

有机硅改性水性聚氨酯清漆的制备及性能研究

黄传刚¹, 秦 栋^{*1}, 田 盼², 刘兰轩²

(1. 广西玉柴机器股份有限公司, 广西玉林 537000;

2. 中国机械总院集团武汉材料保护研究所有限公司, 武汉 430030)

摘 要:【目的】针对长期处于 $\leq 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的中温工况且存在一定程度机械摩擦的发动机外表特定部位的耐热耐磨防护。【方法】采用预聚体-分散法合成了主链含有机硅的改性水性聚氨酯(Si-WPU)分散体, 然后与亲水改性多异氰酸酯固化剂混合, 制备有机硅改性水性聚氨酯(Si-WPU)双组分清漆。采用红外光谱仪(FT-IR)表征所得分散体, 系统分析分散体的稳定性和涂层的耐热性($120\text{ }^{\circ}\text{C}$)、耐磨性和耐介质性等关键性能。【结果】所制备的Si-WPU分散体在 $8\ 000\text{ r/min}$ 下离心 20 min 仍保持稳定; 在有机硅添加量33%时, 涂层在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热老化 $1\ 000\text{ h}$ 后附着力仍保持1级、铅笔硬度 $\geq \text{H}$ 、溶胀率 $\leq 5\%$, 且耐机油、耐冷却液等性能均满足发动机部位实际使用要求。【结论】开发的有机硅改性水性聚氨酯清漆, 低毒环保且性能可靠, 为发动机表面部件耐热耐磨防护提供了可参考的工程化解决方案。

关键词:有机硅改性; 水性聚氨酯; 双组分清漆; 耐热性; 耐磨性

中图分类号: TQ637.81 文献标志码: A 文章编号: 0253-4312(2026)07-0029-05

doi: 10.12020/j.issn.0253-4312.2026-135

Preparation and Performance Study of Silicone-modified Waterborne Polyurethane Varnishes

Huang Chuangang¹, Qin Dong¹, Tian Pan², Liu Lanxuan²

(1. Guangxi Yuchai Machinery Co., Ltd., Yulin, Guangxi 537000, China; 2. China Academy of Machinery Wuhan Research Institute of Materials Protection Co., Ltd., Wuhan 430030, China)

Abstract: [Objective] To meet the protective requirements for certain engine parts that are exposed to moderate operating temperature of $\leq 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ for long periods, a two-component clear coating based on silicone-modified waterborne polyurethane (Si-WPU) was developed. [Methods] Si-WPU dispersion was synthesized by the prepolymer-dispersion method, and paired with a hydrophilic modified polyisocyanate curing agent. The developed dispersion was characterized by infrared spectroscopy (FT-IR), and the synthesis mechanism of Si-WPU, the curing mechanism, and the preparation process of two-component clear coating were studied. The key properties of the coating, including heat resistance ($120\text{ }^{\circ}\text{C}$), wear resistance, and chemical resistance, as well as the dispersion's stability were systematically analyzed. [Results] The results showed that the Si-WPU dispersion can be successfully prepared and remains stable even after centrifuging at $8\ 000\text{ r/min}$ for 20 minutes. With

收稿日期: 2026-05-11 修回日期: 2026-06-15 接受日期: 2026-06-26

*通信作者(E-mail: 3245937537@qq.com)

本文规范引用格式:

黄传刚, 秦栋, 田盼, 等. 有机硅改性水性聚氨酯清漆的制备及性能研究[J]. 涂料工业, 2026, 56(7): 29-33.

Huang Chuangang, Qin Dong, Tian Pan, et al. Preparation and performance study of silicone-modified waterborne polyurethane varnishes [J]. Paint & Coatings Industry, 2026, 56(7): 29-33.

a 33% addition of organosilicon, after long-term thermal aging at 120 °C, the adhesion remained at grade 1, the pencil hardness was $\geq H$, the water absorption rate was $\leq 5\%$, and the resistance to engine oil, coolant, and other media met the actual application requirements of engine parts. [Conclusion] This provides an environmentally friendly and efficient protective coating solution for engine parts with a maximum operating temperature of ≤ 120 °C.

