

# 碱溶性光敏有机硅聚氨酯丙烯酸酯光固化膜的性能研究

孙芳<sup>1</sup> 张南<sup>1</sup> 江盛玲<sup>2</sup> 杜洪光<sup>1</sup>

<sup>1</sup> (北京化工大学理学院 北京 100029)

<sup>2</sup> (北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029)

**摘要** 设计合成了一种碱溶性光敏有机硅聚氨酯丙烯酸酯 (Alkali-soluble polysiloxane urethane acrylate, APSUA), 以期用于阻焊油墨。详细研究了体系组成对 APSUA 体系的耐水性、体积收缩、硬度、拉伸性能及耐热性能的影响。研究发现: 含羟基活性单体会使体系吸水率上升; 随着体系交联度增加, 吸水率下降; APSUA 体系体积收缩率随 APSUA 含量的增加而下降, 所研究的 APSUA 体系的体积收缩率均小于 6%; 加入多官能单体和具有刚性结构的单体有利于提高体系的硬度; 随着活性单体的官能度的增大, 耐热性增强; 碱溶性预聚体 APSUA 与丙烯酸酯类单体具有良好的相容性。

**关键词** 碱溶性, 有机硅, 光敏, 阻焊剂, 性能

**中图分类号** TQ5724.4, TQ630.1, TQ323

在高密度挠性印制电路板 (FPC) 制造过程中, 适应环保要求的无铅焊接技术, 对配套使用的液态光致成像型阻焊剂的耐高温性和耐挠曲性提出了更高的要求<sup>[1]</sup>。另外, 为了减少溶剂对环境的污染, 液态光致成像型阻焊剂的显影工艺已由有机溶剂显影工艺发展到稀碱水显影, 进而发展到水显影。因此研究开发耐高温挠性稀碱性或水显影型阻焊剂成为目前研究的热点。

Hara<sup>[2]</sup>为提高 FPC 阻焊剂的电绝缘性、阻焊耐热性、回路基材的粘接性、挠性、均匀性和保护性, 用等离子体聚合有机硅体系单体或碳氟化合物在阻焊剂表面形成一层有机绝缘膜, 阻焊剂的主体树脂是环氧酚醛树脂; Yanagawa 等<sup>[3]</sup>, Tatsuya 等<sup>[4]</sup>和 Takeshi 等<sup>[5]</sup>分别以含羧基的环氧丙烯酸树脂、丙烯酸树脂及非光固化环氧树脂为主体树脂, 加入部分聚酰亚胺制得耐温性提高的 FPC 用阻焊剂; 另外 Tooru 等<sup>[6]</sup>和 Kenji 等<sup>[7]</sup>分别用光固化的脲烷树脂和感光聚酰亚胺树脂作为主体树脂, 并配合少量热固化有机硅树脂制得 FPC 用阻焊剂。李学魁等<sup>[8]</sup>研究合成了稀碱显影感光成像阻焊油墨, 其中主体树脂是改性丙烯酸酯光敏齐聚物。

有机硅具有突出的耐高温性、耐候性、电气绝缘性及柔性<sup>[9-15]</sup>。如果在有机硅树脂上引入羧基和聚氨酯丙烯酸酯基团, 将赋予有机硅树脂碱溶性和光敏性, 并改善有机硅树脂的强度、耐化学药品性

及与其他树脂的相容性。本工作设计合成了一种碱溶性光敏有机硅预聚体, 有望用于阻焊剂。本文详细研究了体系组成, 包括活性单体和预聚体的结构与用量, 对所合成的有机硅聚氨酯丙烯酸酯光固化体系物理机械性能的影响, 以期为其实际应用提供理论依据和参考。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 药品与仪器

