

· 研究论文 ·

## 丙烯酸酯改性聚硅氧烷的合成及其紫外光固化性能

谢美昌 黄海清 向洪平\*

(广东工业大学材料与能源学院 广州 511400)

**摘要:**以八甲基环四硅氧烷(D<sub>4</sub>)和3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷(KH-571)为原料,通过开环-缩聚法成功制备出紫外光固化丙烯酸酯化聚硅氧烷。通过实时红外光谱(RTIR)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、核磁共振波谱(NMR)和热重分析(TG)等表征手段,系统研究了其分子结构、光聚合动力学、机械性能和热稳定性。实验结果表明,该丙烯酸酯化聚硅氧烷具有快速的光聚合能力,且丙烯酸酯双键转化率随丙烯酰氧基含量的增加而显著提高。同时,样品具有良好的机械性能和热稳定性,且通过调节反应物的配比可有效调控其性能。当聚合物链段中二甲基与丙烯酰氧基的链节数之比15:1时,所制备的样品PSi-15的丙烯酰氧基含量最高,交联程度最大,表现出最佳的拉伸强度(616.32 kPa);而样品PSi-50丙烯酰氧基含量较低,Si—O—Si柔性链段提供了较好的分子柔顺性,能够在强度与柔韧性之间取得较好的平衡,展现出最佳的韧性(92.31 kJ/m<sup>3</sup>)。该光固化聚硅氧烷凭借其原料简单、成本低、固化效率高及性能可调的特点,具有广泛的应用前景。

**关键词:**紫外光固化;有机硅材料;丙烯酸酯化;聚硅氧烷;自由基紫外光固化

## Synthesis, UV-Curing and Properties of Acrylated Polysiloxane

XIE Mei-chang, HUANG Hai-qing, XIANG Hong-ping\*

(School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 511400)

**Abstract:** A UV-curable acrylated polysiloxane was prepared from octamethylcyclotetrasiloxane (D<sub>4</sub>) and 3-methacryloxypropylmethyldimethoxysilane (KH-571) via ring-opening polycondensation, which is simple, low-cost, and highly efficient. The molecular structure, photopolymerization kinetics, mechanical properties, and thermal stability of the resultant material were systematically investigated using multiple characterization techniques, including real-time infrared spectroscopy (RTIR), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, and thermogravimetric analysis (TG). The experimental results demonstrated that the acrylated polysiloxane possessed excellent rapid photopolymerization capability, with the double bond conversion rate increasing significantly as the acryloyloxy group content increased. The prepared samples exhibited superior mechanical properties and thermal stability, which could be effectively regulated by adjusting the reactant ratio. Specifically, sample PSi-15, with a methyl-to-acryloyloxy chain segment ratio of 15:1, had the highest acryloyloxy group content and crosslinking degree, thereby exhibiting the optimal tensile strength (616.32 kPa). In contrast, sample PSi-50 had a lower acryloyloxy group content, and the flexible Si—O—Si segments endowed the polymer with good molecular flexibility. At this reactant ratio, the sample achieved a favorable balance between strength and flexibility, showing the best toughness (92.31 kJ/m<sup>3</sup>). Owing to its readily available raw materials, low cost, high curing efficiency, and tunable performance, this UV-curable polysiloxane has broad application prospects in relevant fields.

广东工业大学高分子研究专辑;2025-12-04 收稿,2026-03-02 录用

\* 通信联系人;向洪平,E-mail: xianghongping@gdut.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.25.354

**Keywords:** UV-curing; Silicone materials; Acrylated; Polysiloxane; Free radical UV-curing

引用: 谢美昌, 黄海清, 向洪平. 丙烯酸酯改性聚硅氧烷的合成及其紫外光固化性能. 高分子通报, doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.25.354

**Citation:** Xie, M. C.; Huang, H. Q.; Xiang, H. P. Synthesis, UV-curing and properties of acrylated polysiloxane. *Polym. Bull.* (in Chinese), doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.25.354

聚硅氧烷作为半无机半有机化合物, 主链由硅氧烷键构成且侧链连接多种有机基团, 这种有机-无机杂化结构使其具备柔顺性、热稳定性、抗氧化性、耐候性、电绝缘性、生物相容性、疏水性及低表面能等优异特性, 目前已在化工、生物医学、航天航空等众多领域广泛应用<sup>[1-4]</sup>。工业中聚硅氧烷交联主要依赖3类化学反应机制: 一是铂配合物催化下碳碳双键与含活性氢硅氧烷的硅氢加成反应, 但贵金属催化剂会增加成本; 二是锡/钛类催化剂与水分共同作用下, 羟基或烷氧基官能团的缩合反应; 三是热活化过氧化物引发的自由基链反应固化途径。然而, 这些常规固化方法普遍存在反应温度高、对催化效率要求严格的问题, 导致固化速率慢、能耗高, 在工业应用中存在局限性<sup>[5]</sup>。

紫外光(UV)固化技术是通过特定波长光能促使单体分子重组形成高分子聚合物的先进加工方式, 相比传统热引发固化和催化剂诱导固化工艺, 具有显著优势: 固化速度快, 可实现秒级成型, 而传统固化需数小时甚至数天; 能量利用率高, 能耗仅为热固化工艺的20%左右, 能有效节约能源; 体系无溶剂、无VOC污染, 符合清洁生产要求, 属于环境友好型绿色技术<sup>[6-8]</sup>; 固化条件简便, 常温固化可避免高温加工, 为连续化工业生产提供可能。光固化体系通常由光响应特性的光固化低聚物、活性稀释剂和光引发剂组成<sup>[9]</sup>。受紫外光激发时, 光引发剂吸收特定波长光并产生自由基或阳离子等活性中间体, 引发预聚物分子反应, 经交联固化形成稳定三维网络结构<sup>[10]</sup>。光固化聚硅氧烷则是通过将丙烯酸酯<sup>[11]</sup>、环氧官能团<sup>[12,13]</sup>等光敏基团化学接枝到硅氧烷主链, 实现常温快速交联, 既具有光固化技术高效节能的优点, 又融合聚硅氧烷的生物相容性与耐候性。根据光交联机制差异, 光固化有机硅的固化交联机理可分为自由基型<sup>[14,15]</sup>、阳离子型<sup>[16-18]</sup>、巯基-烯点击反应型<sup>[19,20]</sup>。其中, 阳离子型光固化有机硅虽界面结合力、耐化学性及机械性能优异, 但存在

