高分子材料科学与工程
POLYMER MATERIALS SCIENCE & ENGINEERING
http://pmse.scu.edu.cn

面向数字光处理 3D 打印的高疏水可光固化有机硅聚氨酯材料

彭广辉，田攀，包建军
（四川大学高分子研究所 先进高分子材料全国重点实验室（四川大学），四川 成都 610065）

摘要：为解决传统有机硅树脂难以兼容光固化 3D 打印工艺，且高疏水性与力学性能难以兼得的技术难题，本研究以聚硅氧烷为软段，通过聚氨酯化学设计并合成了一系列可光固化有机硅聚氨酯树脂，成功应用于数字光处理（DLP）3D 打印。研究表明，以聚硅氧烷为软段的体系（PUA15-PDMS）接触角达 124°，表现出优异的疏水性能，但其力学性能（强度 0.99 MPa）显著低于聚醚型体系（PUA15-PTMG，强度 2.01 MPa）。分子动力学模拟与氢键类型统计分析揭示，聚二甲基硅氧烷（PDMS）体系力学性能劣化的根本原因并非氢键数量的减少，而是氢键网络拓扑结构的差异。PDMS 软段因硅氧键难以作为氢键受体，被“排除”在氢键网络之外，导致应力无法有效传递。通过引入 1, 4-丁二醇（BDO）扩链剂优化硬段结构，PUA12-BDO 的强度和断裂伸长率分别提升至 1.58 MPa 和 86%，同时保持接触角 120°以上，实现了力学与疏水性的协同优化。该树脂黏度适宜（30 ℃以上<3000 mPa•s），热稳定性良好（$T_{5\%}$=281 ℃），DLP 打印结构边缘清晰、细节完整，在高精度疏水功能器件的数字化制造领域具有应用潜力。

关键词：光固化有机硅聚氨酯；数字光处理 3D 打印；疏水；氢键网络

数字光处理（DLP）3D 打印技术是制造复杂结构功能器件的关键平台，其性能高度依赖于光固化树脂[1, 2]。开发具有高疏水性的树脂对于拓展其在自清洁表面、微流控及生物医学等领域的应用至关重要[3-5]。有机硅材料（如聚二甲基硅氧烷）具有极低的表面能和优异疏水性，是理想的候选材料[6, 7]。然而，传统有机硅树脂依赖于热固化或铂催化反应，存在固化慢、精度低及与光聚合工艺不兼容等问题。近年来，研究者尝试通过多种策略实现有机硅的 3D 打印[8]。墨水直写（DIW）技术虽可成型高粘度有机硅墨水，但其打印精度通常仅为数百微米量级，难以满足高精度器件（如微流控芯片、微透镜阵列等）的制造需求[9]。基于硫醇-烯点击化学的光固化有机硅体系虽可实现较高精度的 DLP 打印，但该类树脂多为双组分体系，混合后开放期短，树脂稳定性差，限制了其实际应用[10, 11]。

基于此，本研究提出了一种面向 DLP 打印的高疏水、光固化有机硅聚氨酯材料的制备新策略。通过将含羟基的聚硅氧烷作为软段引入聚氨酯主链，并利用异氰酸酯与丙烯酸羟酯的封端反应引入光敏基团，构建出兼具聚氨酯力学可调性与有机硅疏水性的光固化材料。进一步，评估了该树脂的流变行为与 DLP 打印适应性，测试了其力学和热性能。论文通过分子动力学模拟的方法，分析不同多元醇类型对体系力学性能的影响机理，揭示了氢键网络拓扑结构决定材料力学性能的内在规律。

1 实验部分

1.1 实验原料

羟丙基封端聚二甲基硅氧烷（HTPDMS，分子量为 2340），安徽明怡硅业有限公司；异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI，99%），4，4’-二氨基二环己基甲烷（PACM，98%），丙烯酸羟乙酯（HEA，99%），山东科源生化有限公司；聚四氢呋喃（PTMG，分子量为 2000），1，4-丁二醇（BDO，分析纯），二月桂酸二丁基锡（DBTDL），苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦，丙酮，上海麦克林生化科技股份有限公司。所有试剂均直接使用，未经进一步纯化。