丙烯酸 2-羟乙酯 (2-Hydroxyethyl acrylate, HEA), 三丙二醇二丙烯酸酯 (Tripropylene glycol diacrylate, TPGDA), 1,6-己二醇二丙烯酸酯 (1,6 Hexanediol diacrylate, HDDA), 二缩丙二醇双丙烯酸酯 (Dipropylene glycol diacrylate, DPGDA), 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (Trimethylol propane triacrylate, TMPTA), 北京东方化工厂; 丙烯酸异冰片酯 (Isobornyl acrylate, IBOA), 沙多玛公司, 美国; 光引发剂 2-羟基-1-甲基苯基丙烷-1-酮 (2-Hydroxyl-2-methyl-1-phenyl propane-1-one, 缩写为 DC 1173), 北京英力公司, 上述原料均为化学纯; 聚醚聚氨酯丙烯酸酯 (AR-12), 北京力拓达科技有限公司; 碱溶性有机硅聚氨酯丙烯酸酯 (Alkali-soluble polysiloxane urethane acrylate 缩写为 APSUA, 结构见图 1), 自制。

国家自然科学基金 (50873011) 资助

第一作者: 孙芳, 女, 1969 年 12 月出生, 2001 年于北京化工大学获博士学位, 副教授, 主要从事光固化功能材料研究, Email: sunfang60@yeah.net

收稿日期: 初稿 2010-10-21, 修回 2010-11-15

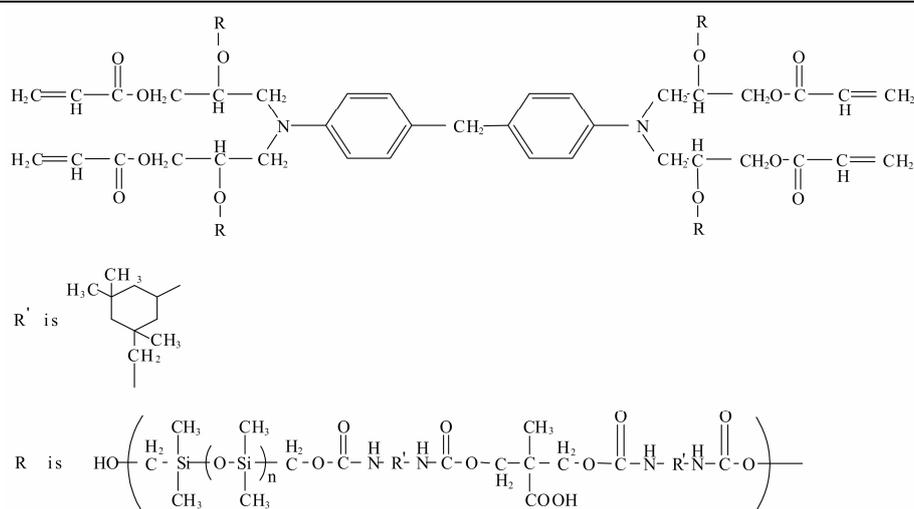


Fig.1 Structure of APSUA

STA-449C 热重分析仪, Netzsch 公司, 德国; 动态热性能分析仪(DMTA), 美国; 铅笔硬度计, 天津第二材料试验机厂; GMT4104 电子拉动机, 深圳新三思计量技术公司; HY-909 厚度计, 天津科泰科技有限公司; 高压汞灯, 1000 W,  $I=2.5 \text{ mW/cm}^2$ , 北京化工大学感光材料研究室。

## 1.2 实验方法

1.2.1 固化膜的制备 将预聚体 APSUA 与不同活性单体及光引发剂 1173 以一定的质量比进行混合, 搅拌均匀后涂布于涤纶片基上, 在 1000 W 高压汞灯下曝光 1 min, 受光面积为  $2 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ , 膜厚为  $100 \mu\text{m}$ , 灯距为 15 cm, 使其完全固化成膜, 然后对其进行性能测试。

1.2.2 吸水率的测定 将干燥的固化膜称重, 放于  $25^\circ\text{C}$  的去离子水中浸泡 24 h, 取出后擦干表面的水分, 称重。吸水率用下式计算:

$$\text{吸水率} = [(W_1 - W_0) / W_0] \times 100\%$$

式中,  $W_1$  为浸泡后的样品质量 (g);  $W_0$  为浸泡前的样品质量 (g)。

1.2.3 交联度的测定 称取一定质量 ( $m$ ) 固化膜, 精确至  $0.0001 \text{ g}$ , 将其放入自制的小袋, 称量袋子的质量 ( $M_1$ )。将袋放于索氏提取器中用乙醇连续抽提 24 h 后, 取出袋子, 烘干至恒重, 记录袋子的质量 ( $M_2$ )。

$$\text{交联率} = [1 - (M_1 - M_2) / m] \times 100\%$$

式中:  $M_1$  为固化膜萃取前连袋子的质量 (g);  $M_2$  为固化膜萃取后, 干燥至恒重后连袋子的质量 (g);  $m$  为装入袋子的固化膜的质量 (g)。

