

改性石墨烯在电泳涂料中的应用

胡浩东, 陈豪杰, 郭 辉

(浩力森化学科技(江苏)有限公司, 江苏 南通 226010)

摘要: 采用 Hummers 法制备氧化石墨烯(GO), 并通过对苯二胺对其进行功能化改性, 得到功能化氧化石墨烯(FGO)。通过 XRD、拉曼光谱对结构和形貌进行表征, 采用极化曲线与交流阻抗测试评估其防腐性能, 并对原漆稳定性、槽液及涂膜性能进行验证。结果表明, 经过改性后的石墨烯能很好地分散在阴极电泳涂料中, 原漆及槽液稳定性及指标参数没有异常, 并能显著提高电泳漆膜的力学性能及耐腐蚀性能, 耐水性由 400 h 提升至 600 h, 耐盐雾性由 1 000 h 提升至 1 500 h; PV1210 循环腐蚀也有明显提升, 其他物理机械性能, 如耐冲击、附着力、杯突方面保持稳定, 发挥了“一材多能”的关键作用。

关键词: 电泳涂料; 改性石墨烯; 耐腐蚀性; 力学性能

中图分类号: TQ637 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-9548(2026)02-0007-04

Application of Modified Graphene in Electrophoretic Coatings

HU Hao-dong, CHEN Hao-jie, GUO Hui

(Haolisen Chemical Technology (Jiangsu) Co., Ltd., Nantong 226010, Jiangsu, China)

Abstract: Graphene oxide (GO) was prepared using Hummers method and subsequently functionalized with p-phenylenediamine to obtain functionalized graphene oxide (FGO). The structure and morphology of the material were characterized by XRD and Raman spectroscopy. The corrosion resistance performance was evaluated through polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) tests. Validation of the bath solution and coating film properties demonstrated that the modified graphene could be effectively dispersed in cathodic electrophoretic coatings, significantly enhancing both the mechanical properties and corrosion resistance of the electrophoretic coating film. The water resistance duration increased from 400 hours to 600 hours, while the salt spray resistance improved from 1 000 hours to 1 500 hours. Additionally, the cyclic PV1210 corrosion test showed notable enhancement, highlighting the critical role of modified graphene as a versatile "multi-functional material."

Key words: electrophoretic coating; modified graphene; corrosion resistance; mechanical properties

0 引言

从 20 世纪 60 年代开始, 英国布内曼公司与利兰公司共同研制成功了阳极电泳涂料, 并在福特建成了世界上第一条完整的电泳涂装线。70 年代以来, 阴极电泳涂料因其在泳透力和防腐性方面的优势, 取代了

阳极电泳涂料。阴极电泳涂料具有自动化程度高、VOC 含量低、环境污染小、涂料利用率高、安全性高等优点, 广泛应用于汽车、汽车零部件、家电、五金、建筑等行业, 取得了满意的效果。阴极电泳涂料涂装已成为先进成熟的汽车车身底板自动涂装工艺, 至今没有更先进的涂装方法所取代^[1-3]。

普通石墨烯虽然理论性能出色, 但直接用于阴极电泳涂料会遇到两大难题: 一是片层间强大的范德华力使其极易团聚, 难以分散, 反而可能在涂层中形成缺

收稿日期: 2025-07-14

作用简介: 胡浩东(1989—), 男, 本科, 工程师, 主要从事水性工业防腐涂料的研究应用工作。E-mail: 993522172@qq.com。

陷;二是其化学惰性表面与树脂基体相容性差,影响整体性能。因此,石墨烯在涂料中的良好分散是关键,需要通过改性来提升其分散性和与树脂的相容性。随着工业化的不断发展,对于漆膜的防腐性要求越来越高,故需要引入新的技术来提高漆膜防腐性。石墨烯,即单原子层石墨,是目前材料学领域最热门的新型材料,在强度、柔韧性、导电、导热、光学等方面都具有非常优异的特点,被称为“新材料之王”,科学家甚至预言石墨烯将“完全改变 21 世纪”,极有可能引发席卷全球的颠覆性新技术新产业革命^[4]。