1.2 光固化有机硅聚氨酯材料的制备

1.2.1 光固化聚氨酯预聚体及 DLP 树脂的制备：首先将多元醇在 90℃下真空脱水 3 h。随后，按设计配方将脱水后的 HTPDMS（或 PTMG）与 IPDI 加入三口烧瓶中，搅拌均匀后加入催化剂 DBTDL（占总质量的 200 ppm），在 80 ℃油浴下反应 2 h；然后降温到 60 ℃，加入扩链剂（BDO 或 PACM）继续反应 1 h 得到端异氰酸酯预聚体；最后，在预聚体中加入计量 HEA 进行封端反应，得到光固化聚氨酯预聚体（Urethane acrylate, UA），具体配方见 Tab.1。

Tab. 1 Formulation of photocurable urethane acrylate prepolymer

Samples	NCO:OH(mole ratio)	IPDI, g	PTMG, g	HTPDMS, g	BDO, g	PACM, g	HEA, g
UA15-PTMG	1.5	3.5	21	0	0	0	1.29
UA15-PDMS	1.5	3.5	0	25	0	0	1.29
UA12-PDMS	1.2	2.85	0	25	0	0	0.55
UA12-BDO	1.2	7.13	0	25	1.44	0	1.36
UA12-PACM	1.2	7.13	0	25	0	3.37	1.36

为调节粘度以满足 DLP 打印要求，在合成的光固化聚氨酯预聚体中按质量比 6:4 再次添加 HEA（作为反应性稀释剂参与后期光固化打印），再加入树脂总质量 2%的光引发剂苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦，在避光条件下搅拌均匀，即得到用于打印的光固化树脂。

1.2.2 聚合样品 PUA 的制备：配制好的光固化树脂用 DLP 打印机（Photon Ultra, Anycubic）进行打印。参数设定为：底层曝光 35 s（4 层，每层 50 μm），正常层曝光 12 s（层厚 50 μm），紫外光强为 4.5 mW/cm²。打印完成后，样品经异丙醇清洗、真空干燥 5 min，并于紫外光下后固化 10 min，制得 DLP 打印样品。聚合样品的编号为对应光固化聚氨酯预聚体前加字母 P，如 PUA15-PTMG。

1.3 测试与表征

1.3.1 红外表征：采用傅里叶变换红外光谱（Nicolet iS50，Thermo Fisher，美国）验证反应进程，扫描范围为 4000-600 cm^{-1}。

1.3.2 力学性能测试：使用万能材料试验机（68TM-10，INSTRON，美国）进行拉伸测试，拉伸速率为 50 mm/min，测试按照 GB/T 528-2009《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》进行，采用 3 型哑铃状试样。每个样品平行测试 5 次，结果取平均值。

1.3.3 热稳定性分析：通过热重分析仪（TGA2，METTLER TOLEDO，瑞士）在氮气氛围下（60 mL/min）以 10 ℃/min 的速率升温至 800℃进行表征。

1.3.4 水接触角测定：使用接触角测量仪（DSA30，KRUSS，德国）测定样品的静态水接触角。测试液体为去离子水，单次滴加体积为 4 μL。每个样品选取 5 个不同位置进行测量，结果取平均值。

1.3.5 表面元素分析：表面化学组成与元素分布分别利用 X 射线光电子能谱（AXIS Supra，Kratos，英国）和扫描电镜配套能谱仪（Octane Elect Super，EDAX，美国）进行分析，EDS 在测试前进行喷铂处理 120 s。

1.3.6 粘度测试：树脂流变性能通过流变仪（RS1，HAAKE，德国）在 20-60℃内，升温速率为 2℃/min，剪切速率 10 s^{-1}下测定。

1.3.7 表面形貌表征：使用场发射扫描电子显微镜（Apreo S HiVoc，Thermo Fisher，美国）观察打印样品的表面形貌以评估打印精度。测试前制品在真空条件下进行喷铂处理，溅射时间 120 s。观察时加速电压为 15 kV。