1.2.4 体积收缩率<sup>[16]</sup> 采用密度法, 具体做法见参考文献 [16]。

## 2 结果与讨论

### 2.1 体系组成对吸水率的影响

光固化材料在使用过程中与空气接触, 如吸收空气中的水分, 将影响材料的光学性能和机械性能。影响固化膜吸水率的因素有很多, 本文研究了体系组成对碱溶性有机硅聚氨酯丙烯酸酯 (APSUA) 感光体系耐水性能的影响。表 1 所列的是不同体系的吸水率。

从表 1 可以看出, 除了含 HEA 的感光体系外, 其他各体系的固化膜吸水率较低, 均小于 5%。HEA 作为单体时, 体系吸水率超过了 20%, 这是因为 HEA 中有羟基存在, 且 HEA 为单官能单体, 体系交联密度较小, 导致其吸水率较大。而 TMPTA 为三官能单体, 交联密度较大, 膜致密, 吸水率较低。

Table 1 The water absorption of cured films in different systems

No.	Composition of system (mass fraction)	Water absorption / %	Crosslinking yield / %
1	APSUA:DPGDA=20:80	2.9	90.0
2	APSUA:DPGDA=30:70	3.0	91.9
3	APSUA:DPGDA=40:60	2.8	92.1
4	APSUA:DPGDA=50:50	2.9	92.8
5	APSUA:HEA=50:50	27.3	85.7
6	APSUA:IBOA=50:50	2.8	88.6
7	APSUA:HDDA=50:50	2.7	90.2
8	APSUA:TPGDA=50:50	2.6	93.2
9	APSUA:TMPTA=50:50	2.1	96.6

Note: 1173 was used as photo-initiator and its weight concentration was 0.07%.

### 2.2 体系组成对体积收缩率的影响

体积收缩是光固化材料使用过程中一个非常重

要的问题, 材料固化后发生形变, 直接影响其使用性能, 一般情况下, 为了达到其使用的精密度, 体积收缩率越小越好, 一般低于 8% 才能使用。

单体或预聚物在光聚合时分子间的双键相互反应, 它们间距离由固化前的范德华力作用距离变为固化后的共价键之间的距离, 这种分子间距离的改变是引起体系体积收缩的主要原因。另外, 光固化体系发生光化学反应后, 由液态变为固态, 单官能光敏分子多数生成线型高分子, 而多官能光敏分子生成体型高分子, 由于分子的交联网状结构, 聚合物中自由体积变小, 限制了分子链段的活动, 分子间的距离大大缩小, 也造成光固化材料的体积收缩。表 2 所列的是不同碱溶性有机硅聚氨酯丙烯酸酯体系的体积收缩率。

由体系 1-4 显示, 体系中 DPGDA 含量降低, 体积收缩率逐渐增大, 这是由于官能较大的预聚体含量越多, 其固化后交联密度随之增加, 固化后分子间自由体积减少, 导致其体积收缩增大。由体系 5-9 显示, 当光活性单体的官能增加时, 自由体积减小, 导致其体积收缩率也变大。表中的 IBOA 和 HEA 同为单官能单体, 但是因为 IBOA 有刚性环结构, 所以体积收缩率较小。

**Table 2 Volume shrinkage of different systems**

No.	Composition of system (mass fraction)	Volume shrinkage / %
1	APSUA:DPGDA=20:80	2.3
2	APSUA:DPGDA=30:70	2.7
3	APSUA:DPGDA=40:60	3.4
4	APSUA:DPGDA=50:50	4.6
5	APSUA:HEA=50:50	4.1
6	APSUA:IBOA=50:50	3.9
7	APSUA:HDDA=50:50	4.3
8	APSUA:TPGDA=50:50	4.5
9	APSUA:TMPTA=50:50	5.3

Note: 1173 was used as photoinitiator and its weight concentration was 0.07%.

