测试,获得 Nyquist 曲线,结果如图 6 所示。将 Nyquist 曲线进行等效电路拟合,结果如图 7 所示。表 3 为等效电路拟合后的参数(涂层电阻(R_c)、电荷转移电阻

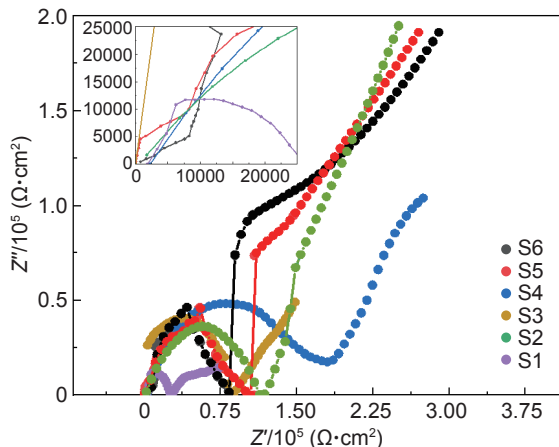


图 6 6 种样品的 Nyquist 图
Fig. 6 Nyquist plots of six samples

(R_{ct})和极化电阻(R_p))列表。由图 6 和表 3 可知, S1 的涂层电阻值最小,抗腐蚀效果差; S2 和 S3 的涂层电阻均比 S1 大,说明纳米材料 ZSM-5 和 rGO 都增强了 FBE 的抗腐蚀性能; S4 涂层电阻最大,说明质量比 1:1 的 ZSM-5-rGO 对 FBE 环氧涂层抗腐蚀性能的提升最明显,更不容易被腐蚀,抗腐蚀效果好,这可能与 ZSM-5 和 rGO 结合后形成的孔-层协同结构^[16]有关,这种复杂的孔径结构,为腐蚀性介质和水分子提供了更长的 Z 字形路径,同时 rGO 具有屏障效应,对电解质等腐蚀物质的转移有阻拦作用。根据 SEM 结果可知, S4 相较于 S5 拥有更少的裂纹缝隙和腐蚀坑洞。因此, ZSM-5 与 rGO 质量比 1:1 时其抗腐蚀性能最佳,效果最差的为 1:2。

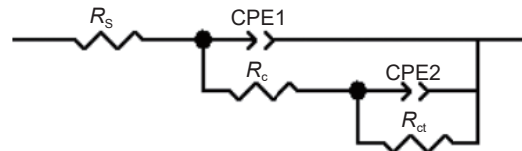


图 7 等效电路图
Fig. 7 Equivalent circuit diagram

表 3 6 种样品的等效电路拟合参数
Table 3 Equivalent circuit fitting parameters of six samples

Sample	$R_c/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
S1	6.42×10^3	1.24×10^5	9.23×10^4
S2	1.35×10^5	1.61×10^7	8.36×10^5
S3	7.54×10^3	1.28×10^6	2.74×10^5
S4	1.74×10^5	1.83×10^8	3.76×10^5
S5	7.65×10^4	1.64×10^7	2.48×10^5
S6	1.13×10^5	1.56×10^8	3.16×10^6

2.6 结合力分析

将纯 FBE 与 5 种粉末(ZSM-5、rGO、不同配比的 ZSM-5-rGO)改性熔结环氧树脂的样品分别涂敷于铝合金基体上,进行结合力测试,结果如表 4 所示。由表 4 可知,这 6 种样品的结合力大小关系为: S6>S5>S4>S2>S3>S1。通过比较可知,与纯 FBE 相比,改性后的熔结环氧树脂的结合力均有所提高,其中 S5 和 S6 的结合力分别提高了 180% 和 132%, S2 和 S4 的结合力分别提高了 84% 和 46%,而 S3 只提高了 5%。由此可知, ZSM-5 对于 FBE 的结合力提升最显著,原因可能为 ZSM-5 晶粒很小,其平均粒径在 80~150 nm,呈规则六棱柱状,填充了 FBE 涂层本身的一些裂纹和缺陷,增强

表 4 S1~6S 样品的结合力(N)
Table 4 Binding forces of S1-S6 samples(N)

S1	S2	S3	S4 (1:1)	S5 (1:2)	S6 (2:1)
24.04	44.3	25.3	35.2	55.8	67.5

了结构的致密化和稳定性,而且在 ZSM-5 的作用下, rGO 的增多也同样显著增强了 FBE 的结合力。通过 SEM 结果可知, S5 样品表面缺陷较

多, S6 样品表面形貌缺陷较少。因此,当 ZSM-5 与 rGO 质量比为 2:1 时环氧涂层的结合力提升最佳。

2.7 ZSM-5 和 rGO 对熔结环氧树脂的改性机理

图 8(a)为 ZSM-5 对熔结环氧树脂的改性机理示意图。由图 2(f)、(g)可知, S2 与 S1 样品相比, S2 样品表面缺陷较少, S1 样品表面缺陷较多,