1.3.8 分子动力学计算：使用 Materials Studio 软件进行分子模拟以计算内聚能密度和统计氢键类型数量。

2 结果与讨论

2.1 光固化聚氨酯预聚体的结构表征

Fig.1 为异氰酸酯预聚体及其与 HEA 进行封端反应后所得光固化聚氨酯的红外光谱对比图。封端后，2261 cm^{-1} 处异氰酸酯基团（-NCO）的特征吸收峰基本消失，1729 cm^{-1} 处羰基（C=O）吸收峰显著增强，证实了预聚体末端的-NCO 已与 HEA 充分反应；同时，在 1635 cm^{-1} 附近出现了归属于丙烯酸酯 C=C 双键的吸收峰，表明光敏基团已成功引入。1261 cm^{-1}、798 cm^{-1} 分别归属于 Si-CH_3、Si-C 的特征峰，以及 Si-O-Si 伸缩振动呈现的 1099 cm^{-1} 和 1026 cm^{-1} 双峰分裂形态，均与文献报道的 PDMS 红外特征高度吻合，证实了聚硅氧烷软段成功接入主链并保持结构完整性。值得注意的是，3345 cm^{-1} 处归属于氢键化 N-H 的宽吸收峰及 1729 cm^{-1} 处羰基峰的不对称展宽，暗示体系中存在复杂的氢键网络；而 1026 cm^{-1} 处 Si-O-Si 的尖锐峰形则间接表明硅氧键作为氢键受体的能力较弱。

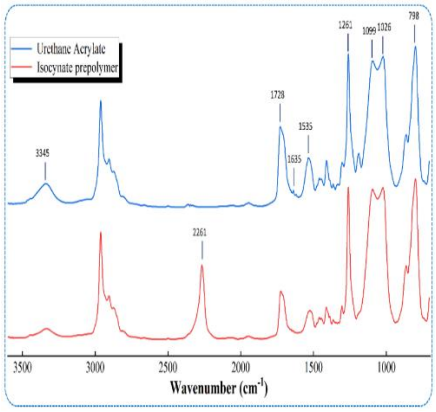


Fig. 1　FT-IR spectra of the isocyanate prepolymer and the resulting urethane acrylate

2.2 软段结构对光固化树脂力学性能的影响

Fig.2 为基于不同软段及扩链剂制备的光固化树脂的拉伸应力-应变曲线。由图可见，以 PTMG 为软段的体系（PUA15-PTMG，曲线 1）呈现出典型的韧性材料特征，其断裂强度为 2.01 MPa，断裂伸长率达 54.7%；而以 PDMS 为软段的体系（PUA15-PDMS，曲线 2）断裂强度仅为 0.99 MPa，断裂伸长率为 46.3%，其力学性能在强度和延展性上均显著低于聚醚型体系。一般而言，这一差异可归因于聚硅氧烷软段的本征结构，其主链由 Si-O-Si 键构成，其键长长、键角大，分子链具有极高的柔顺性，且分子间作用力极弱[12]。这种“过柔”特性导致材料受力时分子链易滑移，难以形成有效的物理交联点或应力承载点，从而宏观上表现为强度与模量偏低。然而，上述解释尚停留在定性层面，PDMS 体系力学性能劣化的微观机理仍需系统探究。为此，本研究采用 Materials Studio 软件进行分子动力学模拟，从内聚能密度、氢键网络结构及微相分离行为等多个维度进行深入分析。

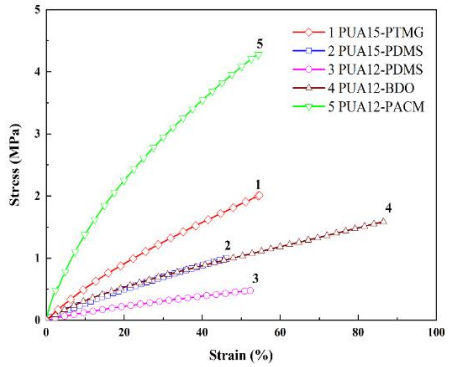


Fig. 2　Tensile properties of photocured resins with various soft segments and chain extenders

光固化树脂交联分子模型参考文献方法构建[13]。首先将光固化聚氨酯预聚体和稀释剂 HEA 的 C=C 双键修改为 C-C 单键，标记反应位点并搭建无定形晶胞，通过交联脚本完成体系交联。交联分子经结构优化、退火及动力学计算后用于后续分析。结构优化及退火均采用 COMPASSIII力场，静电能采用

Ewald 方法计算，范德华力采用 Atom-based 方法计算，退火温度范围为 300-800 K。随后在 NPT 系综（298 K，0.0001 GPa）下进行 500 ps 分子动力学计算获取平衡构象，氢键统计和内聚能密度计算均基于 NPT 生成的多帧文件。内聚能密度通过 Forcite 模块分析程序获得。氢键判定标准为键长 1.0-2.4 Å、键角 120-180 °，氢键密度定义为氢键摩尔数量与体系体积之比，氢键类型和数量的统计通过 Perl 脚本计算完成。