### 2.3 体系组成对硬度的影响

硬度是涂层机械强度的一个重要性能, 其物理意义可以理解为涂层表面对作用其上的另一个硬度较大的物体所体现出的阻力。表 3 中, 体系 1-4 中发现, 双官能单体的用量对固化膜的硬度影响不显著。而体系 5 的硬度较低, 只有 2B。这是因为 HEA 为单官能单体, 与预聚体聚合的交联密度较小, 因此膜的硬度较低。同为单官能的 IBOA 因为含有刚性环, 所以硬度较 HEA 体系要大。从体系 5-9 数据可以发现, 与单官能单体相比, 双官能和多官能的硬度均较大, 因为官能度越高, 与预聚物聚合的

交联密度就越大, 膜的硬度增强, 最高可达 6 h。

**Table 3 The hardness of cured films in different systems**

No.	Composition of system (mass fraction)	Hardness	Crosslinking yield / %
1	APSUA:DPGDA=20:80	6H	90.0
2	APSUA:DPGDA=30:70	6H	91.9
3	APSUA:DPGDA=40:60	6H	92.1
4	APSUA:DPGDA=50:50	5H	92.8
5	APSUA:HEA=50:50	2B	85.7
6	APSUA:IBOA=50:50	2H	88.6
7	APSUA:HDDA=50:50	5H	90.2
8	APSUA:TPGDA=50:50	6H	93.2
9	APSUA:TMPTA=50:50	6H	96.6

Note: 1173 was used as photo-initiator and its weight concentration was 0.07%.

### 2.4 体系组成对拉伸性能的影响

拉伸强度和拉伸率是高分子材料物理性能表征中非常重要的一项。本文研究了不同单体和单体含量对光固化体系的拉伸性能影响, 结果见表 4。

表 4 中显示, 体系 1-4 中, 当单体用量增加时, 拉伸强度变大, 拉伸率降低, 原因是单体用量多, 体系的粘度较小, 交联固化较均匀, 拉伸过程中受力均匀, 因此拉伸强度升高。而同时, 体系中的有机硅链段减少, 导致了体系的拉伸率降低。

从表中体系 5-9 中发现单官能活性单体的拉伸率较大、拉伸强度较低, 因为单官能度活性单体体系的交联密度低, 因此拉伸强度较低, 而其固化体系中卷曲链结构较多, 故具有较大的伸长率; 但单体 IBOA 的拉伸强度和伸长率均较高, 这是由于 IBOA 的环状分子结构, 具有一定的刚性的缘故。多官能单体 (TMPTA) 的固化膜拉伸强度高, 但伸长率低, 这是因为多官能单体使体系交联密度过高所导致的。

**Table 4 The tensile strength and elongation values of cured films in different systems**

No.	Composition of system (mass fraction)	Tensile strength / MPa	Elongation / %	Crosslinking yield / %
1	APSUA:DPGDA=20:80	19.6	5.2	90.0
2	APSUA:DPGDA=30:70	15.6	6.0	91.9
3	APSUA:DPGDA=40:60	12.3	6.3	92.1
4	APSUA:DPGDA=50:50	11.3	7.2	92.8
5	APSUA:HEA=50:50	3.37	15.5	85.7
6	APSUA:IBOA=50:50	7.64	29.0	88.6
7	APSUA:HDDA=50:50	6.63	5.20	90.2
8	APSUA:TPGDA=50:50	12.1	6.7	93.2
9	APSUA:TMPTA=50:50	19.8	4.3	96.6

Note: 1173 was used as photoinitiator and its weight concentration was 0.07%.