固化速率慢、引发剂成本高、相容性差等问题<sup>[21]</sup>; 巯基化合物气味难闻且存储稳定性差, 因此应用场景受限<sup>[22]</sup>。相比之下, 丙烯酸酯化硅氧烷体系因兼具高反应活性、可调控流变特性及成本优势, 成为目前产业化应用最广泛的UV固化材料类别<sup>[23-25]</sup>。

因此, 本课题组前期对丙烯酸酯化硅氧烷体系进行了初步研究<sup>[26]</sup>, 采用二甲基二乙氧基硅烷为硅源、四甲基氢氧化铵(TMAH)为催化剂制备丙烯酸酯化聚硅氧烷, 但该方法存在2个问题, 其一是原料安全性与工艺可控性差, 二甲基二乙氧基硅烷沸点仅114 °C、闪点低至11.7 °C, 属于高度易燃液体, 且其缩合反应速率极快; 其二是固化产物力学性能低, 二甲基二乙氧基硅烷为链状二官能硅源, 聚合程度低, 固化产物拉伸强度低(约70 kPa)。为此, 针对上述前期工作的缺陷, 本研究在其基础上进行了针对性改进与优化, 在原料与催化体系选择上, 选用八甲基环四硅氧烷(D<sub>4</sub>)替代二甲基二乙氧基硅烷, 以三氟甲烷磺酸(TFMSA)替代TMAH作为催化剂, D<sub>4</sub>沸点提升至175 °C、闪点60 °C, 易燃性显著降低, 提升了工艺操作的安全性, 同时其开环聚合反应速率可通过酸催化剂浓度与反应温度精准调控; 在产物结构与力学性能上, D<sub>4</sub>作为环状硅氧烷, 在TFMSA酸性催化下可形成更长的主链, 使产物聚合度提升, 交联网络致密性显著增强, 拉伸强度大幅提升至406.96 kPa, 有效弥补了前期产物拉伸强度不足的问题, 使得力学性能更能满足实际应用需求。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

八甲基环四硅氧烷(D<sub>4</sub>)和3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷(KH-571)、六甲基二硅氧烷(MM), 均为工业级, 购于广州双桃精细化工有限公司; 三氟甲烷磺酸(TFMSA), 分析纯, 购于上海麦克林生化科技有限公司; 二氯甲烷、无水乙

醇, 分析纯, 购于广州化学试剂厂; 光引发剂 184、光引发剂 TPO、光引发剂 1173, 工业级, 购于巴斯夫股份公司。

### 1.2 丙烯酸酯化聚硅氧烷的合成

按照表 1 设计了不同的投料比, 并按照图 1 的路线进行合成。将原料 D<sub>4</sub>、MM、TFMSA 和去离子水依次加入三口烧瓶中, 然后装搅拌器进行机械搅拌, 并插入温度计和冷凝管, 在 80 °C 下恒温反应 2 h, 然后缓慢滴加 KH-571, 继续 80 °C 保温反应 2 h。接着抽真空至 -0.1 MPa 的低压条件下, 在 100 °C 下缩合反应 1.5 h, 并除掉低沸物。最后, 冷却至室温, 用 75 wt% 乙醇水洗 3 次, 除去催化剂 TFMSA, 在 80 °C、-0.1 MPa 条件下旋蒸除去残余的水和乙醇, 即可得到无色透明的预聚物。

表 1 丙烯酸酯化聚硅氧烷的物料比

Table 1 Mass ratio of acrylated polysiloxane

样品 <sup>a</sup>	<i>m</i> (D <sub>4</sub> ) (g)	<i>m</i> (KH-571) (g)	<i>m</i> (MM) <sup>b</sup> (g)	<i>m</i> (TFMSA) <sup>c</sup> (g)	<i>m</i> (H <sub>2</sub> O) <sup>d</sup> (g)
PSi-15	150.0	31.33	0.907	0.911	2.428
PSi-30	150.0	15.66	0.828	0.832	1.214
PSi-50	150.0	9.400	0.797	0.801	0.728
PSi-100	150.0	4.700	0.774	0.777	0.364

<sup>a</sup> 丙烯酸酯化聚硅氧烷样品命名为 PSi-*x*, 其中 *x* 为聚合物链段中二甲基与丙烯酰氧基的链节数之比; <sup>b</sup> MM 的加入量为  $0.5\% \times m(D_4 + KH-571)$ ; <sup>c</sup> TFMSA 的加入量为  $0.5\% \times m(D_4 + KH-571 + MM)$ ; <sup>d</sup> H<sub>2</sub>O 的加入量为  $18 \times n(KH-571)$

### 1.3 光固化聚硅氧烷的制备

室温条件下以烧杯为容器对丙烯酸酯化聚硅氧烷进行称量, 随后向体系中添加质量分数为 4% 的光引发剂, 并充分搅拌, 混合均匀。将混合后的样品注入聚四氟乙烯模具后, 通过履带式光固化机进行紫外光固化处理。参照 GB/T 1040.3—2006 《塑料拉伸性能的测定第 3 部分: 薄膜和薄片的试验条件》中 5 型试样的规格要求, 制备厚度为 2 mm 的光固化测试样条。