Fig.3(a)和(b)分别为 PUA15-PTMG 和 PUA15-PDMS 体系的平衡构象图，其中浅色代表聚氨酯预聚体链段，深色代表稀释剂聚合形成的 PHEA 链段。从构象对比可见，PTMG 体系中 PHEA 链段与 PU 链段混杂更为均匀，而 PDMS 体系中两相分布存在明显的区域化倾向。Fig.3(c)为两种体系的内聚能密度计算结果，PUA15-PDMS 的内聚能密度（均值 346 J/cm^3）显著低于 PUA15-PTMG（均值 462 J/cm^3），这与引入聚硅氧烷软段导致分子间作用力减弱的预期相符。然而，Fig.3(d)所示的氢键密度统计却给出了一个反直觉的结果，PUA15-PDMS 体系的氢键密度（均值 4.17×10^{-3} mol/cm^3）略高于 PUA15-PTMG 体系（均值 3.99×10^{-3} mol/cm^3）。这意味着，尽管 PDMS 体系的内聚能及力学性能显著劣于 PTMG 体系，其氢键数量却并未减少，甚至有所增加。这一矛盾强烈暗示，氢键的数量并非决定力学性能的关键因素，而氢键的类型与分布可能起着更为关键的作用。

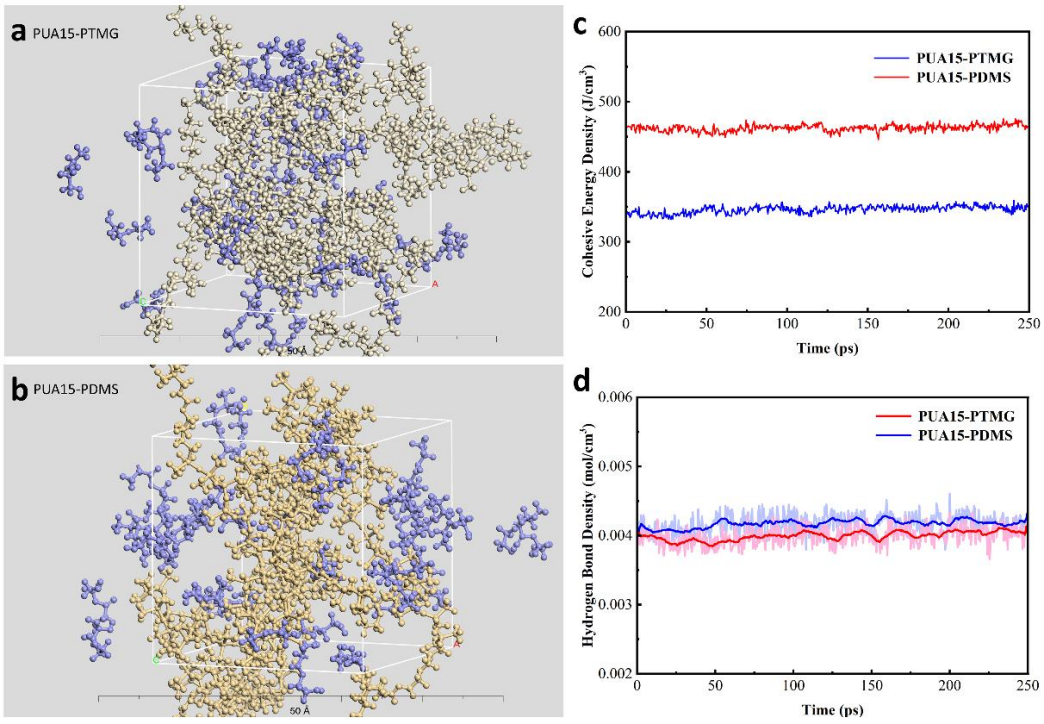


Fig. 3　Molecular simulation of photocured resins with different soft segments: (a, b) equilibrium conformations; (c) cohesive energy density; (d) hydrogen bond density

利用 Perl 脚本统计了两种体系中氢键的类型构成及数量分布，二者展现出截然不同的氢键网络结构（Tab.2）。在 PUA15-PTMG 体系中，氢键分布较为均衡，聚丙烯酸酯主链内部氢键占主导（72.09%），同时存在相当比例的聚丙烯酸酯-PU 软段氢键（11.95%）及 PU 硬段-PU 软段氢键（2.42%）。PTMG 软段中的醚氧原子（C-O-C）作为氢键受体，成功参与了与 PHEA 羟基及 PU 硬段 N-H 的相互作用，形成了“软段-硬段-聚丙烯酸酯”三者互联的氢键网络结构，为应力在材料中的均匀传递提供了结构基础。反观 PUA15-PDMS 体系，氢键分布呈现明显的“两极分化”。聚丙烯酸酯主链内部氢键（78.49%）及聚丙烯酸酯-PU 硬段氢键（19.19%）合计占比高达 97.68%；而涉及软段的氢键（聚丙烯酸酯-PU 软段及 PU 硬段-PU 软段）总和仅占 1.29%，其中 PU 硬段-PU 软段氢键完全消失。这是由于 PDMS 主链的硅