## 2.5 固化膜的热重分析

热重分析 (TGA) 是判断聚合物热稳定性的一种重要的方法。图 2 中体系组成的质量比均是 APSUA: 单体=60: 40, 1173 为 0.07%。

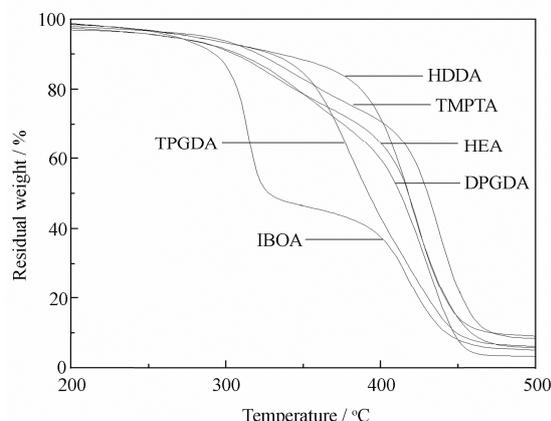


Fig.2 TGA curves of APSUA systems in nitrogen environ

Table 5 The percentage of thermal weight loss in different systems at 300°C

No.	Composition of system (mass fraction)	Mass loss (% 300°C)
1	APSUA:HEA=60:40	9.86
2	APSUA:IBOA=60:40	13.36
3	APSUA:DPGDA=60:40	8.12
4	APSUA:HDDA=60:40	6.01
5	APSUA:TPGDA=60:40	6.83
6	APSUA:TMPTA=60:40	5.00
7	AK-12:HDDA=60:40	27.00 <sup>[17]</sup>

Note: 1173 was used as photoinitiator and its concentration was 0.07%.

由图 2 和表 5 中可见, 随着活性单体的官能度的增大, 体系在 300°C 下的失重率也变小, 主要原因是随着官能度的增大, 固化膜的交联密度增大, 耐热性增强。所研究体系的在 300°C 下热失重均小于国外商品化的挠性树脂 AK-12 (27.00%)<sup>[17]</sup>, 这也是有机硅材料耐热性能的重要体现。

## 2.6 固化膜的玻璃化转变温度

玻璃化转变温度  $T_g$  是高分子的链段从冻结到运动 (或反之) 的一个转变温度, 是高分子链柔性的宏观体现, 是度量高聚物链段运动的特征温度, 也是表征高分子材料力学性能的重要参数。图 2 为 APSUA 与不同单体组成的各体系的动态力学温度谱图, 从图 3 中看到, 预聚物各个体系的谱图中都只有一个峰出现, 说明碱溶性预聚体 APSUA 与丙烯酸酯类单体 (HEA、TMPTA、IBOA 和 DPGDA)

相容性都比较好。体系官能度高, 峰形较宽, 这可能是因为固化过程出现交联不均匀现象, 固化速度过快或者预聚体与单体相容性略差。

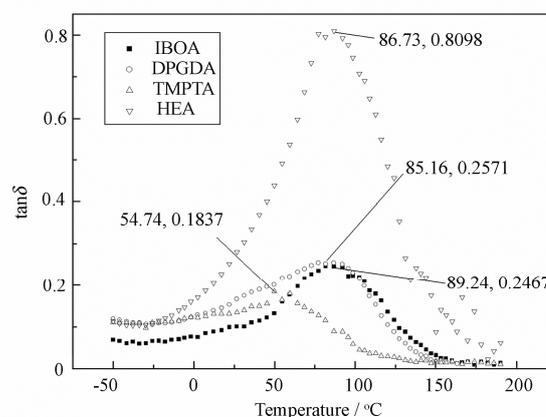


Fig.3 DMTA of APSUA systems

## 3 结论

APSUA 体系中单体比例降低及官能度增加时, 体积收缩率均增大; 各体系的体积收缩率均小于 6%, 符合使用要求。单体的官能度增加, 光固化膜的硬度增加, 最高可达 6H; 双官能单体的用量对固化膜的硬度影响不显著。除 HEA 体系外其他各体系的固化膜吸水率较低, 都小于 5%。随着体系交联度增加, 单体官能度及用量的降低, 其固化膜的拉伸率变大, 而其拉伸强度有所降低。但单体 IBOA 体系的拉伸强度和伸长率均较高。随着活性单体的官能度的增大, 耐热性增强, 体系在 300°C 下的失重率变小, 均小于国外商品化的挠性树脂 AK-12 (27.00%)。预聚物各个体系的动态力学温度谱图中都只有一个峰出现, 说明碱溶性预聚体 APSUA 与丙烯酸酯类单体具有良好的相容性。