石墨烯防腐的主要原理是利用片状填充物叠在树脂上,形成类似迷宫的结构,使水、氧、氯离子等腐蚀相关的成分更难、更慢地进入涂层内部,从而起到防腐的效果。一方面,石墨烯的尺寸远小于一般的片状填料,因此稳定的六元环结构提供了致密的物理屏蔽作用;另一方面,良好的热稳定性和化学稳定性,可以大幅提高涂料的防腐性能。石墨烯在涂料中的应用,一般有溶胶凝胶法、共混法复合改性和原位聚合法。

本文开创性地采用氧化石墨烯改性的方式,将石墨烯通过 Hummers 法,生产氧化石墨烯(GO),然后和对苯二胺进行反应,生成可良好分散的改性石墨烯(FGO),最后和环氧树脂共混,成功制备石墨烯改性环氧阴极电泳涂料。该方法工艺简单、环保、分散均匀、树脂体系相容性好,具有极致的长效防腐性能、电化学保护性能和显著增强的力学性能,经过改性的氧化石墨烯在电泳涂料中发挥了“一材多能”的关键作用。

极致的长效防腐性能: 改性氧化石墨烯在漆膜中平行于基材排列,形成一层致密、曲折的物理屏障,有效延长水、氧气、Cl⁻等腐蚀介质的扩散路径,极大地延缓了它们到达金属基材的时间。电化学保护性能:改性氧化石墨烯的片层结构能有效阻隔电子传输,抑制阴极电泳涂层中金属基体的阳极金属溶解和阴极析氢反应,从电化学根源上减缓腐蚀。

显著的力学性能: 改性氧化石墨烯具有极高的比强度和模量,其均匀分散的片层能与树脂形成强烈的界面相互作用(共价键、氢键等),起到类似“钢筋”的增强作用,显著提高漆膜的耐磨及抗石击性能。

卓越的分散稳定性与工艺相容性: 改性后的氧化石墨烯与电泳漆环氧树脂具有极好的化学相容性,能长期稳定地分散在电泳漆槽液中,不发生沉降和团聚,保证了生产的连续性和漆膜质量的稳定性。不影响电泳特性:恰当的改性确保了石墨烯颗粒能与树脂一起在电场作用下定向迁移并共沉积到工件上,不会破坏电泳本身的操作窗口(如电压、时间、pH)和泳透力。在电泳涂料中加入改性石墨烯后,对槽液循环稳定性未

产生负面影响,同时漆膜的 RCA 耐磨性、抗石击、硬度、耐水、耐盐雾等性能明显提升,耐盐雾由原来 NSS 1 000 h 提升至 1 500 h,该改性方案适合在环氧阴极电泳涂料中使用,提升环氧阴极电泳涂料的综合性能。

1 试验部分

1.1 试验原料

环氧树脂 NPEL-128(南亚树脂),双酚 A(长春化工),甲基异丁基酮(国药),N-甲基乙醇胺(索尔维),酮亚胺(空气化学),N,N-二甲基苄胺(正兴新材料),冰醋酸(国药),石墨烯(常州第六元素),高锰酸钾、硝酸钠、浓 H₂SO₄、对苯二胺(国药),封闭型多异氰酸酯固化剂、HLS 黑浆(自制)。

1.2 合成工艺

1.2.1 改性石墨烯分散剂的合成

采用 Hummers 法制备氧化石墨烯(GO),将石墨烯与硝酸钠置于反应器中,缓慢加入浓硫酸,搅拌均匀后冰水浴冷却,分批加入高锰酸钾,控制温度低于 0 ℃ 反应 2 h,再升温至 105 ℃ 继续反应 2 h。冷却后离心去除清液,经去离子水、盐酸和无水乙醇多次洗涤,干燥研磨得 GO 粉末。将 GO 粉末分散于去离子水中,80 ℃ 下滴加对苯二胺反应至完全溶解,得到 FGO 分散液。