氧键（Si-O-Si）虽理论上可作为氢键受体，但氧原子两侧连接着体积较大的硅原子和甲基，空间可及性差；同时 Si-O 键具有部分双键特性，氧原子电子云密度较低，使其与 O-H 或 N-H 供体形成氢键的能力远弱于醚氧。因此，PDMS 软段几乎无法融入氢键网络，被“排除”在体系的主要相互作用之外。

Tab. 2 Hydrogen bond types, donors, acceptors, and their distributions in PTMG and PDMS systems

Hydrogen bond types	Donors	Acceptors	PTMG system, number (%)	PDMS system, number (%)	Trend*
Inter-polyacrylate main chain	PHEA hydroxy O-H	PA carboxyl C=O PA hydroxy O-H	72.09	78.49	↑
Polyacrylate-PU hard segment	PHEA hydroxy O-H Urethane N-H	Urethane carboxyl C=O PA carboxyl C=O PA hydroxy O-H	11.76	19.19	↑
Inter-PU hard segment	Urethane N-H	Urethane carboxyl C=O	1.78	1.03	↓
Polyacrylate-PU soft segment	PHEA hydroxy O-H	Ether C-O-C (PTMG) Ether Si-O-Si (PDMS)	11.95	1.29	↓↓
PU hard segment-PU soft segment	Urethane N-H	Ether C-O-C (PTMG) Ether Si-O-Si (PDMS)	2.42	0	↓↓

*Trend indicates the degree of hydrogen bond changes of PDMS system compared to PTMG system

上述氢键网络结构的本质差异，为理解两种体系力学性能的悬殊提供了关键线索。在 PTMG 体系中，软段通过氢键与聚丙烯酸酯主链及 PU 硬段形成广泛连接，使得软段在拉伸过程中能够参与应力承载，形成协同变形，这是 PTMG 体系具有较高强度和伸长率的根本原因。而在 PDMS 体系中，软段几乎不参与氢键网络，处于“孤立”状态。尽管此时聚丙烯酸酯主链因为相分离形成更密集的内部氢键，但由于缺乏软段的桥梁作用，拉伸时不能有效传递应力，导致整体网络无法协同变形，最终材料在较低应力下即发生断裂。这个结果充分说明，氢键网络的“拓扑结构”，而非单纯的氢键数量，是决定光固化有机硅聚氨酯材料力学性能的关键因素。

2.3 改变软段结构提高材料性能

为进一步提升 PDMS 体系的力学性能，通过调控异氰酸酯指数及引入扩链剂对硬段结构进行优化（Fig.2 中曲线 3~5）。当 NCO:OH 由 1.5 降至 1.2（PUA12-PDMS）时，预聚体分子量增加，但硬段含量相应减少，导致强度进一步下降（0.47 MPa），表明单纯提高分子量难以补偿 PDMS 软段带来的力学缺陷。引入小分子扩链剂 BDO 后，硬段含量从 PUA12-PDMS 的 10.2%增加至 PUA12-BDO 的 25.5%后，硬段间氢键（Inter-PU hard segment）数量增加，形成了更完善的物理交联网络，从而显著提高强度和伸长率，强度和伸长率分别提升至 1.58 MPa 和 86%。将扩链剂换为 PACM（PUA12-PACM）后，引入的脲键（-NH-CO-NH-）可形成比氨基甲酸酯更强的多重氢键（双齿甚至三齿），进一步强化硬段聚集区，因此 PUA12-PACM 的强度（4.28 MPa）远高于 PUA12-BDO（1.58 MPa），但其伸长率有所下降（55% vs. 86%），表明过高的交联密度会限制链段运动。

需要指出的是，本研究未直接对比不含 PDMS 的扩链体系。已有数据表明，PTMG 体系（PUA15-PTMG）虽具有较高强度（2.01 MPa），但其表面亲水（接触角 86°）。而 PDMS 体系既能保持高疏水性，同时增加硬段含量并引入强氢键作用的扩链剂，可有效补偿 PDMS 软段因氢键网络“孤立”导致的力学性能缺陷，为高性能有机硅光固化树脂的设计提供了有效策略。