## 参考文献

- 1 应明友, 胡建琪, 张胜文, 等. 合成树脂与塑料工业, 2008(5): 9-15  
YING M Y, HU J Q, ZHANG S W, *et al.* Information Recording Materials, 2008(5): 9-13
- 2 Hara K. Manufacture Flexible Wiring Board: JP, 63311794 [P]. 1988-12-09
- 3 Yanagawa M, Azuma K. Photosensitive resin composition and solder resist ink using that: JP, 11065117[P]. 1999-03-21
- 4 Tatsuya I, Hirohide S, Takahiro Y, *et al.* Low-radiation, photocurable and thermosetting resin composition: US, 6773855[P]. 2004-08-24

- 5 Takeshi T, Michiyasu Y. Amino group containing phenol: US, 7019045[P]. 2006-03-28
- 6 Tooru M, Toyofumi A, Masahiro I. Cover-lay film and printed circuit board having the same: US, 6794031[P]. 2004-09-21
- 7 Kenji T, Motoyuki H, Yoshikazu K. Photosensitive composition, cured article thereof and printed circuit board using the same: US, 6818382 [P]. 2004-11-06
- 8 李学魁, 谷刷, 郑超英, 等. 稀碱显影感光成像阻焊油墨: CN, 1390898[P]. 2003-01-15  
LI X K, GU J, ZHENG C Y, *et al.* Alkali Developable Photo-sensitive solder resist ink: CN, 1390898[P]. 2003-01-15
- 9 Sun F, Jiang S L. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2007, **254**: 125-130
- 10 Sun F, Jiang S L, Liu J. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2007, **264**: 318-322
- 11 Frank B, Gläsel H J, Ulrich D, *et al.* Progress Organic Coatings, 2003, **47**(2): 147-153
- 12 Sung P H, Lin C Y. European Polymer Journal, 1997, **33**(3): 231-233
- 13 Bartlett I D, Marshall J M, Maud J M. Journal of Non-Crystalline Solids, 1996, 198-200 (part 2): 665-668
- 14 Vlastimil M, Klaus R, Miloš H, *et al.* Sensors Actuat B-Chem, 1997, **39**(1-3): 438-442
- 15 熊军, 孙芳, 杜洪光. 分析实验室, 2007, **26**(80): 73-76  
XIONG Jun, SUN Fang, DU Hongguang. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2007, **26**(80): 73-76
- 16 孙芳, 黄跃东, 熊军. 北京化工大学学报, 2006, **33**(5): 82-85  
SUN Fang, HUANG Yuedong, XIONG Jun. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2006, **33**(5): 82-85
- 17 SUN Fang, JIANG Shengling. Journal of Applied Polymer Science, 2010, **116**(5): 3035-3039

## Study on properties of UV-curable films based on alkali-soluble photosensitive polysiloxane urethane acrylate oligomer

SUN Fang<sup>1</sup> ZHANG Nan<sup>1</sup> JIANG Shengling<sup>2</sup> DU Hongguang<sup>1</sup>

<sup>1</sup>(College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

<sup>2</sup>(College of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**ABSTRACT** A UV-curable alkali-soluble polysiloxane urethane acrylate (APSUA) for solder mask was designed and synthesized in this work. The effect of composition of APSUA on physical and mechanical properties of UV curing APSUA materials including water resistance, volume shrinkage, hardness, tensile strength, elongation and heat resistance, was investigated in this paper. The results showed that reactive monomers with hydroxyl bonding could increase water absorption of the APSUA. The water absorption of the APSUA decreased with increasing crosslinking yields. The volume shrinkage of the APSUA decreased with increasing APSUA concentrations in the system and the volume shrinkage of investigated APSUA was lower than 6%. Multi-functional monomer and acrylate monomer with rigid structure could improve hardness of APSUA. When functionality of reactive monomer increased the heat resistance of APSUA could be enhanced. The APSUA possesses excellent compatibility with most of acrylate monomers.

**KEYWORDS** Alkali-soluble, Polysiloxane, Photosensitive, Solder resist ink, Property

**CLC** TQ5724.4, TQ630.1, TQ323