1.2.2 制备例乳液合成

在装有温度计、搅拌器和回流冷凝管的四口烧瓶中,依次按官能团物质的量比加入 NPEL-128 环氧树脂、双酚 A,再加入甲基异丁基酮;加料完毕后,开动搅拌并将反应体系升温至 120 ℃ 后保温,待原料完全溶解且混合均匀后,加入占 0.15% 的 N,N-二甲基苄胺,加完后将温度升至 150 ℃,并在此温度下继续反应 1 h,当反应体系环氧当量达到理论值时,停止加热;当体系温度降至 90 ℃ 以下时,将 N-甲基乙醇胺和酮亚胺加入反应体系中,再次升温至 120 ℃,在此温度下继续反应 2 h;反应结束后将反应体系降温至 70 ℃,加入甲基异丁基酮,得到最终固含量为 85% 的改性环氧树脂。

在装有搅拌器的四烧瓶中加入配方量的改性环氧树脂和封闭型多异氰酸酯交联剂,搅拌 30 min 以上至反应体系混合均匀,加入冰醋酸中和 30 min 以上使树脂离子化,然后加入 FGO 分散液,最后分 4 步依次加入各步所需去离子水,乳化 50 min 后过滤,即得固含量为 35% 的石墨烯改性环氧阴极电泳涂料乳液。

1.2.3 对比例乳液合成

在装有搅拌器的四烧瓶中加入配方量的上述 85% 的改性环氧树脂和封闭型多异氰酸酯交联剂,搅拌 30 min 以上至反应体系混合均匀,加入冰醋酸中和

30 min 以上使树脂离子化,最后分 4 步依次加入各步所需去离子水,乳化 50 min 后过滤,即得固含量为 35% 的环氧阴极电泳涂料乳液。

1.3 电泳涂料的配制与测试

对制备例和对比例乳液进行贮存稳定性测试,通过 50 °C 热贮 1 个月,每周观察 1 次乳液状态。经过 1 个月的稳定性跟踪,两种乳液均无沉淀、分层现象,说明制备例和对比例乳液原漆贮存稳定性没有异常。

将合成的制备例改性乳液和对比例常规乳液与 HLS 黑浆、纯水按规定比例混合,配制成固体含量 14%~16% 的电泳槽液,经过常温循环熟化 24 h 后,在电泳电压 150 V、槽液温度 30~32 °C、电泳时间 120~180 s 的条件下制备样板(冷轧板做底材,采用磷化前处理,控制膜厚在 20~25 μm)。最后将试样放进 180 °C 烘箱,烘烤 20 min,进行相关性测试。

相关槽液的配比如表 1 所列。

表 1 槽液配比

项目	制备例	对比例
乳液/kg	改性环氧乳液 6	常规电泳乳液 6
色浆/kg	HLS 黑浆 1	HLS 黑浆 1
去离子水/kg	10	10
熟化	相关涂料配制完成后在机械搅拌下低速搅拌 24 h 后开始测试	

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

氧化石墨烯(GO)、功能化氧化石墨烯(FGO)以及 FGO/EP 的 XRD(X 射线衍射峰)表征如图 1 所示。由图可以看出 GO 有明显的 001 晶面衍射峰 $\theta=12.1^\circ$, FGO 晶体衍射峰明显向左偏移,根据布拉格方程 $2d\sin\theta=n\lambda$ 可知,衍射峰越小,层间距越大,说明分散得越好,特别是与环氧树脂复配后,晶面峰减弱,说明与环氧树脂的相容性较好,没有出现明显的分相。

