

碱溶性光敏有机硅预聚物的合成

江盛玲¹ 张璐² 孙芳^{2*}

(北京化工大学 1. 材料科学与工程学院; 2. 理学院, 北京 100029)

摘要:以环氧树脂 AG-80、丙烯酸(AA)、羟烷基硅油、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和二羟甲基丙酸(DMPA)为原料,采用两步法合成了碱溶性光敏有机硅预聚物(APSUA)。研究了反应温度、加料方式、催化剂用量及 IPDI 滴加速度等因素对合成反应和产物性能影响,确定了最佳反应条件,并通过 FT-IR、¹H-NMR 及 GPC 对预聚物结构进行了表征。结果表明,第一步合成四缩水甘油二氨基二苯甲烷四丙烯酸酯(TDDM)最佳反应温度为 90℃,采用将 AA 滴加到 AG-80 中的加料方式,第二步合成 APSUA 的催化剂为二月桂酸二丁基酯(DBTDL),用量 0.5% (质量分数),滴加速度为 0.3 mL/min;产物 APSUA 数均分子量 7795,黏度 5328 mPa·S,具有良好的碱溶性。

关键词:有机硅;紫外光固化;碱溶性

中图分类号: TQ323.7

引言

为了适应环保要求,在印制电路板工艺中,目前无铅焊接技术已代替有铅焊接;在高密度挠性印制电路板(FPC)制造过程中,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^[1]。

Hara^[2]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^[3]、Tatsuya 等^[4]和 Tatsuya 等^[5]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;Tooru 等^[6]和 Kenji 等^[7]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。国内李学魁等^[8]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、耐候、电气绝缘性能

及柔性分子链^[9-15],在有机硅树脂上引入羧基和聚氨酯丙烯酸酯基团,使其赋予有机硅树脂稀碱水溶性和光敏性,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。本文设计合成了一种碱溶性光敏有机硅预聚体。该碱溶性光敏有机硅预聚体用于阻焊剂,将能够赋予阻焊剂更好的耐弯曲性、焊接耐热性及电气可靠性。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

羟烷基聚硅氧烷(Q4-3667),道康宁公司;二羟甲基丙酸(DMPA)、丙烯酸(AA),分析纯,北京益利精细化工公司;四缩水甘油二氨基二苯甲烷(AG-80),工业纯,上海合成树脂研究所生产;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、二缩丙二醇双丙烯酸酯(DPGDA),化学纯,青岛新宇田化工进口公司;二正丁胺、N,N-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,北京试剂公司;2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮(Irgacure 1173),分析纯,Ciba 公司;丁二酸二甲酯-戊二酸二甲酯-己二酸二甲酯(DBE),昌乐屹立化工有限公司。

Water 515-2410 凝胶色谱仪,美国 Waters 公司; Nicolet 50XC 傅里叶红外光谱仪,美国 Nicolet 公司; NDJ-5S 旋转黏度计,上海吉地质仪器仪表有限公司;DRX600 核磁共振谱仪,瑞士。

1.2 异氰酸根(—NCO)含量的测定

参照文献[15],采用丙酮-二正丁胺溶液法。

收稿日期: 2010-03-19

基金项目: 国家自然科学基金(50873011)