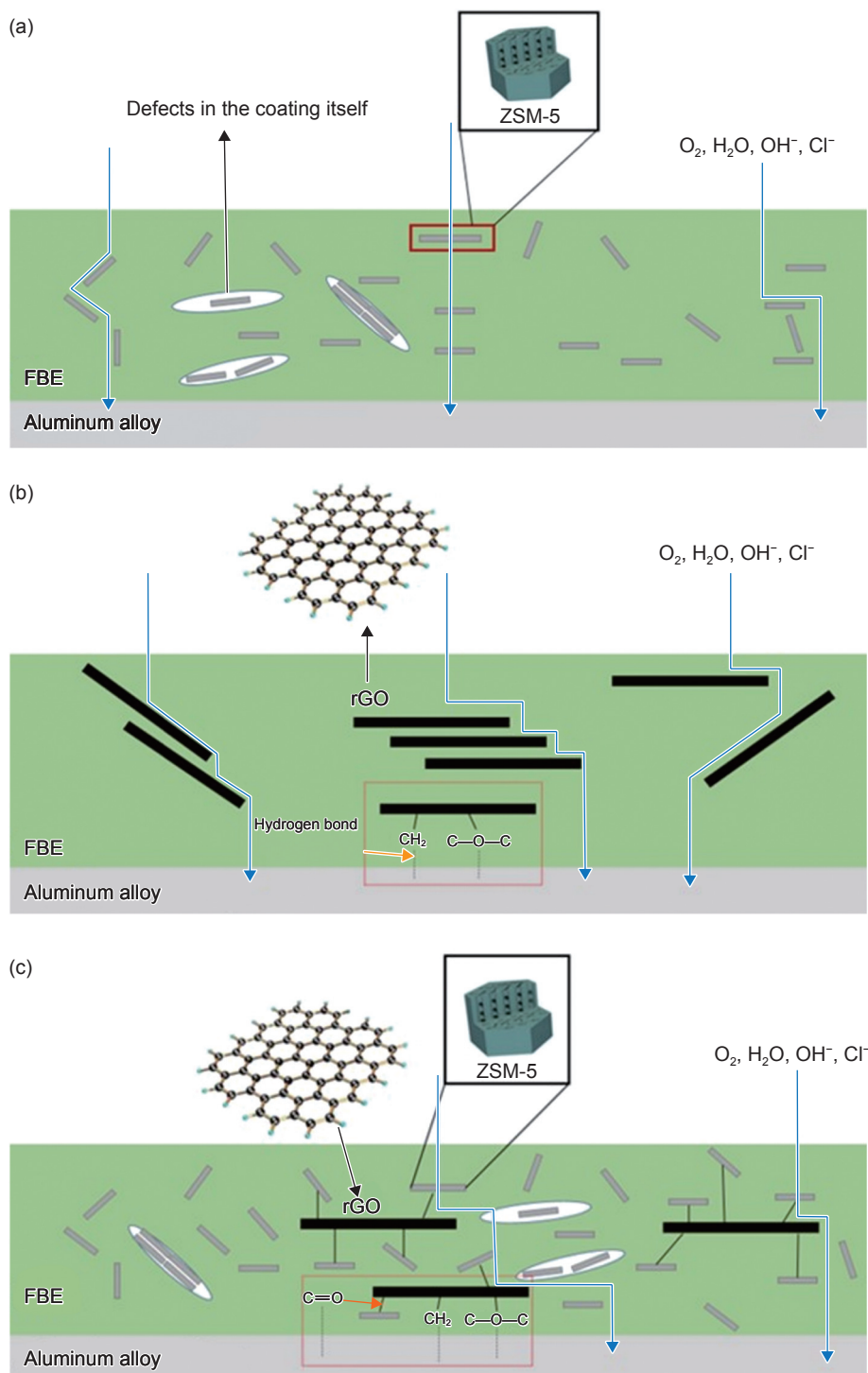


图 8 ZSM-5、rGO 和 ZSM-5-rGO 对熔结环氧树脂的改性机理 (a)ZSM-5; (b)rGO; (c)ZSM-5-rGO

Fig. 8 Modification mechanism of fused epoxy resin by ZSM-5, rGO and ZSM-5-rGO (a)ZSM-5; (b)rGO; (c)ZSM-5-rGO