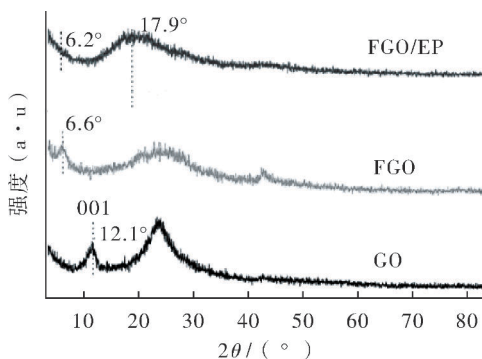


图 1 XRD 表征

2.2 拉曼光谱表征

拉曼光谱是表征碳结构的最有效方法之一。碳材料有 2 个典型的峰(D 峰和 G 峰),通过 2 个峰的强比大小表示碳层的空间距离和结构缺陷。如图 2 所示,GO 的 IG/ID 比石墨明显大,说明出现了分层现象。FGO 的两者峰强进一步变大,且在 2 764 cm^{-1} 和 1 178 cm^{-1} 处有 N-H 和 C-N 峰,说明对苯二胺成功接到氧化石墨烯上。

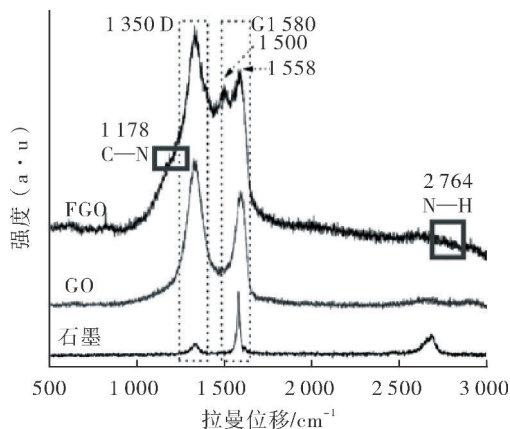


图 2 拉曼光谱表征

2.3 极化曲线分析

进行涂层腐蚀试验,Tafel 曲线如图 3 所示。可以看出,涂料保护效率随着腐蚀电位的正向移动、腐蚀电流密度负向移动,腐蚀速度下降。由此可见,FGO/EP 涂料保护效率明显最高,其次是 GO/EP。说明功能化氧化石墨烯在防腐蚀中起到重要作用。

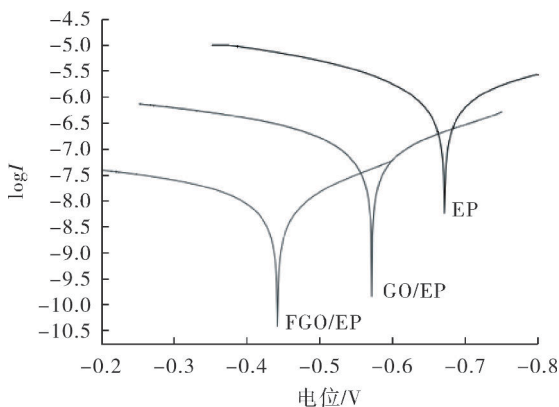


图 3 Tafel 曲线

2.4 交流阻抗

EP、GO/EP、FGO/EP 交流阻抗如图 4 所示。FGO/EP 出现高频弧意味着有效阻碍腐蚀介质,高频阻抗弧半径越小,耐蚀性越差。由此可见,FGO/EP 的防腐性最好,功能化氧化石墨烯具有明显的防腐作用。