2.4 表面润湿性能

不同软段及扩链剂体系光固化树脂的水接触角测试结果见 Fig.4。PUA15-PTMG 体系的接触角为 86°，表现出一定的亲水性，这与聚醚软段本身的极性特征相符。改成聚硅氧烷软段后，所有体系的接触角均显著提升至 120°以上，其中 PUA15-PDMS 和 PUA12-PDMS 均达到 124°，表明 PDMS 链段在材料表面富集，有效降低了表面能。引入 BDO 或 PACM 扩链剂后，接触角略有下降，但仍保持优异的高疏水特性。这一结果表明，软段结构是决定材料表面性质的主导因素，硬段含量的增加对表面疏水性影响有限，PDMS 体系的表面疏水性能在不同配方下均保持稳定。

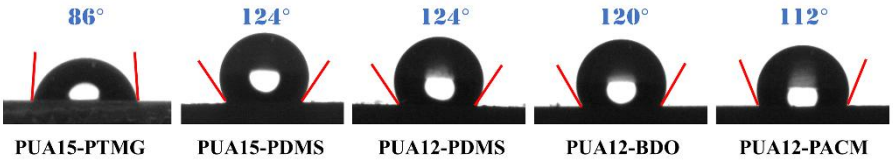


Fig. 4　Contact angles of photocured resins with different soft segments

表面分析佐证见 **Fig.5**。Fig.5(a)为 PUA15-PDMS 体系的 EDS 能谱图。定量分析表明，样品表面 C、N、O、Si 的原子含量分别为 57.07%、5.58%、24.58%和 12.77%。在约 1.73 keV 处可观察到 Si 的 K_α 特征峰，证实了硅元素的存在；同时，0.51 keV 处的 O 峰、0.36 keV 处的 N 峰和 0.28 keV 处的 C 峰也清晰可见。结合 Si 元素面分布图(Fig.5(b))可知，Si 元素在材料表面分布较为均匀，但局部区域的亮度差异说明了微相分离的存在。样品表面的 Si 原子含量（12.77%）高于根据配方计算的理论值（10.04%），证实了聚硅氧烷链段在材料表面发生了富集。XPS 分析进一步证实，这些硅元素均以 Si-C 和 Si-O 键形式存在(Fig.5(c)和(d))，表明富集于表面的是完整的聚硅氧烷链段。

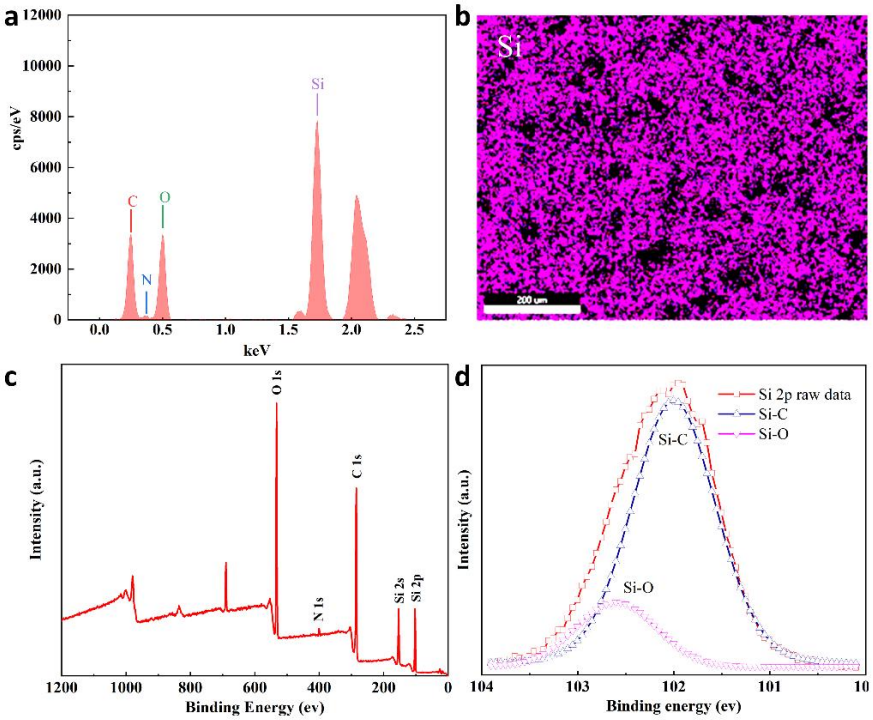


Fig. 5　Surface elemental analysis of PUA15-PDMS: (a) EDS spectrum; (b) Si elemental mapping; (c) XPS survey spectrum; (d) high-resolution Si 2p XPS spectrum