Key words: silicone-modification; waterborne polyurethane; two-component varnish; heat resistance; wear resistance

发动机作为动力核心设备,其运行过程中特定部位(如周边附属壳体、管路接头、传感器安装座等)长期处于 ≤ 120 °C的中温工况,同时面临机油、冷却液、振动及环境腐蚀等多重复杂因素影响,传统溶剂型涂层虽具有一定防护能力,但存在VOC排放高、长期热老化后性能衰减等问题,难以保障部件长期运行的稳定性与安全性^[1-3]。水性聚氨酯(WPU)涂层以水为分散介质,具备VOC含量低、施工便捷、环保安全等优势,但其耐热性与耐介质性不足,无法直接满足发动机中温部位的防护需求^[4-6]。有机硅链段具有较低表面能和较高Si—O键能(452 kJ/mol)、优异的耐热性与低表面能特性,通过化学键合引入WPU分子链,可显著提升涂层的耐热性、耐候性及耐介质性^[7-8]。

然而常见的有机硅改性水性聚氨酯多采用简单物理共混或端基硅改性,存在硅相易迁移析出、稳定性不足、漆膜相容性差、高温易分层失效等缺陷^[9-11]。本文采用链段嵌段型有机硅共聚改性,硅氧烷链段均匀穿插于聚氨酯骨架,规避硅组分表面富集脱落问题。首先,以聚醚和聚硅氧烷为软段,制备有机硅共聚改性水性聚氨酯,然后与亲水改性多异氰酸酯固化剂搭配,开发Si-WPU双组分清漆。系统验证了清漆在120 °C工况下的综合防护性能,为发动机中温部件的高效防护提供技术支撑。

1 实验部分

1.1 主要原料

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI):工业级,万华化学;聚丙二醇(PPG-2000):工业级,山东蓝星东大;端羟基聚二甲基硅氧烷(PDMS-OH): $M_n=2\ 000$,工业级,瓦克化学;二羟甲基丙酸(DMPA):工业级,广州昊毅;三羟甲基丙烷(TMP):工业级,三菱化学;二月桂酸二丁基锡(DBTDL):分析纯,阿拉丁;三乙胺(TEA)、乙二胺(EDA):分析纯,国药集团;亲水改性

多异氰酸酯固化剂(Bayhydur® XP 2655):工业级,科思创;去离子水:自制。

1.2 主要仪器

傅立叶变换红外光谱仪(Nicolet iS10):赛默飞世尔;拉拔附着力测试仪(PosiTestAT-A):Defelsko;附着力测试仪(QFZ型)、铅笔硬度测试仪(QHQ型):广惠仪器;磨耗仪(JM-V):钰展仪器。

1.3 有机硅改性水性聚氨酯(Si-WPU)分散体的合成

(1)预聚反应。将干燥PPG-2000、PDMS-OH按质量比3:1加入四口烧瓶,80 °C真空脱水1 h;降温至70 °C,加入IPDI与DBTDL(占总物料质量0.05%),保温反应2 h,至—NCO含量经二正丁胺滴定法测定达到理论值。此阶段,PPG-2000和PDMS-OH的羟基与IPDI的异氰酸酯基团发生反应,在主链中引入有机硅链段,产物端基为—NCO。

(2)亲水扩链。降温至60 °C,加入DMPA与TMP,继续反应1.5 h,制得—NCO封端的Si-WPU预聚体。此阶段,DMPA与TMP中的羟基与部分—NCO反应,生成—NH—COO—结构,构造亲水链段和基团,并形成部分交联结构。

(3)中和与分散。降温至40 °C,加入TEA中和DMPA片段中的羧基(中和度100%),搅拌10 min;在高速剪切(1 500 r/min)条件下缓慢加入去离子水分散,亲水链段迁移到水侧,疏水链段包埋实现自乳化,得到—NCO封端的Si-WPU预聚体。

(4)后扩链。缓慢滴加EDA水溶液,反应30 min,至体系无游离—NCO,制得由—NH₂封端的Si-WPU分散体,固含量约为35%,密封储存备用。

按照上述方法,改变有机硅添加量(PDMS-OH相对于PPG-2000的质量)分别为0、10%、33%和50%制备系列分散体。有机硅添加量为0的即为未改性WPU分散液。