第一作者: 女,1972 生,讲师,硕士

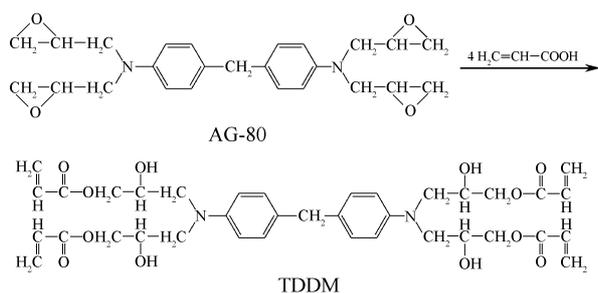
* 通讯联系人

E-mail: sunfang60@yeah.net

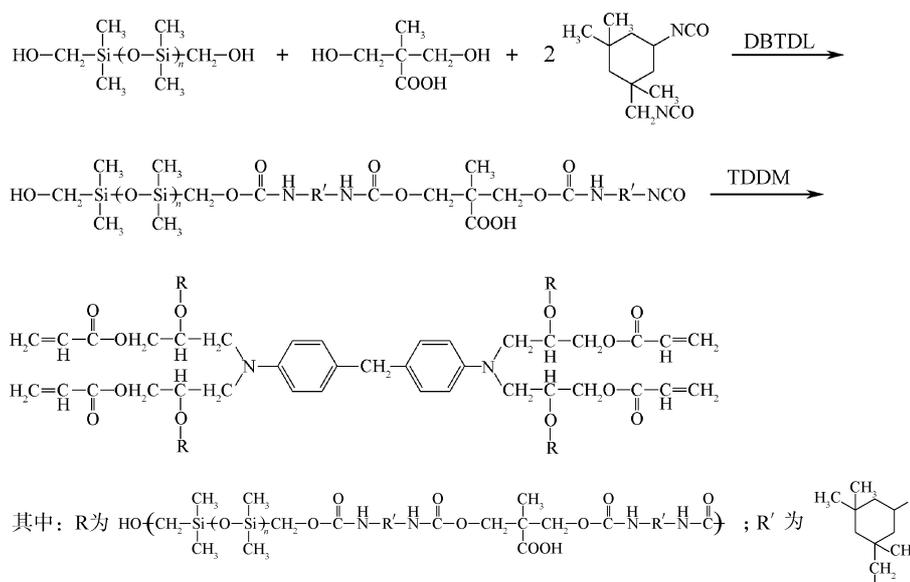
1.3 含硅碱溶性光敏预聚物 (APSUA) 的合成

采用两步法合成 APSUA。

第一步合成四缩水甘油二氨基二苯甲烷四丙烯酸酯 (TDDM): 在接有冷凝管与机械搅拌的三口烧瓶中加入 0.005 mol 的四缩水甘油二氨基二苯甲烷 (AG-80), 适量 DBE 作为溶剂, 加热至 90 °C 完全溶解, 加入适量催化剂对甲苯磺酸, 阻聚剂对甲氧基酚及 0.02 mol 的丙烯酸。反应至红外谱图中环氧基团的特征峰 (980、910 和 771 cm^{-1}) 消失, 结束反应, 经减压蒸馏和硅胶柱色谱分离, 得到酒红色产物 TDDM, 反应式如下。



第二步合成 APSUA: 在接有冷凝管与机械搅拌的三口烧瓶中, 加入羟烷基硅油 (羟基量为 0.02 mol)、0.02 mol 二羟甲基丙酸 (DMPA)、适量溶剂 DBE 及催化剂二丁基二月桂酸锡 (DBTDL), 50 °C 下, 缓慢加入 0.04 mol 异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI), 反应过程中, 不断监测 NCO 值, 当 NCO 值达到一定值时, 加入第一步反应产物 TDDM, 反应至 NCO 值为 0 时结束, 经过减压蒸馏和硅胶柱色谱分离得到产物 APSUA, 反应式如下。



1.4 APSUA 的 GPC 测定

采用 Water 515-2410 凝胶色谱仪测定 APSUA 的分子量及其分布, 测定条件: 以聚苯乙烯为标准物, 四氢呋喃为流动相, 进样速度为 1.0 mL/min。

1.5 APSUA 感光体系的成像性能测定

将预聚物 APSUA 与单体 DPGDA 以质量比 6:4 混合, 加入质量分数 0.07% Irgacure 1173, 配成感光液, 将感光液均匀涂覆在洁净的玻璃板上, 将带有图案的掩膜覆盖在感光液膜上面, 在 1000 W 的高压汞灯下曝光 90 s, 使其固化, 然后在质量分数 1% Na_2CO_3 溶液中显影, 溶解未固化的部分, 得到图像。

2 结果与讨论

2.1 反应条件对 TDDM 的合成反应的影响

2.1.1 反应温度

图 1 研究了反应温度对 TDDM 合成反应的影响。从图 1 中可以看到, 反应温度为 70 和 80 °C 时, 反应完全所需时间分别为 10 和 8 h, 90 °C 时反应时间明显缩短至 5 h, 反应速率显著增加, 反应温度提高至 95 °C 时反应时间没有明显变化, 而温度为 100 °C 时反应进行 1 h 后即发生凝胶。反应温度升高, 反应速率随之增加, 可能在某一温度范围内反应处于加速反应期, 所以 90 °C 时反应速率较 80 °C 的快得多。但当反应温度过高时, 由于反应体系中含有大量双键, 双键聚合几率也会随之增大, 同时, 环氧开环产生的羟基与体系中的环氧基团反应的几率也会增大, 产生交联副反应, 从而导致丙烯酸转化率提高减缓, 甚至体系产生凝胶。故兼顾反应速率和产