2.5 DLP 打印性能

综合考量打印工艺性与力学性能，最终选择 UA12-BDO 预聚体为基础配制 DLP 打印树脂。BDO 扩链剂在显著提升体系力学强度的同时，对疏水性和粘度的影响最小，使 UA12-BDO 在打印性能与力

学性能之间达到了最佳平衡。**Fig.6** 展示了该树脂的打印性能相关表征结果。

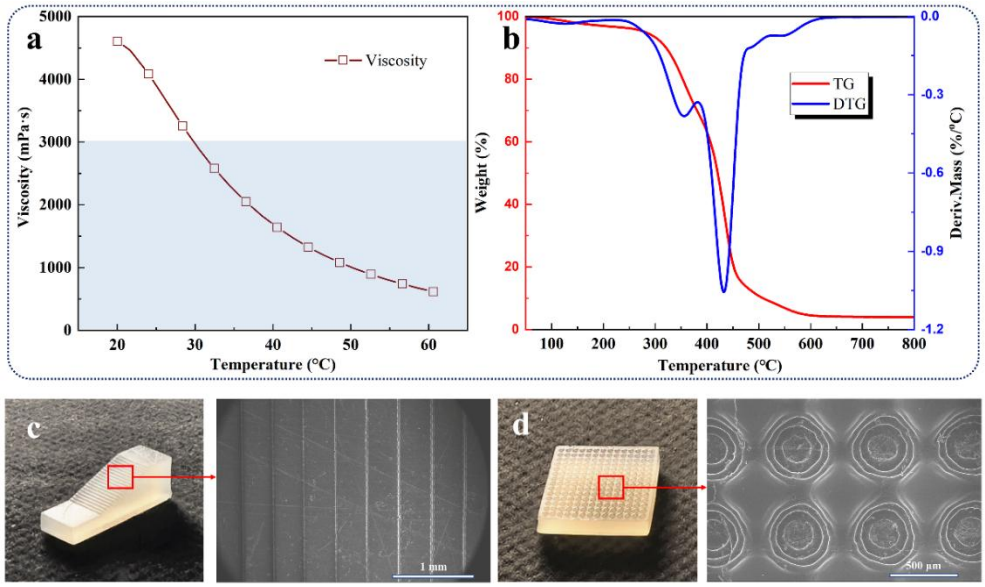


Fig. 6　Printing performance of PUA12-BDO resin: (a) viscosity-temperature curve; (b) TGA and DTG curves; (c, d) photographs and SEM images of printed structures

Fig.6(a)为 PUA12-BDO 固化物的热重分析曲线。材料失重 5%的温度为 281℃，表明其具有较好的热稳定性。DTG 曲线呈现典型的聚氨酯双峰分解特征，低温峰（355℃）对应于聚氨酯硬段的分解，高温峰（433℃）归属于聚硅氧烷软段的分解。Fig.6(b)为树脂的粘度-温度曲线，在固定剪切速率 10 s^{-1} 下，30 ℃以上粘度均低于 3000 mPa·s，满足 DLP 打印对树脂流动性的要求。在 DLP 实际打印过程中，树脂在料槽中主要经历低剪切速率的流平过程，因此本测试条件具有一定代表性。Fig.6(c)和(d)还呈现了打印的台阶样品和微阵列样品的照片及 SEM 图像，可见所制备的结构边缘清晰、细节完整，表现出良好的打印精度和成型能力。综上，PUA12-BDO 树脂兼具良好的热稳定性、适宜的打印粘度及优异的成型精度，在高精度疏水功能器件的 DLP 打印领域具有应用潜力。

3 结论

本研究成功开发了一类可 DLP 打印的高疏水光固化有机硅聚氨酯材料，解决了传统有机硅树脂难以兼容光固化 3D 打印的难题。通过分子模拟与氢键类型统计分析，揭示氢键网络的拓扑结构——而非氢键密度——是决定材料力学性能的关键因素。引入 BDO 扩链剂优化硬段结构后，所得树脂兼具优异的疏水性与良好的力学性能，且热稳定性好、打印精度高，为疏水功能器件的数字化制造提供了新的材料设计方案。

