

· 研究论文 ·

乙烯基超支化聚硅氧烷改性离型涂层及其性能

庄铭彦 王延东 袁锴*

(南京大学化学化工学院 高性能高分子材料与技术教育部重点实验室 南京 210023)

摘要 在近几十年中,有机硅涂层已成为应用最广泛的防粘涂层.其性能主要取决于3个因素:交联密度、表面能和表面粗糙度.在电子工业快速发展的背景下,开发具有更高机械性能和更好离型性能的离型涂层愈发成为一项挑战.在本工作中,我们开发了一种用于有机硅离型涂层的乙烯基超支化聚硅氧烷,并将其应用于离型剂配方改性.结果表明,改性后的离型涂层拉伸强度最高可接近原有的300%,而且更致密的交联网络还提高了离型涂层的稳定性,并显著减少了聚合物链段从涂层到压敏胶的迁移,从而使剥离力低至13.84 g/25mm,并具有96.2%的高残余黏着率.本工作也探究了交联结构的变化对剥离力、表面粗糙度和表面能的影响.此外,热重分析结果显示改性离型剂具有良好的热稳定性,表明其在工业应用中具有广阔的应用前景.

关键词 离型涂层,超支化聚硅氧烷,加成型硅橡胶

引用: 庄铭彦,王延东,袁锴.乙烯基超支化聚硅氧烷改性离型涂层及其性能.高分子学报,2025,56(11),2058-2066

Citation: Zhuang, M. Y.; Wang, Y. D.; Xi, K. Vinyl hyperbranched polysiloxane modified release coating and its properties. *Acta Polymerica Sinica*, 2025, 56(11), 2058-2066

离型涂层主要分为3大类:有机硅离型涂层、含氟离型涂层和非硅离型涂层.其中,由加成型硅橡胶(ASR)和助剂组成的有机硅离型涂层是目前应用最广泛的离型涂层^[1],在防污表面^[2-4]、自清洁表面^[5-7]、电子工业加工表面^[8-10]等领域应用广泛.

近年来,电子工业的快速发展对高性能有机硅离型涂层的性能提出了越来越大的挑战^[11,12],许多研究者针对有机硅链段本身结构和性能进行了研究和调控来提升离型涂层的性能,例如:引入含氟链段降低离型涂层表面能.此外,离型涂层的离型性能不仅仅与表面能有关,如Mori等^[13]发现离型涂层结构对剥离力有显著影响;Li等^[14]通过表面粗糙度变化证明了剥离力的显著变化;Liang等^[15]研究了交联密度对离型性能的影响.乙烯基硅油是有机硅离型涂层配方中重要的组成

部分,并且乙烯基的含量能对硅橡胶的交联网络产生显著的影响,在此基础上,有必要从乙烯基硅油的结构出发,研究离型涂层性能与表面能、表面粗糙度和交联密度之间的关系.

超支化聚硅氧烷(HPSi)因其低黏度、低表面能和大量可设计的反应性官能团^[16-19]而被广泛用于材料改性.例如:Wang等^[20]设计并合成了一种乙氧基封端的超支化聚硅氧烷,研究了其对防污涂层性能的影响和作用机理.同样地,在ASR中,含有乙烯基的超支化硅氧烷可以提供大量的额外交联位点,能有效提升离型涂层的交联密度,从而提升涂层的机械性能,改善离型涂层的表面形貌.

为了开发高性能离型涂层配方,本工作首先合成了一种含有乙烯基的超支化聚硅氧烷(HPVSi),并对其结构和对硅橡胶的影响进行了

2025-07-02收稿,2025-07-29录用,2025-09-30网络出版;中央高校基本科研业务费专项资金(项目号020514380274)资助.

*通信联系人, E-mail: xikai@nju.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2025.25140; CSTR: 32057.14.GFZXB.2025.7451

表征. 此外通过一系列分析技术研究了各种因素对释放性能的影响, 包括机械性能测试、交联密度分析、表面能测量和扫描电子显微镜(SEM). 这些研究为开发更有效的离型涂料配方提供了有价值的理论与实践依据.

1 实验部分

1.1 主要原料及仪器

商用离型膜配方: 乙烯基硅油(PVMS, 6000 mPa·s, 乙烯基含量 Vi%=0.23 wt%, 30% 甲苯溶液)、含氢硅油(PMHS, 氢含量 H%=0.9 wt%)、铂催化剂(Karstedt's catalyst, 2% Pt)及涂布基膜: 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜由扬州万润光电科技有限公司提供. 用于硅橡胶(SR)的 Vi-PDMS (5000 mPa·s, Vi%=0.12 wt%)、多乙烯基硅油(Vi%=10.0 wt%)和 PMHS (H%=0.5 wt%)购自深圳市吉鹏氟硅材料有限公司. 甲基三甲氧基硅烷(MTMS,

95%)购自南京能德新材料技术有限公司, 乙烯基三甲氧基硅烷(VTMS, 97%)购自天津希恩思生化科技有限公司, 盐酸(HCl, 11.9 mol/L)购自南京化学试剂有限公司, TESA 7475 和 Nito 31B 标准压敏胶(PSA)胶带购自深圳市丰腾胶粘剂科技有限公司.

1.2 HPVSi的合成方法

HPVSi的合成根据此前公开的中国专利进行^[21], 其典型合成示意图如图1所示. 首先, 向圆底烧瓶中加入 MTMS (0.9 mol, 122.6 g)和去离子水(0.9 mol, 16.2 g), 在室温下共水解反应 4 h. 后续加入 VTMS (0.4 mol, 57.17 g)、去离子水(0.9 mol, 16.2 g)和溶剂, 使用 HCl 将 pH 值调节至酸性后, 升温继续反应 4 h. 随后, 在真空条件下旋转蒸发除去单体和溶剂后, 得到有一定黏度的产物. 最后, 在真空条件中干燥得到 HPVSi (乙烯基含量约 9.73 wt%).