ZSM-5 改性 FBE 后,样品的表面缺陷减少了,表明 ZSM-5 分子(本身具有复杂的孔径结构)填充了 FBE 原有的缺陷,增加了涂层的致密性,从而提高了涂层的综合性能如防腐性能、结合力和显微硬度,这与之前的性能分析相一致。从防腐性能来看,S2 与 S1 相比,其涂层电阻和电荷转移阻抗均提高了 2 个数量级(由表 3 可知);从力学性能来看,S2 与铝合金基体的结合力最大,为 44.3 N,显微硬度值也最大,为 28.89HV。

图 8(b)为 rGO 对熔结环氧树脂的改性机理示意图。由图 2(f)、(h)可知,S3 与 S1 样品相比,S3 样品表面缺陷较少,S1 样品表面缺陷较多,rGO 改性 FBE 后,样品的表面缺陷减少,表明 rGO 分子(本身是规则的层状结构,且 rGO 的微观尺度要远大于腐蚀性介质和水分子的微观尺度^[19])增加了腐蚀介质扩散路径的曲折度,可作为其进入涂层的屏障,从而提高了涂层的防腐性能和结合力。rGO 中存在的含氧官能团($-\text{CH}_2$ 、 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$),让环氧树脂和铝合金表面形成了氢键^[20],在范德瓦耳斯力的作用下,增强了环氧树脂与铝合金基体的结合力。同时,这与 FTIR 分析结果一致。

图 8(c)为 ZSM-5-rGO 对熔结环氧树脂的改性机理示意图。由图 2(f)、(i)可知,S4 与 S1 样品相比,S4 样品表面缺陷较少,S1 样品表面缺陷较多,FBE 经 ZSM-5 和 rGO 改性后,样品的表面缺陷减少,表明 ZSM-5(本身具有复杂的孔径结构)和 rGO 分子(本身是规则的层状结构,且 rGO 的微观尺度要远大于腐蚀性介质和水分子的微观尺度^[19])相结合,既增加了涂层的致密性,又增加了腐蚀介质扩散路径的曲折度,从而大大提高了涂层的防腐性能和力学性能。从防腐性能来看,S4 与 S1 相比,S4 样品的涂层电阻和电荷转移阻抗分别提高了 2 个数量级和 3 个数量级(由表 3 可知);从力学性能来看,S4 与 S1 相比,S4 具有较高的结合力和显微硬度。

3 结论

(1) ZSM-5 呈现饱满的六棱柱状,晶粒较小;rGO 呈现明显的层状结构,具有较多孔隙,有层叠现象;ZSM-5-rGO 呈现明显的层状结构,具有较多孔隙,有层叠现象,且表面具有明显的颗粒。研究表明,成功制备了 5 种粉末。ZSM-5 与 rGO 的结合不会改变 ZSM-5 的晶体结构,且 ZSM-5 和 rGO 的结合是通过 $\text{C}=\text{O}$ 连接的。

(2) S6 的硬度为 38.84HV,当 ZSM-5 和 rGO 配比为 2:1 时,对环氧树脂显微硬度的提升最大;S4 的 R_c 是 $1.74 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$,加入 ZSM-5-rGO 后能够显著提升 FBE 环氧涂层的抗腐蚀性能;S6 的结合力为 67.5 N,ZSM-5-rGO 能够显著增强 FBE 环氧涂层的结合力。因此,当 ZSM-5 与 rGO 配比为 2:1 时,其对熔结环氧树脂的综合改性效果最佳。

(3) 由于 ZSM-5 分子本身具有复杂的孔径结构,FBE 经 ZSM-5 改性后,填充了 FBE 原有的缺陷,增加了涂层的致密性,从而提高了涂层的防腐性能、结合力和显微硬度;由于 rGO 分子本身是规则的层状结构,且 rGO 的微观尺度要远大于腐蚀性介质和水分子的微观尺度,FBE 经 rGO 改性后,增加了腐蚀介质扩散路径的曲折度,因此可作为其进入涂层的屏障,从而提高了涂层的防腐性能和结合力;FBE 经 ZSM-5 和 rGO 改性后,结合了两者的结构特性,既增加了涂层的致密性,又增加了腐蚀介质扩散路径的曲折度,从而大大提高了涂层的综合性能。

参考文献:

- [1] BARLETTA M, LUSVARGHI L, MANTINI F P, et al. Epoxy-based thermosetting powder coatings: surface appearance, scratch adhesion and wear resistance[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2007, 201: 7479-7504.
- [2] MEHDI J, MAHMOUD P. A comparative study of mechanical properties and corrosion behavior of fusion-bonded epoxy and liquid epoxy coatings and their service life in drill pipe applications[J]. *Materials Research Express*, 2021, 8(2): 025506.
- [3] WANG J X, YANG H, MENG Z, et al. Epoxy coating with excellent anticorrosion and pH-responsive performances based on DEAEMA modified mesoporous silica nanomaterials[J]. *Colloids and Surfaces*, 2021, 63(4): 127951.
- [4] CHEN Q, LIU L, ZHANG A L, et al. An iron phenylphosphinate@graphene oxide nanohybrid enabled flame-retardant, mechanically reinforced, and thermally conductive epoxy nanocomposites *Chem*[J]. *Engineering*, 2023, 454: 140424.
- [5] FERNÁNDEZ-ÁLVAREZ M, VELASCO F, BAUTISTA A, et al. Epoxy powder coatings hot mixed with nanoparticles to improve their abrasive wear[J]. *Wear*, 2020, 448: 203211.
- [6] XU H, TONG X, ZHANG Y Y, et al. Mechanical and electrical properties of laminated composites containing continuous carbon nanotube film interleaves[J]. *Compos-*

- ites Science and Technology, 2016, 127: 113-118.
- [7] MADHUP M K, SHAH N K, WADHWANI P M. Investigation of surface morphology, anti-corrosive and abrasion resistance properties of nickel oxide epoxy nanocomposite (NiO-ENC) coating on mild steel substrate[J]. Progress in Organic Coating, 2015, 80: 1-10.
- [8] OYA Y, INUYAMA K, OKABE T, et al. Analysis of structure characteristics in laminated graphene oxide nanocomposites using molecular dynamics simulation[J]. Advanced Composite Materials, 2018, 27(8): 1-12.
- [9] ZHAO C, ZHAO Y F, PEI X Y, et al. Probing mechanical properties of graphene oxide/epoxy composites based on nano indentation technique[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2022, 41(21/22): 882-890.
- [10] 王牧, 曾夏茂, 苗霞, 等. 三维石墨烯-吡咯气凝胶/环氧树脂复合材料的制备及其性能[J]. 材料工程, 2022, 50(1): 117-124.
- WANG M, ZENG X M, MIAO X, et al. Preparation and property of epoxy composites reinforced by three-dimensional graphene-pyrrole aerogel[J]. Journal of Materials Engineering, 2022, 50(1): 117-124.
- [11] HADDADI S A, NAJMI P, KESHMIRI N, et al. Cerium-doped tannic acid-reduced graphene oxide nanoplateform/epoxy nanocomposite coatings with enhanced mechanical and Bi-functional corrosion protection properties[J]. Composites, 2022, 239: 109969.
- [12] IRFAN M, IQBAL S, AHMAD S, et al. Waterborne reduced graphene oxide dispersed sebacic acid modified soy epoxy nanocomposite: a green and sustainable approach for high performance mechanically robust anti-corrosive coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 170: 106984.
- [13] KUMAR A M, JOSE J, HUSSEIN M A, et al. Novel polyaniline/chitosan/reduced graphene oxide ternary nanocomposites: feasible reinforcement in epoxy coatings on mild steel for corrosion protection[J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 163: 106678.
- [14] LI C, LIU C B, WU H, et al. Interfacial assembled mesoporous polydopamine nanoparticles reduced graphene oxide for high performance of waterborne epoxy-based anticorrosive coatings[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 606: 1572-1585.
- [15] HU Z W, WANG L, ZHAO Z B et al. Preparation and study of hydrophobic silica@ZSM-5 nanocomposites for multi-functional coating[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2022, 344: 112217.
- [16] WANG N, GAO H, ZHANG J et al. Effect of graphene oxide/ZSM-5 hybrid on corrosion resistance of waterborne epoxy coating[J]. Coatings, 2018, 8(5): 179.
- [17] TAO Y S, KANO H, KANEKO K, et al. ZSM-5 monolith of uniform mesoporous channels[J]. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125(20): 6044-6045.
- [18] BENSAFI B, CHOUAT N, DJAFRIVF. The universal zeolite ZSM-5: structure and synthesis strategies a review[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2023, 496: 215397.
- [19] PAPARI D, ASHISH B D, SAIKAT R. Morphological et al. Mechanical and dielectric properties of paraffin wax incorporated with polyaniline (PANI) and reduced graphene oxide (RGO) nanocomposites[J]. Diamond and Related Materials, 2023, 139: 110361.
- [20] WEI H Y, XIA J, ZHOU W L, et al. Adhesion and cohesion of epoxy-based industrial composite coatings[J]. Composites Part B, 2020, 193: 108035.

收稿日期: 2023-12-12; 录用日期: 2024-04-04

基金项目: 中央高校基本科研业务费项目中国民航大学专项(3122023047)

通讯作者: 杜娟(1982—), 女, 博士, 讲师, 研究方向为航空材料腐蚀与防腐领域, 联系地址: 天津市中国民航大学中欧航空工程师学院(300300), E-mail: dujuan247@163.com

(本文责编: 王俊丽)