参考文献：

[1] Tan J L, Zhu W, Zhou K. Recent progress on polymer materials for additive manufacturing[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30: 2003062.
[2] Alejandra S, Marcileia Z, Victor S, et al. Chemistry in light-induced 3D printing[J]. ChemTexts, 2023, 9: 4.
[3] Gao S, Pei L, Yan L, et al. Fluoropolymer-free treated polyamide fiber inspires hydrophobic, chemically durable liquid removal and self-cleaning performance[J]. Fibers and Polymers, 2025, 26: 1-15.
[4] Max J M, Niclas W, Nicolas H, et al. Combining hydrophilic and hydrophobic materials in 3D printing for fabricating microfluidic devices with spatial wettability[J]. Advanced Materials Technologies, 2021, 6: 2170054.
[5] Karim C K, Beheshteh S, Atyeh R. Superhydrophobicity: advanced biological and biomedical applications[J]. Biomaterials Science, 2019, 7: 3110-3137.
[6] He M, He Y, Lu D, et al. Supramolecular dynamics-enhanced synergistic antifouling mechanisms for enhanced membrane

antifouling and permeability[J]. Nature Communications, 2025, 16: 6956.
[7] Wang X, Khaskhoussi A, Hu X, et al. Surface energy and microstructural analyses of novel highly hydrophobic magnesium phosphate cement coatings[J]. Cement and Concrete Composites, 2025, 163: 106168.
[8] Cai K, Wang H, Xia J, et al. Spray-driven assembly of micro/nano hierarchical structures in photocurable organosilicon/silica hybrid superhydrophobic coatings[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 511: 161812.
[9] Liravi F, Toyserkani E. Additive manufacturing of silicone structures: a review and prospective[J]. Additive Manufacturing, 2018, 24: 232-242.
[10] Carl J T, Johanna J S, Andrew J B. Modular elastomer photoresins for digital light processing additive manufacturing[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9: 39708-39716.
[11] Xin T Y, Yuan Y L, Yue F T, et al. Silicone elastomer with high elongation at break used in digital light processing 3D printing[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2023, 41: 1786-1795.
[12] Hao R, Jing H, Wang Q, et al. Tailoring dynamic chains of cross-linked PDMS to hinder oil penetration[J]. Advanced Materials Technologies, 2024, 10: 2401176.
[13] Tian P, Yang S, Hou N, et al. High-performance photocurable resins derived from small-molecule naphthalene-type epoxides: enabled by biphenyl main and side-chain editing[J]. Polymer, 2025, 329: 128464.

Highly Hydrophobic Photocurable Silicone Polyurethane Material for Digital Light Processing 3D Printing

Guanghui Peng, Pan Tian, Jianjun Bao
(*Polymer Research Institute of Sichuan University, State Key Laboratory of Advanced Polymer Materials, Chengdu 610065, China*)

ABSTRACT: A series of photocurable silicone polyurethane resins were designed and synthesized via polyurethane chemistry using polysiloxane as soft segments, and successfully applied in digital light processing (DLP) 3D printing. The polysiloxane-based system (PUA15-PDMS) exhibits excellent hydrophobicity with a water contact angle of 124°, but its mechanical properties (tensile strength of 0.99 MPa) are significantly inferior to those of the polyether-based counterpart (PUA15-PTMG, 2.01 MPa). Molecular dynamics simulations and statistical analysis of hydrogen bond types reveal that the deteriorated mechanical performance of the PDMS system does not originate from a reduction in the density of hydrogen bonds, but from the distinct topology of the hydrogen-bonding network. Due to the poor hydrogen-accepting ability of siloxane bonds, the PDMS soft segments are excluded from the hydrogen-bonding network, leading to inefficient stress transfer. By introducing BDO as a chain extender to optimize the hard segment structure, the resulting PUA12-BDO resin achieves a tensile strength of 1.58 MPa and an elongation at break of 86%, while maintaining a contact angle above 120°, demonstrating synergistic a optimization of mechanical and hydrophobic properties. The resin exhibits suitable viscosity (<3000 mPa·s above 30 °C), good thermal stability ($T_{5\%}$=281 °C), and excellent printing accuracy with well-defined structures, showing great potential for the digital fabrication of high-precision hydrophobic functional devices.

Keywords: photocurable silicone polyurethane; digital light processing 3D printing; hydrophobicity; hydrogen-bonding network