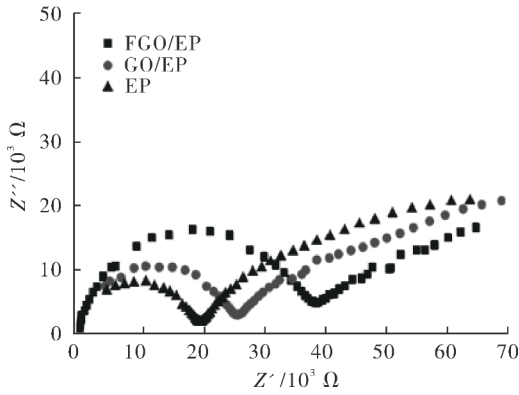


图4 交流阻抗

2.5 功能化氧化石墨烯(FGO)在电泳涂料中的应用

配制好的电泳漆熟化完成后,测试槽液相关的性能指标,结果如表2所列。

表2 槽液性能对比

项目	制备例	对比例	测试标准
pH	5.92	6.03	HG/T 3952—2007
电导率/($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	1 205	1 140	HG/T 3952—2007
固体含量/%	15.2	15.4	GB/T 1725—2007
敞口搅拌1个月	合格	合格	HG/T 3952—2007
再溶性/%	2.3	2.0	HG/T 3952—2007
泳透力(四枚盒法)/%	58	55	HG/T 3952—2007
L效果	水平面平整光 滑与垂直面无 明显差别	水平面平整光 滑与垂直面无 明显差别	HG/T 3952—2007
沉淀性(24 h)/mm	1.5	1.5	HG/T 3952—2007

所制备的样板膜厚均控制在20~25 μm ,主要性能测试结果对比如表3所列。

表3 漆膜性能对比

测试项目	性能要求	制备例	对比例	测试标准
外观	平整、光滑	平整、光滑	平整、光滑	目测
铅笔硬度	漆膜无内聚破坏	2H	H	GB/T 6739—2022
耐冲击性/cm	50	合格	合格	GB/T 1732—2020
附着力/级	0	0	0	GB/T 9286—2021
光泽(60°)/%	60~85	75	72	GB/T 9754—2007
加热减量/%	≤ 10	8.5	8.8	HG/T 3334—2012
杯突/mm	≤ 6	8.1	8.2	GB/T 9753—2007
耐磨性(RCA)/次	≥ 100	500	200	ASTM F 2357
耐酸性(50 g/L H_2SO_4 溶液)	72 h,无起泡,无变色,不脱落	72 h,无起泡,无变色,不脱落	72 h,无起泡,无变色,不脱落	GB/T 30648.1—2014
耐碱性(50 g/L NaOH 溶液)	72 h,无起泡,无变色,不脱落	72 h,无起泡,无变色,不脱落	72 h,无起泡,无变色,不脱落	GB/T 30648.1—2014
耐水性	40 $^\circ\text{C}$ 水浸泡,无起泡、无脱落、不泛白	600 h,无起泡、无脱落、不泛白	400 h,少量起泡、无脱落、不泛白	GB/T 30648.2—2015
耐盐雾	划叉处锈蚀宽度 < 2 mm,无明显起泡	1 500 h	1 000 h	GB/T 10125—2021
抗石击性能/级	≤ 2	1.5	2.0	ISO 20567-1
腐蚀交变试验	60周期,标准磷化钢板,单向扩蚀宽度 ≤ 2 mm	1.5 mm	2.43 mm	PV 1210

由表2可知,功能化氧化石墨烯改性的阴极电泳涂料的槽液稳定性正常,槽液指标变化不明显,水溶性和泳透力没有显著变化。由表3测试数据对比可知,通过对环氧树脂进行功能化氧化石墨烯改性后,漆膜在耐磨性方面有明显提升,耐酸、耐碱在72 h后都正常,而耐水性有显著提升,由400 h提升至600 h,耐盐雾性明显提升,由1 000 h提升至1 500 h;

PV1210循环腐蚀及硬度和抗石击性能也有明显提升,其他物理机械性能,如冲击、附着力、杯突方面保持稳定。

加与不加功能化氧化石墨烯的1 500 h盐雾对比如图5所示。从图中可以看出,加入功能化氧化石墨烯1 500 h后划叉部分明显窄很多,整体防腐性明显提升。(下转第38页)