1.4 双组分清漆涂层的制备

按—NCO 和—NH₂物质的量比 1.2:1,将有机硅添加量为 33% 的 Si-WPU 分散体与亲水改性多异氰酸酯固化剂混合,机械搅拌 20 min 至均匀,静置消泡 30 min,制得 Si-WPU 双组分清漆。将铸铁、铝合金基材(发动机某部位常用基材)经除油、除锈、打磨至 $Ra=1.6\sim3.2\ \mu\text{m}$ 后,喷涂水性清漆,湿膜厚度控制在 $80\sim100\ \mu\text{m}$,先室温表干 30 min,再于 80 °C 预烘 20 min,最后 120 °C 固化 2 h,自然冷却后得到干膜厚度为 $35\sim40\ \mu\text{m}$ 的防护涂层。

1.5 测试与表征

采用傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR)表征 Si-WPU 分散体的结构。根据 GB/T 1735—2009 测试涂层耐热老化性,将涂层置于 120 °C 烘箱中,分别进行 500 h、1 000 h 热老化处理,测试老化前后的附着力和硬度。根据 GB/T 9286—2021 进行划格试验,按 GB/T 5210—2006 测试涂层的拉开附着力。按 GB/T 6739—2006 测试涂层的铅笔硬度,负荷 1 kg。根据 GB/T 9274—1988 测试涂层耐介质性,将涂层分别浸泡于原厂配套的发动机机油、乙二醇型冷却液中,25 °C 条件下浸泡 1 000 h,观察涂层是否起泡、脱落、变色,测试浸泡后涂层附着力。根据 GB/T 23986.2—2023 测试清漆 VOC 含量。根据 GB/T 1768—2006 测试涂层耐磨性,采用载荷 500 g,砂轮 CS-17,1 000 r。参照 GB/T 1034—2008 测试涂层在发动机机油、冷却液中浸泡规定时间前后的质量,计算涂层溶胀率。

2 结果与讨论

2.1 Si-WPU 分散体的红外表征

图 1 为 Si-WPU 预聚体采用 EDA 处理前后的红外光谱。

由图 1 可知,Si-WPU 预聚体在 $1\ 020\sim1\ 080\ \text{cm}^{-1}$ 处出现 Si—O—Si 伸缩振动特征峰,在 $800\sim810\ \text{cm}^{-1}$ 处出现 Si—CH₃ 摇摆振动特征峰,说明 PDMS 链段已引入体系。Si-WPU 预聚体在 $2\ 270\ \text{cm}^{-1}$ 处存在较强—NCO 伸缩振动峰,说明含有相当量的—NCO 端基。采用 EDA 扩链交联后,—NCO 被消耗,其特征峰消失;而在 $3\ 300\sim3\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 处出现端—NH₂ 的特征峰,说明预聚体中的端—NCO 已被 EDA 反应完全。 $1\ 720\sim1\ 730\ \text{cm}^{-1}$ 处的 C=O 伸缩振动峰和 $1\ 530\sim1\ 540\ \text{cm}^{-1}$ 处的 N—H 弯曲振动峰则对应氨酯键和脲

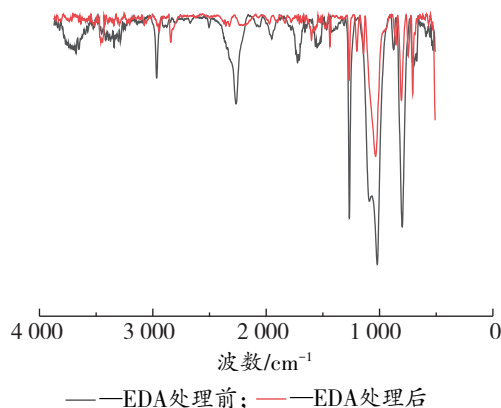


图 1 Si-WPU 分散体在经过 EDA 扩链处理前后的红外光谱
Fig. 1 The infrared spectrogram of Si-WPU dispersion before and after EDA chain extension treatment