物性能,反应温度选择为 90 °C 为宜。

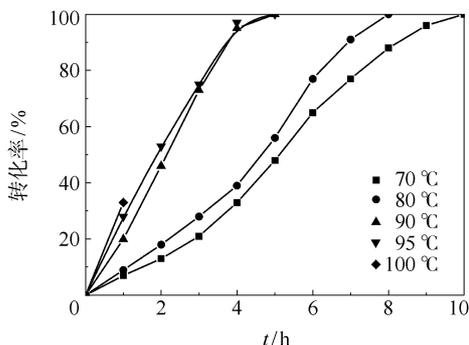


图 1 反应温度对 TDDM 合成反应的影响

Fig. 1 Effect of temperature on the synthesis of TDDM

2.1.2 加料方式

考察了将 AA 滴加和一次性加入到 AG-80 中两种加料方式对 TDDM 合成反应的影响,当采用滴加加料方式时,反应在 90 °C 下进行 5 h 后,环氧峰 910 cm^{-1} 消失(见图 2),得到 TDDM。而采用一次性加入加料方式时,同样条件下,反应物很快凝胶。其原因可能是 AA 中含有双键,在 90 °C 下,第二种加料方式的初始双键浓度较大,易于发生双键聚合而导致凝胶。

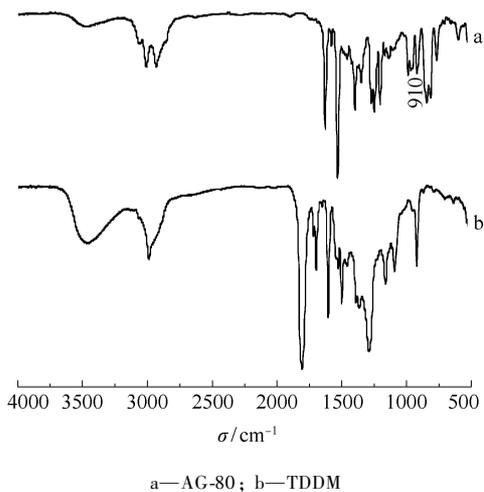


图 2 AG-80 和 TDDM 的红外光谱图

Fig. 2 IR spectra of AG-80 and TDDM

2.2 TDDM 结构分析

TDDM 的核磁谱图如图 3 所示,TDDM 中处于不同化学环境中 H 的示意图如图 4 所示,各 H 所对应位移值如下: H^1 (5.95); H^2 (6.52); H^3 (3.67); H^4 (2.38); H^5 (1.95); H^6 (7.04); H^7 (4.43)。 H^3 峰面积与 H^7 的峰面积比为 3.93,接近理论值 4。说明所合成化合物与理论结构相符。

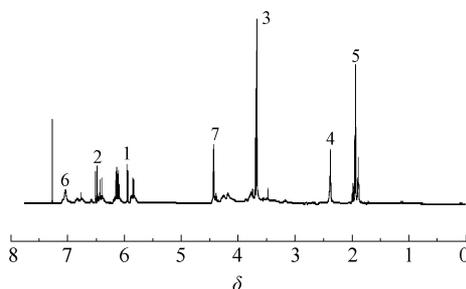


图 3 TDDM 的核磁谱图

Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of TDDM

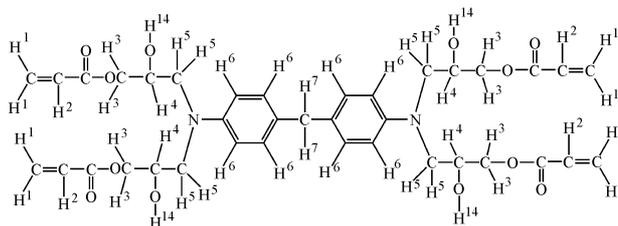


图 4 TDDM 中 H 的示意图

Fig. 4 Illustration of the different H atoms in TDDM

2.3 反应条件对 APSUA 的合成反应的影响

2.3.1 催化剂用量

催化剂用量是影响反应的一个重要因素,其对反应速率和产物黏度有着较大影响,选择合适的催化剂用量对预聚体合成起着关键作用。

由图 5 可知,催化剂 DBTDL 质量分数从 0.05% 增加至 0.5% 时,反应速率大幅度提高,而催化剂质量分数由 0.5% 增加至 0.7% 时,反应速率增加并不明显,而反应产物黏度随催化剂用量的增加却有显著增大。综合反应速率和产物黏度考虑,催化剂适宜用量为质量分数 0.5%。