### 1.4 测试与表征

产物的结构与性能表征仪器和测试方法如下所述<sup>[27-29]</sup>。

**傅里叶变换红外光谱 (FTIR):** 使用美国 Thermo Fisher Scientific 公司的傅里叶变换红外光谱仪 (Nicolet iS50), 以 KBr 为压片, 在室温下测试得到 FTIR 谱图, 实验参数设置为扫描波长范围 4000~400 cm<sup>-1</sup>, 分辨率 4 cm<sup>-1</sup>, 扫描 32 次。

**实时傅里叶变换红外光谱 (RTIR):** 采用美国 Thermo Fisher Scientific 公司生产的 Nicolet iS50 傅里叶变换红外光谱仪进行测试分析, 实验过程中选用溴化钾压片法制备样品, 仪器波数分辨率设置为 4 cm<sup>-1</sup>。实验中所采用的紫外辐照设备为日本 Mejiro Genossen 公司生产的 MUA-165 型紫外辐射装置, 实验条件下样品表面辐照强度控制在 35 mW/cm<sup>2</sup>, 持续照射时间为 300 s。所有红外光谱测试均在常温常压的空气环境中完成。

**核磁共振 (<sup>1</sup>H-NMR):** 采用瑞士 Bruker 公司生产的 AVANCE III HD 400 型核磁共振波谱仪开展氢谱测试分析工作, 实验过程中以氘代氯仿作为溶剂, 在 25 °C 恒温条件下完成数据采集, 为保障信号质量, 累计扫描次数设定为 128 次, 该测试方案可同时满足定性与定量分析的需求。通过 <sup>1</sup>H-NMR 内标法测定所有已经合成的丙烯酸酯化聚硅氧烷的实际丙烯酰氧基含量, 首先称取一定质量的试样和 1,4-二氧六环, 然后均匀溶解于 CDCl<sub>3</sub> 中, 1,4-二氧六环作为内标物使用, 制备好的每个样品测试 5 次, 计算得到的丙烯酰氧基含量取平均值。实际合成的硅油的丙烯酰氧基浓度可以按公式 (1) 计算。

$$c(Vi) = \frac{\frac{A}{3} \times m_i}{\frac{B}{8} \times m_s \times 88} \times 100\% \quad (1)$$

式中, *c*(Vi) 为质量摩尔浓度, mmol/kg; A 为丙烯

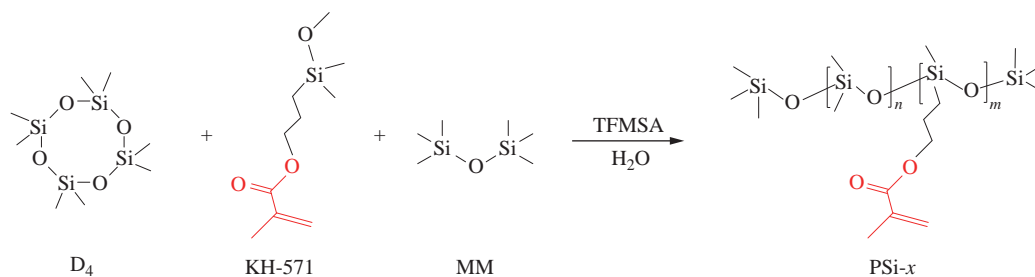


图 1 丙烯酸酯化聚硅氧烷的合成方案

Figure 1 Synthesis scheme of acrylated polysiloxane

酸酯化聚硅氧烷的丙烯酰氧基峰面积, 3为丙烯酰氧基官能团中质子的数目;  $B$ 为1,4-二氧六环中 $-\text{CH}_2-$ 的峰面积, 8代表1个分子中1,4-二氧六环的质子数;  $m_1$ 为内标物1,4-二氧六环的实际质量, 单位为g;  $m_2$ 为丙烯酸酯化聚硅氧烷的实际质量, g; 88为1,4-二氧六环的相对分子质量, g/mol。

**黏度测试:** 依据GB/T 10247—2008《粘度测量方法》的测试规范, 选用美国Brookfield公司生产的DV2T型LV系列旋转黏度计开展实验, 实验条件设定为恒温25 °C, 选用LV-02(63)型号转子并以6 r/min的转速进行测量。

**接触角测试:** 使用上海盈诺精密仪器有限公司的接触角测试仪CA-100对各类制备的涂层进行水接触角测量, 液滴体积统一设置为4  $\mu\text{L}$ 。

**力学性能:** 采用标准工艺制备了紫外光固化聚硅氧烷的哑铃型拉伸试样, 并依据GB/T 1040.3—2006, 在美特斯工业系统有限公司生产的CMT4204型电子万能试验机上开展拉伸性能测试, 测试过程中保持20 mm/min的恒定拉伸速率, 最终获取各试样的应力-应变曲线数据。

**热重分析:** 采用瑞士METTLER-TOLEDO公司生产的TGA-2型热重分析仪进行测试, 实验过

程中通入20 mL/min的高纯氮气作为保护气氛, 温度控制程序设定为以10 °C/min的恒定升温速率, 从初始温度50 °C持续加热至终温800 °C。

## 2 结果与讨论

### 2.1 丙烯酸酯化聚硅氧烷的表征

合成的丙烯酸酯化聚硅氧烷, 其配方、黏度和丙烯酰氧基含量见表1, FTIR谱图如图2(a)所示, 主要特征峰归属如下: 3485  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应羟基的伸缩振动; 2962与2906  $\text{cm}^{-1}$ 分别为甲基与亚甲基 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动; 1723  $\text{cm}^{-1}$ 处的强吸收峰归属于酯羰基( $\text{C}=\text{O}$ )伸缩振动; 1639  $\text{cm}^{-1}$ 处为碳碳双键( $\text{C}=\text{C}$ )的伸缩振动; 1261  $\text{cm}^{-1}$ 的特征峰对应 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 的对称弯曲振动; 而1000~1130  $\text{cm}^{-1}$ 范围内的宽吸收带则与 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的不对称伸缩振动有关。值得注意的是, 3485  $\text{cm}^{-1}$ 处未出现羟基 $\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动峰, 说明封端剂MM有效封了预聚物末端, 缩合反应完成度较高, 成功获得目标产物。