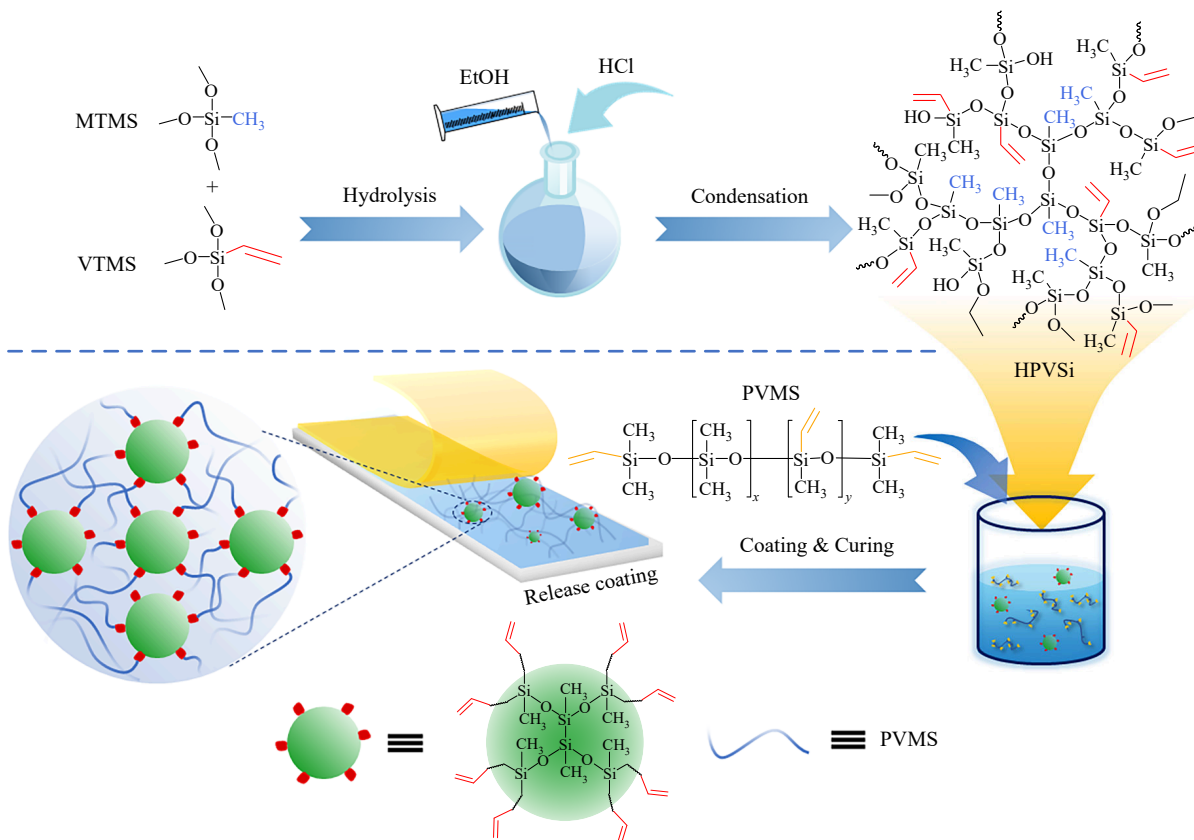


Fig. 1 Synthesis route to HPVSi and preparation of release coatings.

1.3 离型涂层的制备方法

含有不同 HPVSi 比例的离型涂层配方如表 1 所示, 为保持快速固化活性, 商用配方添加催化剂份数较多. 其制备方法如图 1 所示, 将离型涂

层配方中各组分充分混合均匀后, 使用 SZQ 制备器在 PET 膜表面涂布 50 μm 厚的离型涂层, 在 110 $^{\circ}\text{C}$ 下保持 5 min 确保涂层完全固化. 拉伸强度和交联密度测试用样品配方与上述配方相同, 但

Table 1 The formulations of release coatings with different HPVSi ratios.

Sample	Weight (phr)			
	PVMS	PMHS	Pt catalyst	HPVSi
RC	100	0.36	2.55	0
RC _{HV-1}	100	0.40	2.55	1
RC _{HV-2}	100	0.44	2.55	2
RC _{HV-3}	100	0.48	2.55	3
RC _{HV-4}	100	0.52	2.55	4
RC _{HV-5}	100	0.56	2.55	5

其是在方形模具中 110 °C 下保持 30 min 制备的硅橡胶样品, 并使用裁刀切割出测试用特殊形状. 含有不同乙烯基超支化聚硅氧烷含量的硅橡胶采取类似方法制备, 分别将添加了 0 wt%、10 wt%、20 wt%、30 wt% HPVSi 的硅橡胶配方中各个组分充分混合均匀后, 倒入 10 cm × 10 cm 的方形模具中, 在 70 °C 固化 1 h 后转移至 120 °C 烘箱中固化 2 h 制备硅橡胶样品, 最后使用裁刀切割出测试用样条并将其命名为 SR_{HV}.

1.4 表征

傅里叶变换红外光谱(FTIR): 采用带有衰减全反射(ATR)模块的傅里叶变换红外光谱仪(Tensor II, 德国 Bruker)进行测试, 分辨率为 0.4 cm⁻¹, 扫描次数为 32 次, 扫描波数为 4000~400 cm⁻¹.

液体核磁共振(NMR): 使用 AVANCE III 400 MHz (德国 Bruker)进行, 将液体 HTHPSi 样品溶解在氘代氯仿中, 测试频率为 400 MHz.

力学性能及剥离力: 使用 AGX-V2 (日本岛津)测试离型涂层的机械性能和离型性能, 根据 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)测试样品的拉伸性能, 根据 GB/T 529—2008 (硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样))测试样品的撕裂强度, 根据 GB/T 25256—2010 (光学功能薄膜 离型膜 180°剥离力和残余黏着率测试方法)测试涂层的离型性能.