键结构,证实聚氨酯硬段结构的形成。综上可证明 Si-WPU 分散体成功制备。

2.2 分散体稳定性

将不同有机硅添加量的分散体于 8 000 r/min 下离心 20 min,其外观如图 2 所示,所有分散体均能维持均匀状态,稳定性良好。

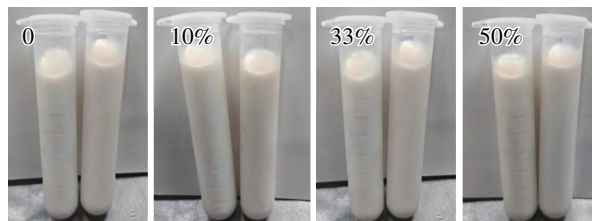


图 2 不同有机硅添加量的水性聚氨酯分散体的稳定性
Fig. 2 Stability of waterborne polyurethane dispersion with different silicone additive contents

2.3 Si-WPU 双组分清漆的固化机理及形貌

双组分清漆的固化过程为 Si-WPU 分子链中的端氨基(—NH₂),与亲水改性多异氰酸酯固化剂中的—NCO 反应生成脲键,线型 Si-WPU 分子链通过脲键连接形成三维交联网络,这是涂层形成基本力学性能的核心。此外,Si-WPU 预聚体中也存在交联网络,与固化过程中形成的交联网络协同作用,构建双重交联形成聚氨酯-有机硅复合网络结构,该结构可有效抑制聚氨酯分子链的热运动,提升分子链的稳定性,同时利用 Si—O 键的高键能,显著增强涂层的耐热性与耐介质性,满足发动机中温工况($\leq 120\ ^\circ\text{C}$)部位的防护需求。

图 3 为有机硅添加量 33% 的涂层表面微观和宏观形貌。可以看出涂层表面光滑平整,结构致密均

匀,膜层连续,无缺陷,树脂基体融合良好,交联成型效果优异。

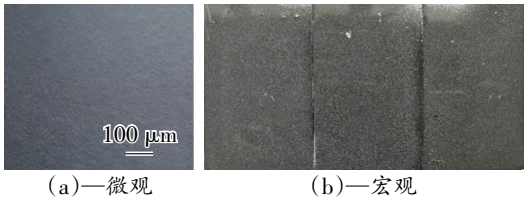


图3 有机硅改性聚氨酯涂层微观和宏观形貌

Fig. 3 Microscopic and macroscopic morphology of synthesized silicone-modified polyurethane coating

2.4 耐热性

不同有机硅添加量的涂层在 120 ℃处理 24 h 后的外观如图4所示。

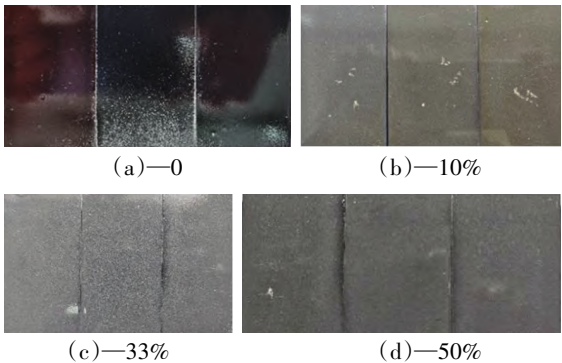


图4 120 ℃处理 24 h 后不同有机硅添加量的涂层的外观
Fig. 4 Appearance of coatings with different silicone additive dosages after treated at 120 ℃ for 24 hours

由图4可知,在经过 24 h 的 120 ℃中温处理后,改性聚氨酯表面颜色出现不同程度的变化,有机硅添加量为 0 时,涂层黑化明显,整体表现出极差的耐热性;当添加量为 10% 时,涂层仍然出现明显的黄变,表面耐热性有所提升但仍显不足;当添加量增至 33%,涂层处理后表面基本无显著颜色变化,表明涂层具备了相当的耐热性;由此可知,随有机硅含量提升,改性聚氨酯耐热性得以有效提升。然而,当添加量增至 50%,涂层表面有明显变黄,这可能是过量的有机硅在水性体系中相容性不足,导致涂层不均匀,耐热性不足。综合而言,有机硅添加量在 33% 时耐热性更佳。120 ℃处理不同时间的 33% 有机硅添加量涂层性能见表1。