不同丙烯酰氧基含量样品的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图如图2(b)所示。 $\delta=0.05$ 处的信号(a)源自主链中与硅原子相连的甲基质子;  $\delta=0.48$  (b)、1.1 (c)与4.02 (d)

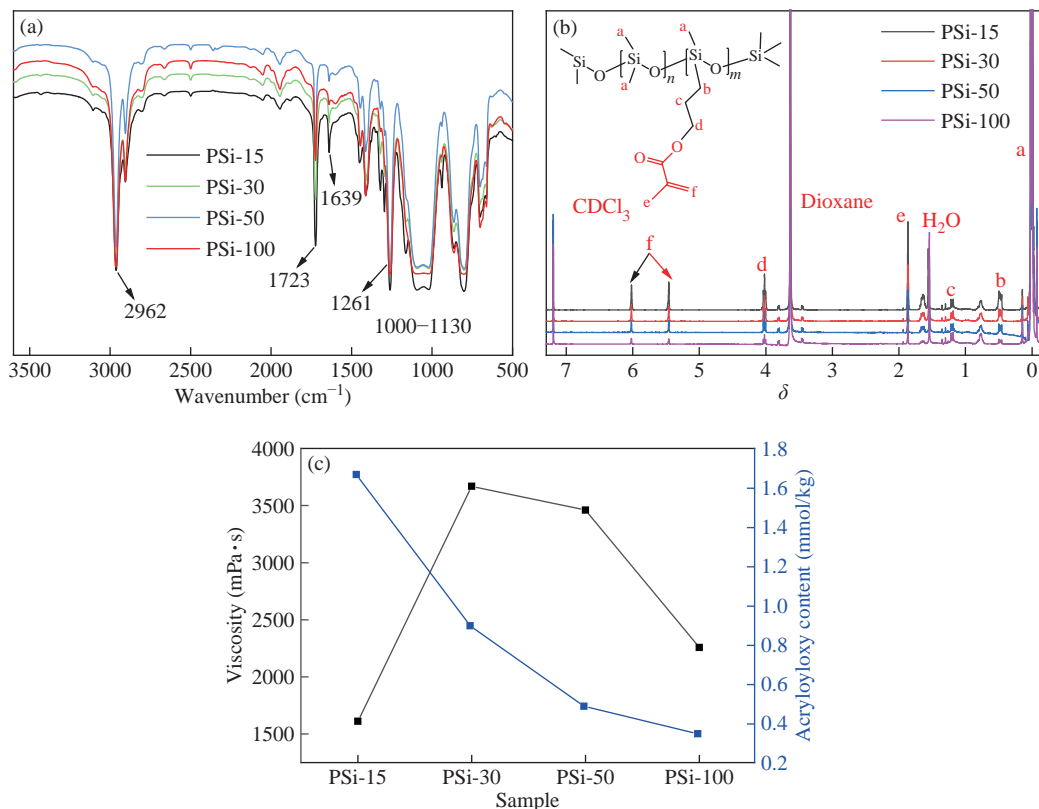


图2 丙烯酸酯化聚硅氧烷的(a)红外谱图; (b)  $^1\text{H-NMR}$ ; (c)黏度及丙烯酰氧基含量变化曲线

Figure 2 (a) FTIR; (b)  $^1\text{H-NMR}$  spectra; (c) viscosity and acryloyloxy group content curves of acrylated polysiloxane

的特征峰分别对应丙烯酰氧基上  $-\text{CH}_2-$  氢原子的特征峰,  $\delta=1.56$  处为溶剂残留水峰,  $\delta=1.80$  (e) 为与丙烯酸酯双键相连的甲基上氢原子的特征峰,  $\delta=5.40$ 、 $6.02$  (f) 为丙烯酰氧基上  $-\text{C}=\text{C}$  双键上的氢原子的特征峰。对谱图中丙烯酸酯化聚硅氧烷的目标特征峰, 完成了精准归属与解析。从图 2(c) 和表 1 可见, 在 PSi-15 至 PSi-100 系列样品中, 体系黏度表现出先增大后减小的规律, 与此同时, 丙烯酰氧基含量呈现持续降低的趋势。样品 PSi-15 高丙烯酰氧基含量带来更高的交联密度和固化速率, 但过高的反应活性可能导致固化应力集中, 影响韧性。样品 PSi-100 的低丙烯酰氧基含量降低, 有利于改善固化后样品的柔韧性, 但降低固化速率, 可能导致固化不完全。涂料应用中, 黏度是影响涂布、流平和填充性能的关键参数。样品 PSi-30 的高黏度可提供良好涂膜厚度保持性, 但增加了涂布难度; 而配比 PSi-100 的低黏度更适合高速涂布或精细图案化成型。

## 2.2 光聚合动力学研究

如图 3(a) 所示, 为了深入分析光固化过程中丙烯酰氧基光聚合速率转化程度随辐照时间的变

化, 采用实时红外光谱技术对聚合动力学进行系统研究。通过将  $2962\text{ cm}^{-1}$  处的甲基伸缩振动吸收峰作为内标, 监测  $1639\text{ cm}^{-1}$  处的  $\text{C}=\text{C}$  伸缩振动吸收峰的变化, 能够准确追踪光聚合过程中的转化率 (C) 随时间的演变。

$$C = \frac{\left[ \left( \frac{A_{1639}}{A_{2962}} \right)_t - \left( \frac{A_{1639}}{A_{2962}} \right)_0 \right]}{\left( \frac{A_{1639}}{A_{2962}} \right)_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中,  $\left( \frac{A_{1639}}{A_{2962}} \right)_0$  和  $\left( \frac{A_{1639}}{A_{2962}} \right)_t$  分别表示在不同时间点辐照前后, 丙烯酸酯双键特征吸收峰的面积与甲基吸收峰面积的比值。