交联密度: 使用平衡溶胀法测定样品的交联密度^[22], 将样品裁剪成一定尺寸(2 cm × 2 cm × 0.1 cm), 并记录初始重量(m_{unex}), 然后将系列样品浸泡在含有 300 mL 甲苯的容器中, 在摇床上保持 120 h, 确保样品完全溶胀, 然后将样品从容器中取出, 使用滤纸吸干表面溶剂后立即称量

溶胀后质量(m_s), 然后将样品在真空干燥箱中 60 °C 下减压干燥过夜, 并重新称重(m_{ex}), 通过公式计算样品的溶胀率(s)、可溶性分数(w_{sol})和聚合物在溶胀样品中的体积分数(v), 交联度(ρ_{cross})和交联之间链段的平均分子量(M_c)使用 Flory-Rehner 方程计算^[22].

表面能和接触角: 分别测量水和二碘甲烷在离型涂层上的静态接触角, 并使用 Owens, Wendt, Rabel and Kaelble (OWRK)法获得离型涂层的表面能.

表面形貌: 采用扫描电子显微镜(SEM, S-4800, 日本 Hitachi)对其表面形貌进行拍摄, 设置加速电压为 10 kV, 电流为 10 μ A. 采用原子力显微镜(Dimension ICON, 德国 Bruker)对样品进行表面粗糙度进行分析, 使用 tapping 模式, 在 1 kHz 下扫描, 分辨率为 256.

热重分析(TGA): 采用热重分析仪(STA449-F3, 德国 Netzche)进行测试, 测试的升温速率为 10 °C/min, 在 30~1000 °C 进行测量.

2 结果与讨论

2.1 傅里叶红外光谱分析及液体核磁共振波谱分析

如图 2(a)所示, 从图中可以看出, HPVSi 中 3060 和 1600 cm⁻¹ 处的红外特征峰对应于原料 VTMS 中的 -C=C- 基团, VTMS 和 MTMS 中 2845 cm⁻¹ 处的红外特征峰归属于 Si-OCH₃ 基团, 在经过水解缩合后峰几乎消失, 并且在 2930~2880 cm⁻¹ 处出现了新的特征峰, 对应于 Si-OCH₂CH₃ 基团, 表明原料成功水解. 从图 2(d)中可以看到, HPVSi 为无色透明液体, 加入光引发剂或热引发剂之后均可以通过乙烯基固化成坚硬的树脂, 并且具有良好的透明性.

通过液体核磁共振可以对超支化聚硅氧烷结构进行进一步表征, HPVSi 的 ¹H-NMR 谱图和 ¹³C-NMR 谱图如图 2(b)和 2(c)所示, 在图 2(b)中 $\delta=0.14$ 处的质子峰可以归属于 Si-CH₃ 中的质子, $\delta=1.20$ 的峰可以归属于 -O-CH₂CH₃ 中 -CH₃ 的质子, $\delta=3.51$ 的峰代表了 -O-CH₃ 中的质子, $\delta=3.80$ 的峰可以归属于 -O-CH₂CH₃ 中 -CH₂ 的质子, $\delta=5.81\sim 6.01$ 的峰对应于 -HC=CH₂ 中的 3 个质子, 由于 VTMS 通过反应形成了聚合物, 其中的乙烯基化学环境有微小的差异, 因此聚合

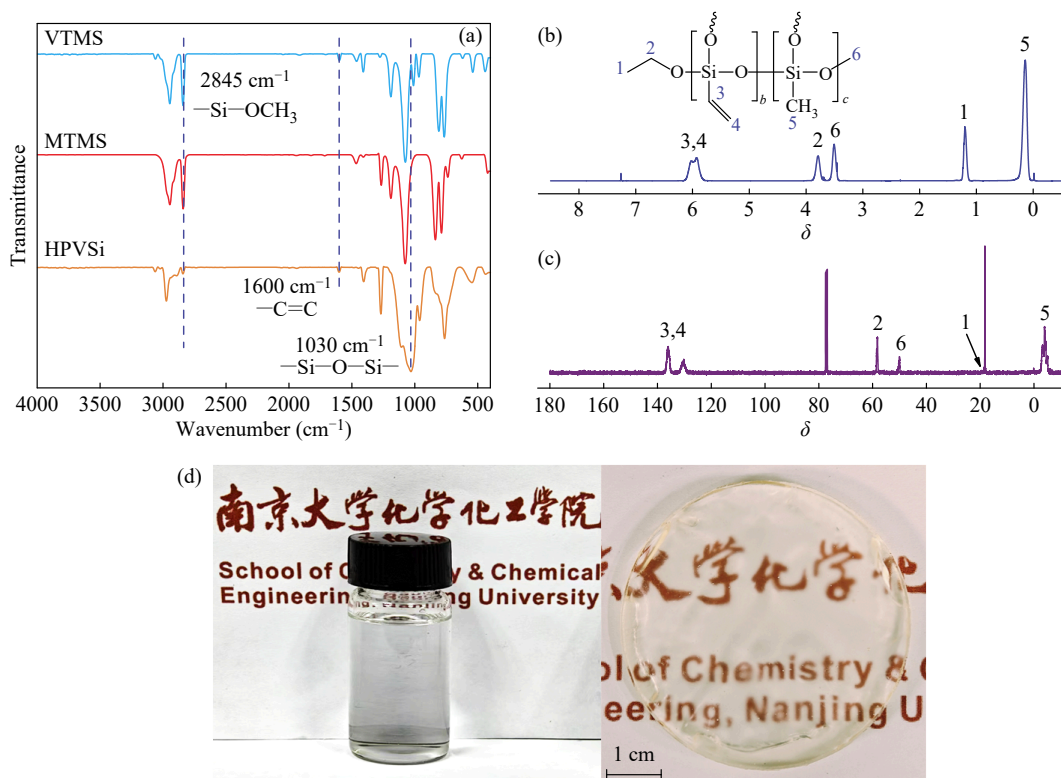


Fig. 2 (a) FTIR spectra of VTMS, MTMS and HPVSi; (b) ^1H -NMR spectrum of HPVSi; (c) ^{13}C -NMR spectrum of HPVSi; (d) Photographs of HPVSi and its cured resin.