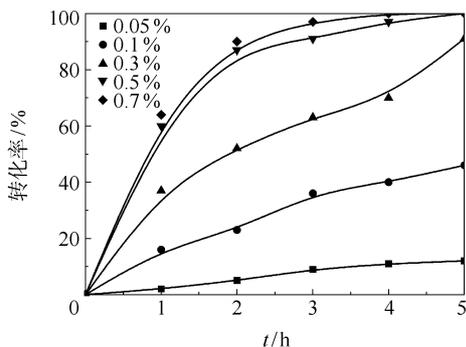


图 5 催化剂 DBTDL 用量对 APSUA 合成的影响

Fig. 5 Effect of catalyst concentration on the synthesis of APSUA

2.3.2 IPDI 滴加速度

表 1 为 IPDI 滴加速度对 APSUA 黏度的影响。

从表 1 中可以发现,滴加速度分别为 0.9、0.5 和 0.1 mL/min 时,所合成的 APSUA 黏度较接近,均较大,当滴加速度为 0.3 和 0.2 mL/min 时,APSUA 的黏度较低,都在 5500 mPa·s 左右。这可能由于 IPDI 滴加过慢时,有部分 IPDI 的两个 NCO 基团都与—OH 反应,交联成分子量较大的产物。而滴加速度过快,反应放热剧烈,反应热不易有效释放,也易产生交联,导致产物黏度增大。为了得到理想的反应产物,本实验选择 IPDI 滴加速度为 0.3 mL/min。

表 1 IPDI 滴加速度对 APSUA 黏度的影响

Table 1 The influence of dropping velocity of IPDI on the viscosity of APSUA

滴加速度/ mL·min ⁻¹	黏度/ mPa·s	滴加速度/ mL·min ⁻¹	黏度/ mPa·s
0.9	6223	0.2	5581
0.5	6385	0.1	6530
0.3	5328		

2.4 APSUA 的结构分析

2.4.1 FT-IR 光谱

APSUA 红外图谱如图 6 所示,3324 和 1534 cm⁻¹ 处为酰胺的特征峰,—COOH 特征峰与酰胺的特征峰 3324 cm⁻¹ 有重叠。2904 和 2965 cm⁻¹ 为—CH₃ 和—CH₂ 的 C—H 伸缩振动峰,在 2257 cm⁻¹ 处的一NCO 特征吸收峰已经完全消失,1736~1717 和 1302 cm⁻¹ 处出现了一COO 特征峰,证明—NCO 与—OH 发生了加成反应,且 NCO 已经反应完全。1676~1601,1555~1523 和 1455 cm⁻¹ 为苯环特征峰,C=C 特征峰在 1676~1601 cm⁻¹ 区域内与苯环有重叠,1259、1102、1099 和 804 cm⁻¹ 处为硅氧烷特征峰。

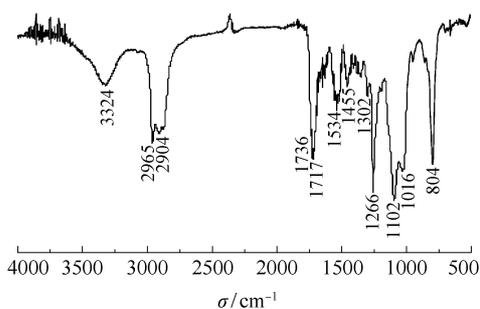


图 6 APSUA 的红外光谱图

Fig. 6 FT-IR spectrum of APSUA

2.4.2 ¹H-NMR 光谱

APSUA 的核磁谱图如图 7 所示,APSUA 中处于

不同化学环境中 H 的示意图如图 8 所示,各 H 所对应位移值如下: H¹ (6.42); H² (6.52); H³, H¹⁰ (3.65); H⁴ (1.98); H⁵ (1.03); H⁶ (7.27); H⁷ (4.20); H⁸ (2.63); H⁹ (1.67); H¹¹ (0.062); H¹² (2.42),其中 H³, H¹⁰ 所处的化学环境相近,所以位移值也相近, H³, H¹⁰ 峰面积和与 H⁷ 的峰面积比为 15.56,接近理论值 17,说明所合成化合物与理论结构相符。