本研究系统地比较了 3 种光引发剂在丙烯酸酯聚硅氧烷体系中的光聚合动力学特性, 所有实验均使用了 4% 的固定质量分数。尽管 TPO 引发剂具有较宽的 UV 吸收范围, 但其对分子氧的高度敏感性、聚硅氧烷基质的优异氧渗透性以及 TPO 与体系较差的相容性, 导致其单体转化率较低 (如图 3b 所示)。相较之下,  $\alpha$ -羟基酮类引发剂 184 和 1173 表现出更好的性能, 主要归因于其在

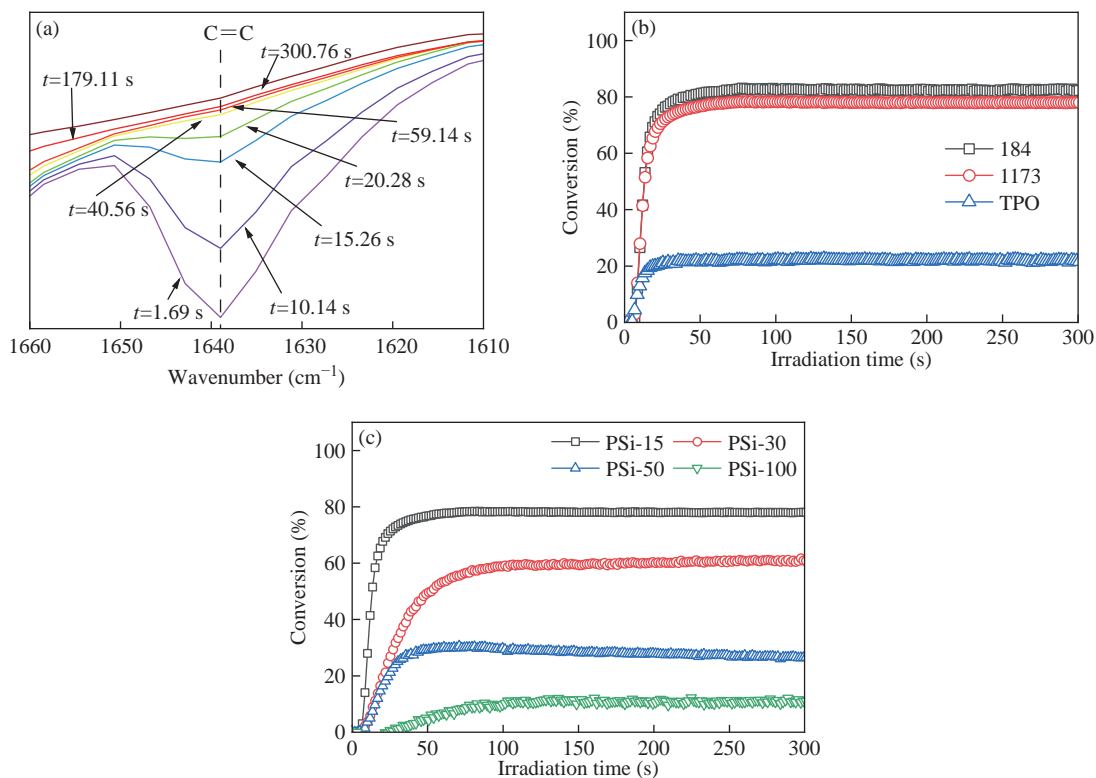


图 3 (a) 不同曝光时间的红外光谱; (b) 不同光引发剂下转化率曲线; (c) 不同丙烯酰氧基含量时转化率曲线

Figure 3 (a) FTIR spectra with different exposure time; (b) Conversion rate curves under different photoinitiators; (c) Conversion rate curves under different acryloyloxy contents

紫外光辐照下可生成更多且活性更高的自由基, 此类自由基能更高效地进攻丙烯酸酯双键并引发链式聚合反应, 进而显著提升体系的整体聚合转化率。184引发剂体系的丙烯酸酯双键转化率最高可达82%, 而1173引发剂体系为78%。尽管两者的引发效果相差较小, 但1173引发剂在丙烯酸酯聚硅氧烷体系中的溶解性和分散均匀性优于184引发剂, 为此选择1173引发剂用于后续丙烯酸酯化聚硅氧烷的光聚合动力学研究。

图3(c)显示, 在丙烯酸酯聚硅氧烷体系中, 丙烯酰氧基含量与聚合转化率之间存在显著的正相关关系。从PSi-100到PSi-15, 丙烯酰氧基体系的聚合转化率从10%逐步上升至78%。样品PSi-50的丙烯酰氧基含量为0.49 mmol/kg, 超过这个值时, 转化率的增幅尤为显著(从27%跃升至78%), 表明丙烯酰氧基含量是影响聚合反应进程的关键因素。该现象可通过聚合反应的机理进行解释: 丙烯酰氧基作为活性反应位点, 其含量直接决定了参与丙烯酸酯双键加成反应的“反应单元”数量。当丙烯酰氧基含量较低时, 活性位点稀疏, 分子链间的有效碰撞概率较低, 导致转化率较低, 如样品PSi-100所示。随着丙烯酰氧基含量的增加, 活性丙烯酸酯双键浓度显著提高, 促进了分子链间的有效碰撞、聚合链的增长与交联, 从而提高了转化率。尤其是样品PSi-30, 丙烯酰氧基含量达到0.90 mmol/kg, 体系内已具备足够的活性位点支持大规模聚合反应, 反应速率明显加快, 转化率从60%提升至78%, 接近体系的饱和转化率。这进一步验证了丙烯酰氧基含量对聚合反应进程的调控作用。通过调控丙烯酰氧基含量, 结合选用1173引发剂, 能够优化体系的聚合反应效率, 并为后续性能的提升提供了重要的参数依据。