物中的乙烯基多重峰合并成较宽的双峰. 在图2(c)中, $\delta=-3.91$ 的峰可以归属于 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 中的碳, $\delta=18.23$ 的峰来自于 $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 中 $-\text{CH}_3$ 的碳, $\delta=50.02$ 的峰可以归属于 $-\text{O}-\text{CH}_3$ 中的碳, $\delta=58.19$ 的峰可以归属于 $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 中 $-\text{CH}_2$ 的碳, $\delta=130.10$ 的峰可以归属于 $-\text{HC}=\text{C}$ 中的碳, $\delta=135.97$ 的峰可以归属于 $=\text{CH}_2$ 中的碳. 这表明 VTMS 和 MTMS 中的甲氧基发生了水解反应, 并成功将乙烯基引入, 表明 HPVSi 的成功合成.

2.2 HPVSi 添加量对硅橡胶力学性能的影响

为了研究超支化结构与线性结构的区别, 可以使用 HPVSi 对线性乙烯基硅油进行较大范围的替换, 如图 3(a) 所示, 随着乙烯基超支化的比例增加硅橡胶的拉伸强度明显增加, 从原有的 0.46 MPa 分别增加到 1.80、1.37 和 1.77 MPa, 分别提升到原有的 391%、297% 和 384%, 但是断裂伸长率出现了明显的下降, 从原有的接近 250% 下降到了不足 50%, 这是硅橡胶的交联密度和硬度的大幅提升所导致的^[23,24], 如表 2 所示. 通过 HPVSi 引入额外交联点时离型涂层机械强度也同样显著增加, 从图 3(b) 中可以看到仅添加 1.0 wt% 的超支化聚硅氧烷时, 拉伸强度就增加

到了约原有 1 倍, 最高可提升至原有拉伸强度的 267%, 这是由于多乙烯官能度 HPVSi 提供的额外交联点可以起到提升交联密度的作用, 从而提高机械强度. 此外, 将 HPVSi 改性硅橡胶与多乙烯基硅油或乙烯基 MQ 树脂改性材料的力学特性进行了比较分析. 相比之下, HPVSi 的引入对材料力学性能和粗糙度的改善更为有效, 但是硬度的提升使其断裂伸长率有一定幅度的下降(表 3).

离型涂层在空气中的热氧化稳定性如图 3(c) 和 3(d) 所示, HPVSi 对离型涂层的残余质量有一定的提升, 在空气条件下从 36.48% 提升至 58.03%. 此外在添加了一定比例的 HPVSi 后, 在空气条件下 $T_{5\%}$ 最高可以达到 441 $^{\circ}\text{C}$, HPVSi 的引入, 通过提高交联密度, 进一步增加了材料的结构稳定性, 由图 3(d) 中曲线可知, 随着 HPVSi 加入, 硅橡胶对应不同降解阶段的 DTG 峰形向高温区移动, 这与 TGA 中结果一致. 空气氛围下, 硅橡胶的热解行为随温度增加而有所变化, 在 350~500 $^{\circ}\text{C}$ 范围内, 分子链主链断键加速($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 解聚), 并伴随着高温下 Pt 催化断链、 β -消除反应、主链重排和回咬环化, 此阶段对应着明显失重特征转

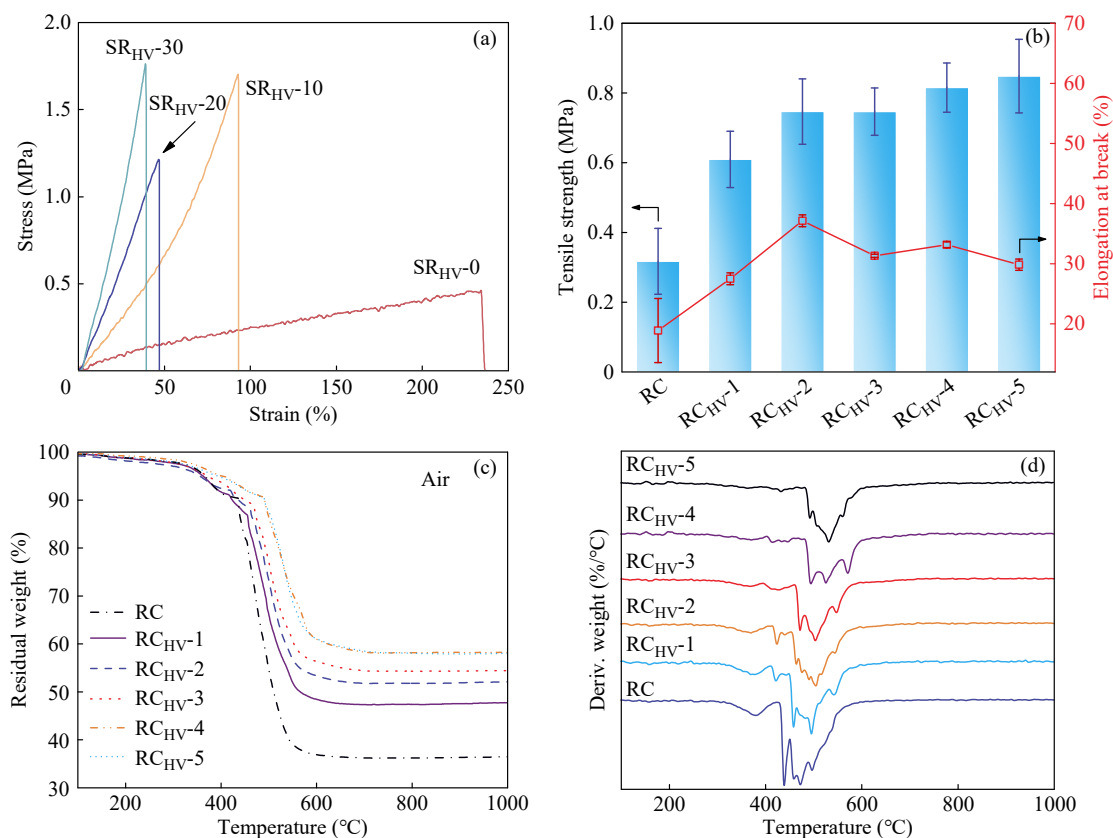


Fig. 3 (a) Stress strain curves of samples; (b) Tensile strength of coatings; (c) TG thermograms of release coatings, (d) DTG thermograms of release coatings.