由表1可知,涂层在 120 ℃热老化 500 h、1 000 h 后,在 2 种基材上的附着力均良好,无脱落、起皮现象;硬度由初始 2H 降至 H,仍满足发动机部件防护对涂层硬度的基本要求($\geq$ H)。该结果说明有机硅链段

表1 经 120 ℃热老化后涂层附着力与硬度

Table 1 Adhesion and hardness of coating after thermal aging test at 120 ℃

项目		热老化时间/h		
		0	500	1 000
拉开附着 力/MPa	铸铁	13.58	11.00	10.39
	铝合金	11.32	9.76	8.92
划格试验/ 级	铸铁	1	1	1
	铝合金	1	1	1
铅笔硬度		2H	H	H

的引入有助于改善涂层在 120 ℃长期热作用下的结构稳定性,能够适应发动机该部位的中温运行环境。

2.5 耐磨性

不同有机硅添加量涂层耐磨性试验结果见图5。

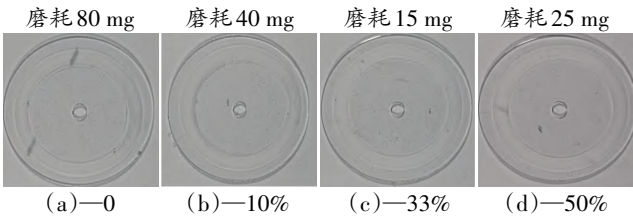


图5 不同有机硅添加量涂层耐磨性试验结果
Fig. 5 Test results of coating wear resistance with different amounts of organic silicon

由图5可知,有机硅添加量对涂层耐磨性影响显著且呈先优化后劣变趋势。未添加有机硅时涂层磨耗质量达 80 mg,耐磨性最差;随有机硅添加量增至 33%,磨耗质量下降至 15 mg,耐磨性持续提升。这是因为有机硅可改善涂层表面润滑性、致密性,降低摩擦损耗。当添加量升至 50% 时,磨耗质量回升至 25 mg,耐磨性明显下降,可能是过量有机硅易造成涂层相容性变差、内聚力下降、缺陷增多,反而削弱耐磨性。

2.6 耐介质性

33% 有机硅添加量涂层在发动机机油、冷却液中浸泡 1 000 h 后的性能如表2所示。

表2 涂层耐介质性

Table 2 The medium resistance of the coating

项目	浸泡介质	
	发动机机油	发动机冷却液
涂层外观	无起泡、无脱落、 无变色	无起泡、无脱落、 无变色
划格试验/级	1	1
溶胀率/%	≤ 5	≤ 5

由表2可知,涂层经机油、冷却液浸泡1 000 h后,表面无起泡、脱落、变色等缺陷,附着力仍保持1级,溶胀率≤5%。这说明涂层的致密复合网络结构对机油、冷却液等介质具有优异的阻隔性,耐介质性满足发动机该部位的实际使用要求。

2.7 综合性能

为验证33%有机硅添加量Si-WPU双组分清漆涂层的优势,将其与未改性WPU涂层、传统溶剂型聚氨酯涂层的关键性能进行对比,结果如表3所示。可以看出,Si-WPU双组分清漆涂层的耐热性明显优于未改性WPU涂层,并达到了与传统溶剂型聚氨酯涂层相当的水平,且120℃热老化1 000 h后性能稳定;同时VOC含量极低,符合环保政策要求,在发动机≤120℃部位防护中兼具性能与环保优势。

表3 不同涂层关键性能对比

Table 3 Comparison of key performance of different coatings

项目	行业要求	Si-WPU双组分清漆	未改性WPU	传统溶剂型聚氨酯
老化后外观	无明显变化	无明显变化	变黄/变黑	无明显变化
老化后铸铁上附着力/MPa	≥5	10.39	5.45	7.83
老化后硬度	≥H	H	HB	H
VOC含量/(g·L ⁻¹)	≤50	≤10	≤10	≥350
溶胀率(机油)/%	≤10	≤5	11±2	≤5
溶胀率(冷却液)/%	≤5	≤5	12±3	≤5