### 2.3 力学性能

为了全面评估所制备聚硅氧烷的综合性能, 力学性能的测定也非常重要。力学性能可以反映材料在实际应用中的强度、柔韧性及其耐用性。因此, 通过测试拉伸强度、断裂伸长率以及韧性等指标, 可以有效评价材料的稳定性和使用性能。图4和表2显示, 当丙烯酰氧基含量为0.35 mmol/kg时, 所制备的聚硅氧烷表现出141.22 kPa的拉伸强度和54.53%的断裂伸长率。随着丙烯酰氧基含量的增加, 样品的拉伸强度与杨氏模量均呈现出逐渐升高的趋势。这一现象可归因于丙烯酸酯双键

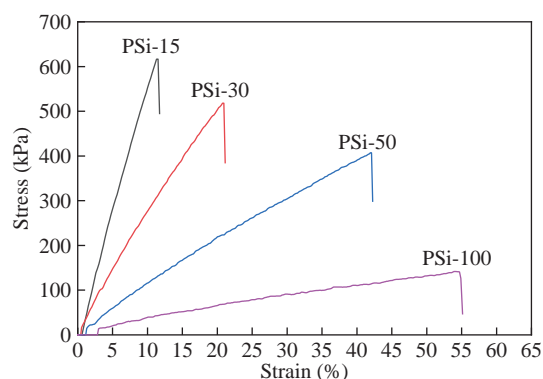


图4 不同样品的光固化聚硅氧烷的应力-应变曲线

Figure 4 Stress-strain curves of UV-cured polysiloxane for different samples

表2 不同样品的光固化聚硅氧烷的机械性能

Table 2 Mechanical properties of UV-cured polysiloxane for different samples

样品名	拉伸强度 (kPa)	断裂伸长率 (%)	杨氏模量 (MPa)	韧性 (kJ/m <sup>3</sup> )
PSi-15	616.32	11.29	5.81	37.45
PSi-30	517.85	20.93	2.91	59.42
PSi-50	406.96	42.09	1.08	92.31
PSi-100	141.22	54.53	0.33	43.94

含量的增加, 从而提升了材料的交联密度。然而, 值得注意的是, 随着丙烯酰氧基含量的增加, 断裂伸长率出现下降趋势。其原因可通过以下机理进行解释: 在丙烯酸酯双键含量较低时, Si—O—Si 柔性链段为材料提供了较好的分子柔顺性; 而随着丙烯酸酯双键含量的增大, 交联网络的密度逐渐增加, 分子链的运动受到限制, 导致材料的柔顺性降低。当丙烯酰氧基含量为0.49 mmol/kg时, 材料的韧性达到最佳值(92.31 kJ/m<sup>3</sup>)。因此, 确定了在该配比下, 材料能够在强度与柔韧性之间取得较好的平衡, 从而为后续的材料优化提供了有效的参考依据。

### 2.4 接触角

接触角是衡量涂层表面亲水性或疏水性的常用指标, 为优化配方和评估实际应用性能提供重要数据。如图5所示, 样品从PSi-15到PSi-100, D<sub>4</sub>在体系中的比例升高, 接触角由90.57°升至约102.82°, 表面疏水性显著增强。这一现象可从极性基团和交联密度的结合角度分析。样品PSi-15中丙烯酰氧基含量较高, 光固化后可显著提升材料的交联密度, 形成更致密的三维网络结构, 阻碍硅氧烷链段向表面迁移; 同时, 丙烯酰氧基为

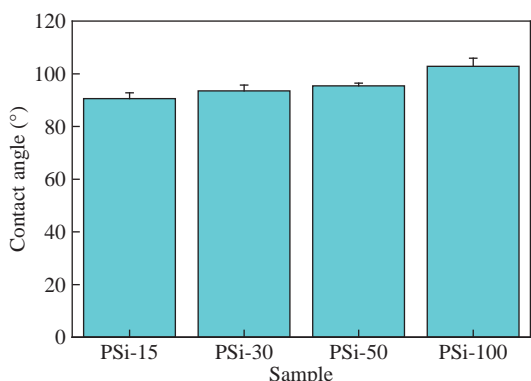


图5 不同涂层样品的接触角

Figure 5 Contact angles of samples with different coatings

极性基团, 因此使得材料的水接触角降低。反之, 样品PSi-100的丙烯酰氧基等极性基团的比例相对较低, 低聚硅氧烷链在固化过程中更容易迁移至表面, 形成低表面能层, 从而导致接触角的升高<sup>[30]</sup>。