Table 2 Hardness of samples with different HPVSi ratios.

Sample	Hardness (HA)
SR _{HV} -0	22
SR _{HV} -10	44
SR _{HV} -20	58
SR _{HV} -30	65

Table 3 Mechanical properties of samples with different HPVSi ratios and different poly(vinyl silicone) oils.

Sample	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	RMS (nm)
RC _{HV} -5	0.84	30	1.37
RC _{Vi} -5	0.67	115	/
RC _{MQ} -5 ^[12]	0.23	N/A	15

变, 导致DTG曲线出现多组峰信号^[25,26]. 在具有最高 $T_{5\%}$ 时 T_{\max} 可以达到565 °C, 表明改性离型涂层具有良好热氧化稳定性, 在实际应用中可以承受更高的加工和使用温度.

2.3 涂层剥离性能分析

HPVSi改性离型涂层的剥离力和残余黏着率如图4(a)和4(b)所示, 其测试方法如图4(d)所示,

其中在添加1 wt%的超支化聚硅氧烷时24 h老化和高温老化剥离力均明显下降, 分别从19.98 g/25mm和26.22 g/25mm下降到14.16 g/25mm和20.48 g/25mm. 随着HPVSi添加量的提升, 离型涂层中的乙烯基和烷氧基也不断增加, 因此在经过高温老化时容易与压敏胶表面的极性基团产生反应, 增加粘附力, 导致20 h的老化剥离力出现了上涨. 在残余黏着率方面原有的离型涂层和改性离型涂层均能保持大于90%的良好性能, 随着添加量的不断提升交联密度也不断提升, 使其对游离的小分子有更好的固定作用, 减少其从离型涂层迁移到压敏胶表面. 此外, 图4(c)的实物图表明其具有良好的相容性并且在固化之后具有更好的耐黄变性.

2.4 涂层表面能分析

如图5所示, 测量了水和二碘甲烷在离型涂层上的接触角, 其表面能的变化与表面粗糙度的变化一致, 呈现出先减小后增大的趋势, 并且均具有110°左右的水接触角和大于80°的二碘甲烷接触角, 表明其具有良好的疏水疏油性能.

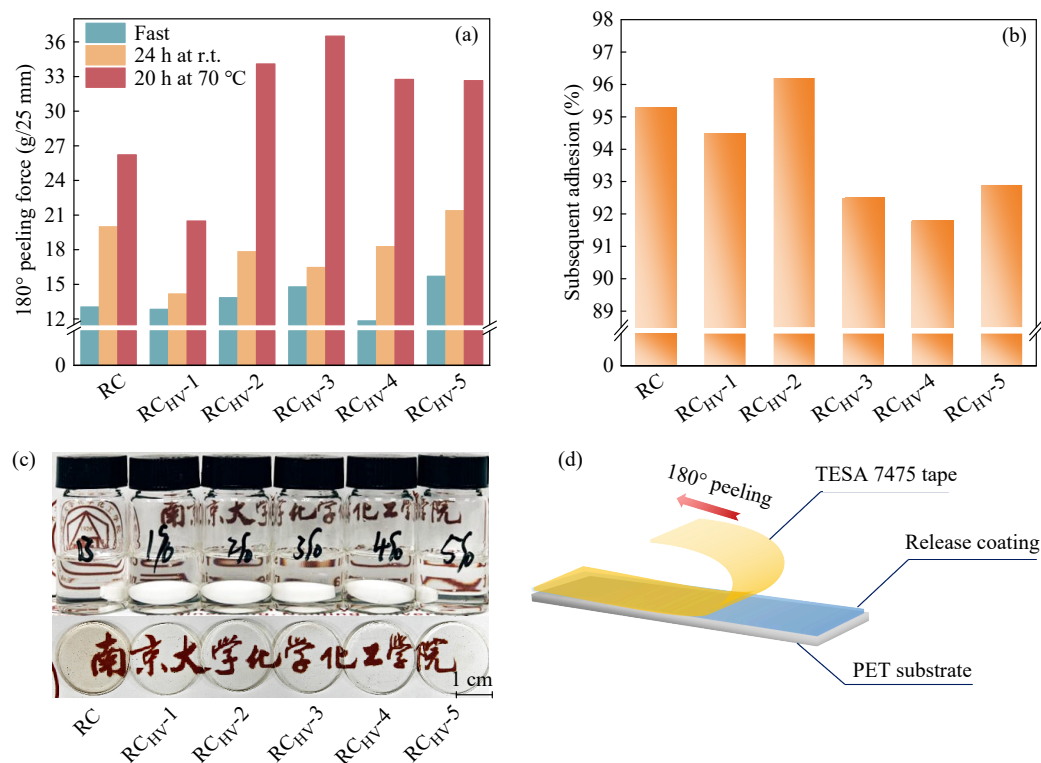


Fig. 4 (a) The 180° peeling force of release coatings; (b) Subsequent adhesion rate of release coatings; (c) Photographs of release agent; (d) Schematic diagram of 180° peeling test.

Table 4 Crosslinking density of release coatings.