3 结 语

本研究成功制备了主链含硅的有机硅改性水性聚氨酯双组分清漆。调控有机硅添加量在33%时,涂层经120℃热老化1 000 h后,铸铁基材上拉开附着力为10.39 MPa,铝合金基材上为8.92 MPa,2种基材上划格试验均保持1级,硬度保持H,磨耗质量最低(15 mg)。所制备的改性聚氨酯涂层经发动机机油和冷却液浸泡1 000 h后,无起泡、无脱落、无变色,划格试验1级,溶胀率≤5%,能够满足发动机≤120℃工况部位的水性化防护需求,具有一定的工程应用价值。在未来的研究中,可以进一步优化有机硅改性聚氨酯水性清漆的功能性,例如通过互穿网络,提升涂层的强度和韧性,同时引入动态共价键,为涂层赋

予有效的自修复性能,从而在发动机服役过程中提供有效的防护。

参考文献

[1] 董辉,万军民,许海军. 有机硅改性自消光水性聚氨酯涂料的合成及性能[J]. 印染,2024,50(7):47-50,54.
Dong Hui, Wan Junmin, Xu Haijun. Synthesis and properties of silicone modified self-matting waterborne polyurethane coatings[J]. China Dyeing and Finishing, 2024, 50(7): 47-50, 54.

[2] 罗海航,魏欢,华德诚,等. 可紫外固化的水性聚氨酯耐沾污涂层[J]. 涂料工业,2024,54(11):1-7.
Luo Haihang, Wei Huan, Hua Decheng, et al. UV-curable waterborne polyurethane stain-resistant coating[J]. Paint & Coatings Industry, 2024, 54(11): 1-7.

[3] 马凯军,薛凤颖,张志友,等. 溶剂型与水性聚氨酯面漆室内加速试验和现场试验性能对比研究[J]. 材料保护,2024,57(2):154-161.
Ma Kaijun, Xue Fengying, Zhang Zhiyou, et al. Comparative study on the performance of solvent-based and waterborne polyurethane top-coats in laboratory accelerated test and field test[J]. Materials Protection, 2024, 57(2): 154-161.

[4] Sui Zhihui, Li Yaping, Guo Zhian, et al. Preparation and properties of polysiloxane modified fluorine-containing waterborne polyurethane emulsion[J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 166: 106783.

[5] 钱豪峰,陶伟,何柳,等. 生物基丙烯酸酯和硅改性水性聚氨酯的制备及性能[J]. 电镀与涂饰,2024,43(9):117-126.
Qian Haofeng, Tao Wei, He Liu, et al. Preparation and properties of biobased acrylate and silicon-modified waterborne polyurethane[J]. Electroplating & Finishing, 2024, 43(9): 117-126.

[6] 周航,周俊豪,唐黎明. 水性聚氨酯丙烯酸酯杂化树脂的设计及改性进展[J/OL]. 涂料工业, 2026-06-29. <https://link.cnki.net/urlid/32.1154.TQ.20260627.1922.004>.
Zhou Hang, Zhou Junhao, Tang Liming. Design and modification advances of polyurethane acrylate hybrid resins[J/OL]. Paint & Coatings Industry, 2026-06-29. <https://link.cnki.net/urlid/32.1154.TQ.20260627.1922.004>.

[7] Li Yongyue, Yan Kun, Ma Jinghong, et al. Preparation and study of silicone polyurethane low friction coating[C]//Han Yafang. Advanced functional materials. Singapore: Springer, 2018: 681-688.

[8] 陶响娥,胡斌,刘珠,等. 有机硅改性水性聚氨酯乳液的研制[J]. 有机硅材料,2023,37(5):1-8.
Tao Xiang'e, Hu Bin, Liu Zhu, et al. Preparation of silicone modified waterborne polyurethane emulsion[J]. Silicone Material, 2023, 37(5): 1-8.

[9] Ding Boyu, Li Jianglong, Shuai Lang, et al. High-performance functionalized waterborne polyurethane coatings[J]. European Polymer Journal, 2026, 248: 114610.

[10] Wang Na, Wang Xinhui, Lang Jinyan, et al. Synthesis and characterization of hyperbranched and organosilicone modified waterborne polyurethane acrylates photosensitive resin[J]. Polymers, 2021, 13(13): 2039.

[11] Qian Yuehan, Dong Fuhao, Guo Lizhen, et al. Terpene derivative-containing silicone two-component waterborne polyurethane for coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 153: 106137.