### 2.5 热稳定性

为深入分析聚硅氧烷的热学特性, 本研究采用TGA-2型热重分析仪对光固化聚硅氧烷的热稳定性进行了系统研究。图6(a)和6(b)的结果表明,

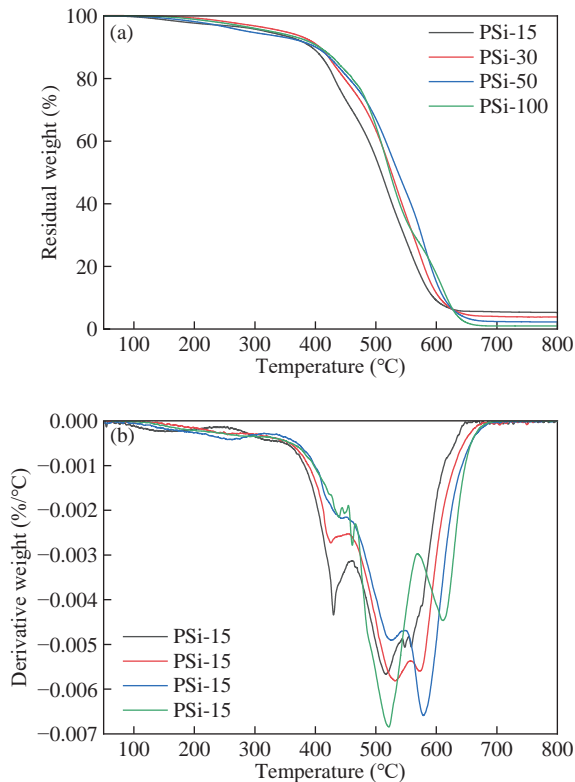


图6 不同样品的光固化聚硅氧烷的热稳定性:(a) TG曲线;(b) DTG曲线

Figure 6 Thermal stability of UV-cured polysiloxane with different samples: (a) TG curves, (b) DTG curves

不同甲基与丙烯酰氧基链段比例的丙烯酸酯化聚硅氧烷, 在TGA曲线及其DTG曲线上表现出显著差异。根据文献<sup>[31,32]</sup>的报道, 聚硅氧烷的降解机制主要由PDMS链的解聚反应主导。该过程会生成挥发性环状低聚物D<sub>4</sub>, 其中富含甲基基团, 这些基团有助于延缓材料的热分解过程。另一方面, 过量的丙烯酰氧基基团形成的交联点可能引发应力集中现象, 在热应力作用下易导致局部断裂。实验数据表明, 随着D<sub>4</sub>含量的增加, T<sub>80%</sub>(材料失重至80%的温度)从431 °C上升至460 °C。DTG曲线分析进一步揭示, 在420 °C附近出现的质量损失, 可能源自侧基氧化或小分子挥发等低温分解过程。随着温度的持续升高, 硅氧烷主链发生断裂, 高温下的残余物逐渐分解, 最终在800 °C时, 材料的残余质量分数保持在5%以下。

### 3 结论

以D<sub>4</sub>与KH-571为原料, 通过开环缩聚法成功合成丙烯酸酯化聚硅氧烷, 该材料展现出优异的紫外光固化性能。实验结果表明, 丙烯酸酯双键转化率随着丙烯酰氧基含量的增加而提高, 最高可达到82%。通过调整反应物的配比, 可有效调控材料的性能。样品PSi-15的拉伸强度可达到616.32 kPa, 而样品PSi-50的韧性达到最佳值, 为92.31 kJ/m<sup>3</sup>。接触角随着D<sub>4</sub>比例的增加而增大。热稳定性测试结果表明, 通过调节D<sub>4</sub>的含量, 可以有效提升体系的热稳定性。基于简便的开环缩聚工艺与可精准调控的性能, 使得该光固化聚硅氧烷材料的应用前景十分广阔。

### 参考文献

- Xiang, H. P.; Wang, X. W.; Ou, Z. R.; Lin, G. H.; Yin, J. F.; Liu, Z.; Zhang, L. Y.; Liu, X. X. UV-curable, 3D printable and biocompatible silicone elastomers. *Prog. Org. Coat.*, **2019**, 137, 105372.
- Bao, Y. Y.; Paunović, N.; Leroux, J. C. Challenges and opportunities in 3D printing of biodegradable medical devices by emerging photopolymerization techniques. *Adv. Funct. Mater.*, **2022**, 32(15), 2109864.
- Cao, Q. Self-powered electronic skin. *Science*, **2020**, 369(6500), 154–156.
- 叶娟, 祖兆基, 林子谦, 向洪平, 章明秋. 本征型自修复聚硅氧烷材料: 从单重动态交联网络到多重动态交联网络. *高分子学报*, **2023**, 54(7), 1028–1054.
- Christmann, J.; Ley, C.; Allonas, X.; Ibrahim, A.;