Sample	s (%)	w_{sol} (%)	ν	M_c	Crosslinking density ($\times 10^{-4}$ mol/mL)
RC	185.66	1.22	0.49	2721	3.68
RC _{HV-1}	186.66	1.80	0.49	2752	3.63
RC _{HV-2}	177.30	1.87	0.51	2390	4.18
RC _{HV-3}	173.38	1.87	0.53	2183	4.58
RC _{HV-4}	172.55	1.97	0.53	2099	4.76
RC _{HV-5}	167.46	1.90	0.54	1915	5.22

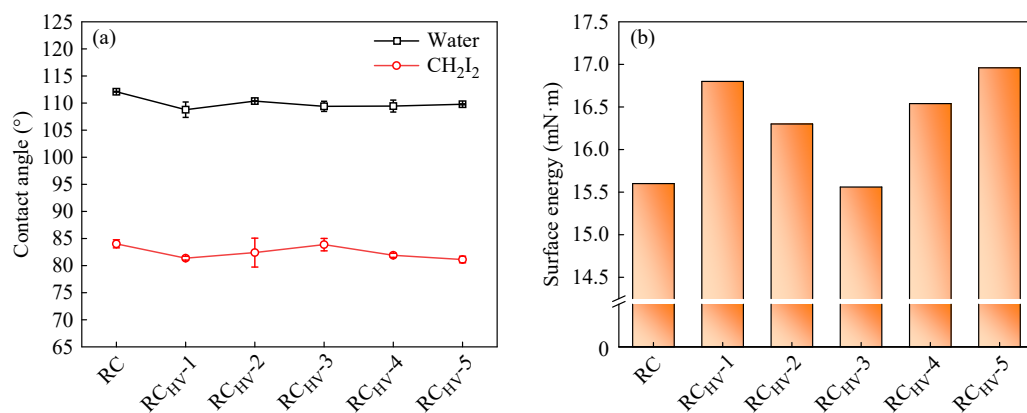


Fig. 5 (a) Water and diiodomethane contact angle of release coatings; (b) Surface energy of release coatings.

2.5 涂层表面形貌分析

如图6所示, 是通过扫描电镜和原子力显微镜拍摄的不同比例离型涂层配方的表面微观形貌

图像. 从图片中可以看出, 离型涂层均具有光滑而均匀的表面微观形貌, 均方根粗糙度最高可下降至原有的75%. 并且额外交联点的引入可以在离

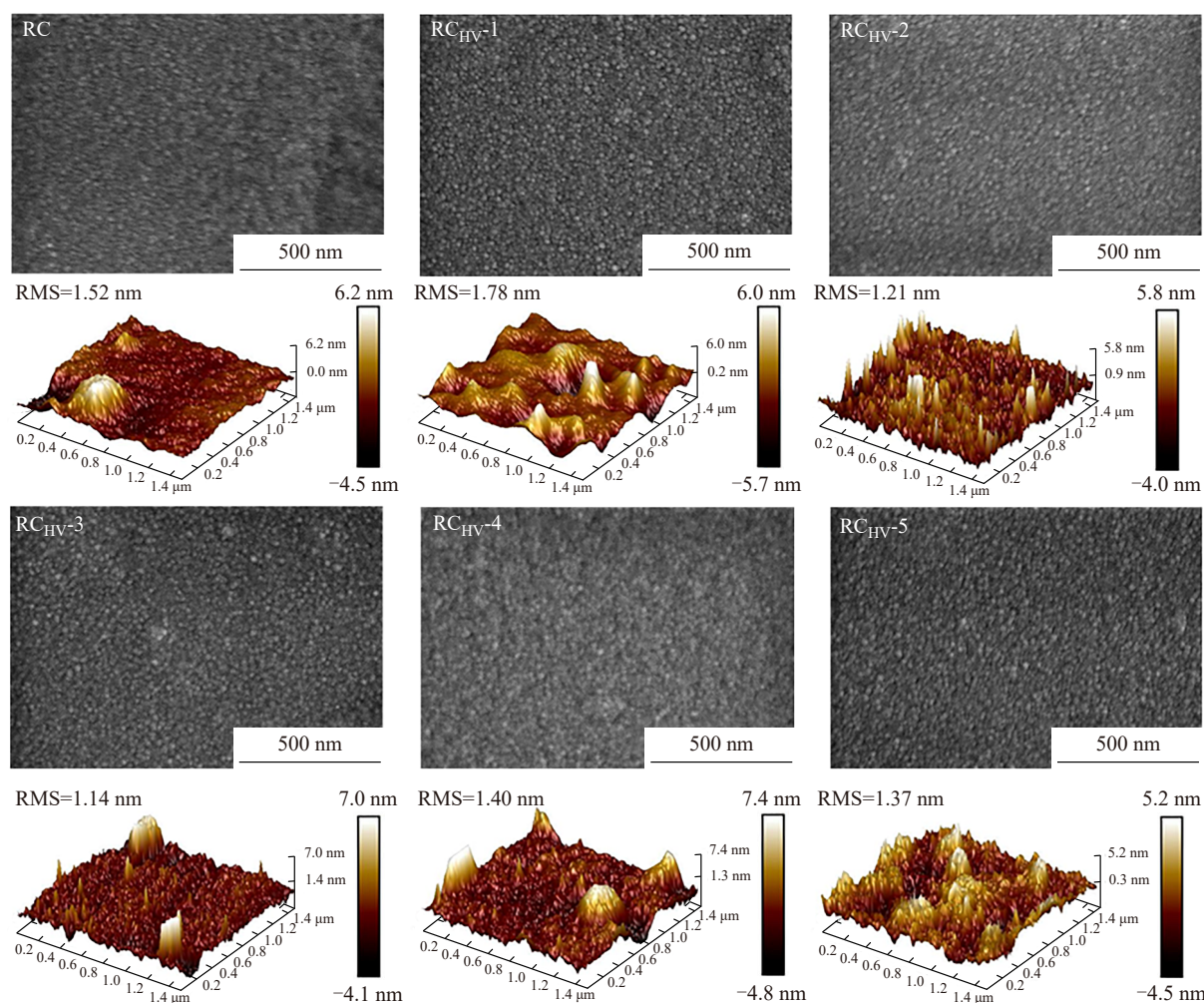


Fig. 6 The surface microtopographies and 3D AFM captures of release coatings.

型涂层原有交联网络基础上形成更致密的网络，其硬度也得到提升，有利于降低表面粗糙度。

3 结论

HPVSi改性硅橡胶材料的性能结果表明，集中交联点和超支化结构的引入有利于硅橡胶力学性能的提升。硅橡胶与HPVSi复合后其拉伸强度从0.46 MPa增加到了1.80 MPa，提升了约400%。并且将邵A硬度从22 HA提升至65 HA。改性离型涂层由于额外交联点的引入也使交联密度从 3.68×10^{-4} mol/mL提升至 5.22×10^{-4} mol/mL，形成更致密的交联网络。同时离型涂层的剥离性能得到

了良好的保持，剥离力保持在13.2 g/25mm，残余黏着率均大于90%。随着交联密度的增加涂层的表面粗糙度和表面能均呈现先减小后增加的趋势，表明致密的交联网络有助于形成更平整的表面，但过大的交联密度可能导致更大的成型收缩，因此在添加了一定量的HPVSi后离型涂层综合性能最佳。综上所述，本工作相较于现有离型涂层的研究，使用HPVSi有效提升了涂层的力学性能、表面平整度和热稳定性，并且其剥离力和表面能得到良好的保持，此外，可以进一步合成不同功能的超支化聚硅氧烷，在现有产品的基础上拓宽离型涂层的使用场景，满足更高性能产品的制备工艺。

REFERENCES

- Gong, Z. Y.; Gui, X. F.; Yang, Y. H.; Li, W. L.; Hu, J. W.; He, D. G.; Cui, X. H.; Tu, Y. Y. Preparation of liquid polysiloxane-based anti-misting agents for application in release coatings. *Prog. Org. Coat.*, **2024**, 187, 108199.

- 2 陈再宏, 虞海超, 吴子良, 左敏, 宋义虎, 杜淼, 郑强. 高强度两性离子聚合物防污减阻水凝胶涂层的制备. *高分子学报*, **2024**, 55(1), 99–107.
- 3 Bian, F. P.; Li, X. Q.; Zhao, J. H.; Gui, X. F.; Hu, J. W.; Li, S.; Lin, S. D. Synthesis of epoxy-based silicone prepolymers with UV/moisture dual curability for applications in anti-graffiti coatings. *React. Funct. Polym.*, **2022**, 180, 105396.
- 4 Chen, R. Z.; Zhang, Y. S.; Xie, Q. Y.; Chen, Z. X.; Ma, C. F.; Zhang, G. Z. Transparent polymer-ceramic hybrid antifouling coating with superior mechanical properties. *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, 31(19), 2011145.
- 5 彭勃, 杨进, 杨程皓. 疏水 SiO₂ 粒子的设计、制备及改性环氧树脂的研究. *高分子学报*, **2023**, 54(12), 1844–1856.
- 6 Zhang, H. Y.; Wang, F. Y.; Guo, Z. G. The antifouling mechanism and application of bio-inspired superwetting surfaces with effective antifouling performance. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2024**, 325, 103097.
- 7 Yang, X.; Ren, J. W.; Wan, B. Q.; Qin, S. C.; Wang, Q.; Huang, W. J.; Gao, J. H.; Xia, B.; Zha, J. W. High toughness, healable, self-cleaning polydimethylsiloxane elastomers with “rigid-while-flexible” mutual network structure. *Mater. Horiz.*, **2024**, 11(20), 5058–5069.
- 8 Gourgon, C.; Perret, C.; Tallal, J.; Lazzarino, F.; Landis, S.; Joubert, O.; Pelzer, R. Uniformity across 200 mm silicon wafers printed by nanoimprint lithography. *J. Phys. D Appl. Phys.*, **2005**, 38(1), 70.
- 9 Tallal, J.; Gordon, M.; Berton, K.; Charley, A. L.; Peyrade, D. AFM characterization of anti-sticking layers used in nanoimprint. *Microelectron. Eng.*, **2006**, 83(4-9), 851–854.
- 10 Wu, C. W.; Shen, Y. K.; Chuang, S. Y.; Wei, C. S. Anti-adhesive effects of diverse self-assembled monolayers in nanoimprint lithography. *Sens. Actuat. A Phys.*, **2007**, 139(1-2), 145–151.
- 11 Kern, W.; Müller, M.; Bandl, C.; Krempel, N.; Kratzer, M. Anti-adhesive organosilane coating comprising visibility on demand. *Polymers*, **2022**, 14(19), 4006.
- 12 Zhu, Y. F.; Cao, B. J.; Zhang, J. T.; Zhai, X. J.; Guan, D. B. Preparation and property study of organosilicon antisticking coatings. *Adv. Mater. Sci. Eng.*, **2020**, 2020(1), 6278309.
- 13 Mori, F.; Kabashima, S. I.; Kawakami, T.; Yamamoto, T.; Miyamae, T.; Imura, K. I.; Tabori, N. Effect of the interfacial structures of alkyl-side-chain polymer films on the peel force. *Int. J. Adhes. Adhes.*, **2018**, 82, 166–172.
- 14 Li, M.; Ren, F. M.; Ma, H. H.; Xu, W. B.; Zhou, Z. F. Effect of double bond position and density on properties of UV-induced bio-based polyurethane adhesion-reducing adhesives. *Int. J. Adhes. Adhes.*, **2023**, 124, 103381.
- 15 Liang, Y. F.; Wang, L. P.; Bai, Y. P.; Qian, H. Y.; Xu, H. F.; Wang, Y. Study on releasing properties and surface group migration of UV-curable silicone modified polyurethane releasing agent. *Prog. Org. Coat.*, **2022**, 164, 106702.
- 16 Jikei, M.; Kakimoto, M. A. Hyperbranched polymers: a promising new class of materials. *Prog. Polym. Sci.*, **2001**, 26(8), 1233–1285.
- 17 Lei, X. F.; Chen, Y. H.; Qiao, M. T.; Tian, L. D.; Zhang, Q. Y. Hyperbranched polysiloxane (HBPSi)-based polyimide films with ultralow dielectric permittivity, desirable mechanical and thermal properties. *J. Mater. Chem. C*, **2016**, 4(11), 2134–2146.
- 18 Niu, S.; Yan, H. X.; Li, S.; Tang, C.; Chen, Z. Y.; Zhi, X. L.; Xu, P. L. A multifunctional silicon-containing hyperbranched epoxy: controlled synthesis, toughening bismaleimide and fluorescent properties. *J. Mater. Chem. C*, **2016**, 4(28), 6881–6893.
- 19 Ai, X. X.; Wang, X. P. Properties and mechanism of friction-reducing silicone rubber modified with hyperbranched polysiloxane. *Macromol. Chem. Phys.*, **2024**, 225(17), 2400083.
- 20 Wang, S. J.; Fan, X. D.; Si, Q. F.; Kong, J.; Liu, Y. Y.; Qiao, W. Q.; Zhang, G. B. Preparation and characterization of a hyperbranched polyethoxysiloxane based anti-fouling coating. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, 102(6), 5818–5824.
- 21 袭锴, 蒋晓霖. 一种制备高硅乙烯基含量的低粘度超支化有机硅树脂的方法. CN118185016A, **2024-06-14**.
- 22 Filippova, S. S.; Deriabina, K. V.; Golovenko, E. A.; Baykov, S. V.; Antonov, N. S.; Boyarskiy, V. P.; Islamova, R. M. High-temperature platinum-catalyzed hydrosilylation and dehydrocoupling cross-linking of silicones. *Appl. Organomet. Chem.*, **2023**, 37(11), e7249.
- 23 Kimura, Y.; Yoshimura, K.; Omichi, M.; Oyama, T. G.; Oyama, K.; Hoshina, H.; Seko, N.; Kimura, A.; Taguchi, M. Development of low-viscosity silicone rubber with variable hardness for precise microfabrication. *Polym. Adv. Technol.*, **2025**, 36(1), e70089.
- 24 Yokoyama, T.; Kinjo, N.; Wakashima, Y. Factors causing variations in electrical properties and hardness of silicone rubbers. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1986**, 31(7), 2185–2193.
- 25 Lou, P. P.; Zhang, X. Z.; Liu, B. Z.; Gao, X. Y.; Zhang, Z. J.; Xie, Z. M. Synthesis and thermal degradation mechanism of polyorganocarboranesiloxanes containing m-carboranyl methyl unit. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2017**, 144, 304–314.
- 26 Fei, H. F.; Han, X. J.; Liu, B. Z.; Gao, X. Y.; Wang, Q.; Zhang, Z. J.; Xie, Z. M. Mechanism of the antioxidation effect of α -Fe₂O₃ on silicone rubbers at high temperature. *RSC Adv.*, **2016**, 6(10), 7717–7722.