- Croutxé-Barghorn, C. Experimental and theoretical investigations of free radical photopolymerization: Inhibition and termination reactions. *Polymer*, **2019**, 160, 254–264.
- 6 Hubmann, M.; von Gunten, K.; Alessi, D. S.; Curtis, J. M. Epoxidized linseed lipids as a durable and fast-curing alternative to drying oils. *Prog. Org. Coat.*, **2021**, 159, 106406.
- 7 Peng, J.; Zhou, C. L.; Chen, B.; Zhang, H. J.; Pan, X. Y.; Xiong, W. T.; Luo, X. H.; Liu, Y. L. Rational design of waterborne biobased epoxy methacrylates using citric acid and epoxy soybean oil for UV-curable coatings. *Ind. Crops Prod.*, **2024**, 209, 117958.
- 8 Czachor-Jadacka, D.; Pilch-Pitera, B. Progress in development of UV curable powder coatings. *Prog. Org. Coat.*, **2021**, 158, 106355.
- 9 Stiles, A.; Tison, T. A.; Pruitt, L.; Vaidya, U. Photoinitiator selection and concentration in photopolymer formulations towards large-format additive manufacturing. *Polymers*, **2022**, 14(13), 2708.
- 10 Ribas-Massonis, A.; Cicujano, M.; Duran, J.; Besalú, E.; Poater, A. Free-radical photopolymerization for curing products for refinish coatings market. *Polymers*, **2022**, 14(14), 2856.
- 11 Qi, Y. S.; Meng, X.; Yang, J. W.; Zeng, Z. H.; Chen, Y. L. Synthesis and properties of ultraviolet/moisture dual-curable polysiloxane acrylates. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2005**, 96(3), 846–853.
- 12 Chen, Z. G.; Chisholm, B.; Kim, J.; Stafslie, S.; Wagner, R.; Patel, S.; Daniels, J.; Vander Wal, L.; Li, J.; Ward, K.; Callow, M.; Thompson, S.; Siripirom, C. UV-curable, oxetane-toughened epoxy-siloxane coatings for marine fouling-release coating applications. *Polym. Int.*, **2008**, 57(6), 879–886.
- 13 Xue, L.; Wang, D. X.; Yang, Z. Z.; Liang, Y.; Zhang, J.; Feng, S. Y. Facile, versatile and efficient synthesis of functional polysiloxanes *via* thiol-ene chemistry. *Eur. Polym. J.*, **2013**, 49(5), 1050–1056.
- 14 Yagci, Y.; Jockusch, S.; Turro, N. J. Photoinitiated polymerization: advances, challenges, and opportunities. *Macromolecules*, **2010**, 43(15), 6245–6260.
- 15 Ali Tehfe, M.; Louradour, F.; Lalevée, J.; Fouassier, J. P. Photopolymerization reactions: on the way to a green and sustainable chemistry. *Appl. Sci.*, **2013**, 3(2), 490–514.
- 16 Sangermano, M.; Razza, N.; Crivello, J. V. Cationic UV-curing: technology and applications. *Macromol. Mater. Eng.*, **2014**, 299(7), 775–793.
- 17 Crivello, J. V.; Acosta Ortiz, R. Synthesis of epoxy monomers that undergo synergistic photopolymerization by a radical-induced cationic mechanism. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2001**, 39(20), 3578–3592.
- 18 Zhao, T. T.; Yu, R.; Li, X. P.; Zhang, Y.; Yang, X.; Zhao, X. J.; Huang, W. A comparative study on 3D printed silicone-epoxy/acrylate hybrid polymers *via* pure photopolymerization and dual-curing mechanisms. *J. Mater. Sci.*, **2019**, 54(6), 5101–5111.
- 19 Huo, M.; Hu, J. G.; Clarke, D. R. Covalent adaptable networks with rapid UV response based on reversible thiol-ene reactions in silicone elastomers. *Macromolecules*, **2023**, 56(22), 9107–9116.
- 20 Yang, M. Q.; Mao, J.; Nie, W.; Dong, Z. X.; Wang, D. P.; Zhao, Z. L.; Ji, X. L. Facile synthesis and responsive behavior of PDMS-b-PEG diblock copolymer brushes *via* photoinitiated “thiol-ene” click reaction. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2012**, 50(10), 2075–2083.
- 21 Abdellah, L.; Boutevin, B.; Youssef, B. Synthesis and applications of photocrosslinkable poly(siloxanes). *Prog. Org. Coat.*, **1994**, 23(3), 201–236.
- 22 Zhang, W.; Wang, R. L.; Yang, Z.; Bai, Y. P.; Meng, L. H.; Wang, Y. Synthesis of UV rapid curing silicone coatings *via* photoinitiated thiol-ene click polymerization for pressure-sensitive adhesive. *Polymer*, **2023**, 283, 126222.
- 23 Lukin, R. Y.; Kuchkaev, A. M.; Sukhov, A. V.; Bekmukhamedov, G. E.; Yakhvarov, D. G. Platinum-catalyzed hydrosilylation in polymer chemistry. *Polymers*, **2020**, 12(10), 2174.
- 24 Woods, R.; Feldbacher, S.; Zidar, D.; Langer, G.; Satzinger, V.; Schmidt, V.; Pucher, N.; Liska, R.; Kern, W. 3D optical waveguides produced by two photon photopolymerisation of a flexible silanol terminated polysiloxane. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2022**, 140(5), 1234–1240.
- 25 Liu, P.; Gu, A. J.; Liang, G. Z.; Guan, Q. B.; Yuan, L. Preparation and properties of novel high performance UV-curable epoxy acrylate/hyperbranched polysiloxane coatings. *Prog. Org. Coat.*, **2012**, 74(1), 142–150.
- 26 王小伟, 向洪平, 刘珠, 刘晓暄. 紫外光固化丙烯酸酯化聚硅氧烷的合成及其弹性体性能研究. *有机硅材料*, **2019**, 33(2), 84–90.
- 27 Wang, S. C.; Xie, M. C.; Yu, B.; Zu, Z. J.; Zhang, L. Y.; Xiang, H. P. Cycloaliphatic epoxy-functionalized polysiloxanes for UV-mask 3D printing *via* cationic photopolymerization. *Addit. Manuf.*, **2025**, 111, 104977.
- 28 Jin, H.; Zhong, X. X.; Zhong, C. C.; Dai, W. S.; Xiang, H. P.; Zhang, L. Y. UV-curable, 3D printable, thermally conductive polysiloxane composites for thermal interface devices. *Addit. Manuf.*, **2025**, 99, 104658.
- 29 Yu, T. X.; Liu, Y. Y.; Tian, F. Y.; Ning, N. Y.; Yu, B.; Tian, M. Silicone elastomer with high elongation at break used in digital light processing 3D printing. *Chin.*

- J. Polym. Sci.*, **2023**, 41(11), 1786–1795.
- 30 Callau, M.; Fajolles, C.; Leroy, J.; Verneuil, E.; Guenoun, P. A silicone-based slippery polymer coating with humidity-dependent nanoscale topography. *J. Colloid Interface Sci.*, **2023**, 642, 724–735.
- 31 Xue, L.; Zhang, Y. Y.; Zuo, Y. J.; Diao, S.; Zhang, J.; Feng, S. Y. Preparation and characterization of novel UV-curing silicone rubber *via* thiol-ene reaction. *Mater. Lett.*, **2013**, 106, 425–427.
- 32 Ju, H. K.; Kang, Y. K.; Lee, C.; Kim, D. W. Fluorinated polymers derived from tetrafunctional cyclic siloxanes possessing low optical loss and high thermo-optic property. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2010**, 520(1), 412–419.