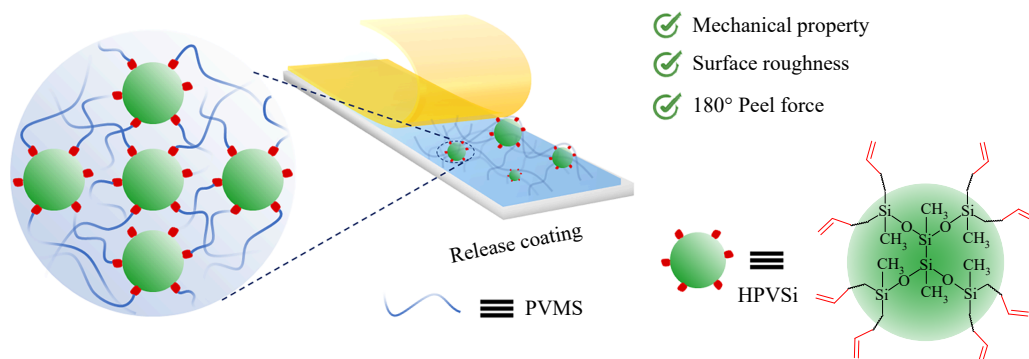
Research Article

Vinyl Hyperbranched Polysiloxane Modified Release Coating and Its Properties

Ming-yan Zhuang, Yan-dong Wang, Kai Xi*

(Key Laboratory of High Performance Polymer Materials & Technology, Ministry of Education,
School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023)

Abstract Release coating is an essential specialty antifouling coating used in industrial processes, primarily for isolating and separating two interfaces. Currently, commercial release agents fall into three main categories: silicone, fluorine-containing, and non-silicon. Silicone release agents are the most widely used due to their excellent performance and relatively low cost. However, fluorine-containing and non-silicon release agents are hindered in their application to more fields due to various use restrictions. As industrial technology continues to develop and the need for higher-performance products increases, release coatings, which are in direct contact with products, must also continuously improve their performance to meet process requirements. The domestic release agent market is mainly monopolized by foreign companies such as Dow Corning and Wacker Chemie. Although domestic enterprises have recently started to develop such products, their performance is still poor. Therefore, it is necessary to develop higher-performance release coatings and study the formula and structure of release agents to break the technical blockade imposed by foreign enterprises and design new release agent formulas. Based on this, the mechanical and thermal properties of the release coating were effectively improved by introducing hyperbranched vinyl polysiloxane (HPVSi), a resin with low viscosity, high density of functional groups, and spherical topology. The effects of crosslinking density, surface roughness, and surface energy on the peeling force of the release coating were also studied. The results showed that the modified release coatings exhibited tensile strengths that approach 400% of the initial value. The denser crosslinked network enhanced the stability of the release coatings and substantially reduces the migration of polymer chain from the coatings to the pressure-sensitive adhesive. This resulted in a peel force as low as 13.84 g/25mm and a high residual adhesion rate of 96.2%. This study also explored the effect of changes in crosslinking structure on peel force, surface roughness, and surface energy. Furthermore, thermogravimetric analysis demonstrated that the modified release agent exhibited good thermal stability, indicating its potential for industrial applications.



Keywords Release coatings, Hyperbranched polysiloxane, Addition silicone rubber

* Corresponding author: Kai Xi, E-mail: xikai@nju.edu.cn