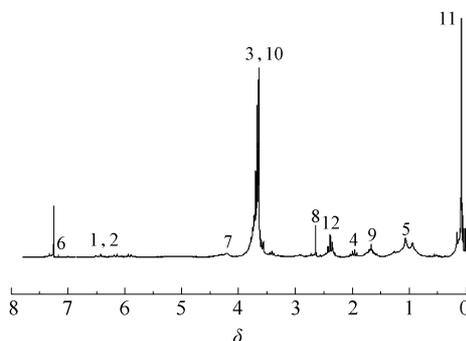


图 7 APSUA 的核磁谱图

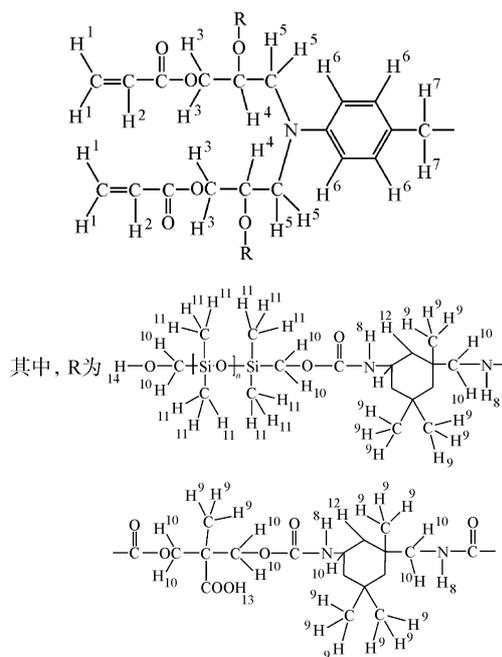
Fig. 7 ¹H-NMR spectrum of APSUA

图 8 APSUA 中 H 的示意图

Fig. 8 Illustration of the different H atoms in APSUA

2.4.3 GPC 分析

APSUA 的 GPC 测试结果如图 9 和表 2 所示, APSUA 的重均分子量为 12397, 数均分子量为 7795, 分子量分布系数为 1.5904。反应过程中不可避免的存在着副反应,且产物分离较为困难,所以导

致 GPC 图谱中出现 3 个峰,其中 1138 处可能为副反应产物,而 183 处可能为溶剂峰,分子量分布系数较大。

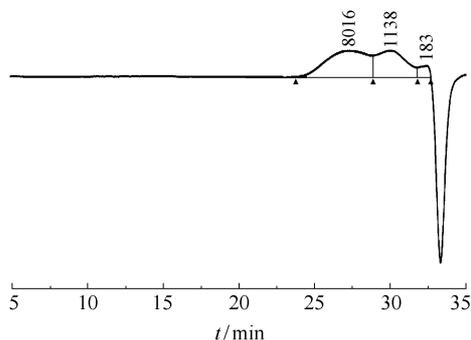


图9 APSUA 的 GPC 图谱

Fig.9 GPC trace of APSUA

表2 APSUA 的分子量

Table 2 Molecular weights of APSUA

理论分子量	M_w	M_n	M_w/M_n
10758	12397	7795	1.5904

2.5 APSUA 的成像性

APSUA 预聚物溶解于质量分数 1% 的 Na_2CO_3 溶液中,质量比为 6:4,静置 1 h,预聚物完全溶解,混合物澄清透明。另外,对 APSUA 感光体系的成像性进行初步考察表明,预聚物 APSUA 与单体 DPG-DA 质量比为 6:4 的感光体系在透过掩膜的紫外光 ($I = 10 \text{ mW}/\text{cm}^2$) 下曝光 90 s 后,在 1% Na_2CO_3 溶液显影时,未曝光部分易溶解于 1% Na_2CO_3 溶液,形成清晰图像(见图 10),表明预聚物具有良好的碱溶性和成像性。



图 10 APSUA 体系成像性能

Fig.10 The imaging properties of the APSUA system

3 结论

采用两步法合成了含硅碱溶性光敏预聚物

(APSUA)。第一步合成四缩水甘油二氨基二苯甲烷四丙烯酸酯(TDDM)最佳反应温度为 90°C ,采用将 AA 滴加到 AG-80 中的加料方式;第二步合成 APSUA,DBTDL 的适宜用量为 0.5% (质量分数),滴加速度为 $0.3 \text{ mL}/\text{min}$ 时,产物 APSUA 具有适宜的黏度和良好的碱溶性。所合成预聚物 APSUA 数均分子量为 7795,黏度为 $5328 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。APSUA 具有较好的成像性。

参考文献:

- [1] 应明友,胡建琪,张胜文,等.光敏性氨基丙烯酸树脂的合成及其在光成像阻焊油墨中应用研究[J].合成树脂与塑料工业,2008(5):9-15.
Ying M Y, Hu J Q, Zhang S W, et al. Preparation of UV curable amino-acrylate resin and its application in photo imageable solder resist Ink [J]. Information Recording Materials, 2008(5): 9-15. (in Chinese)
- [2] Hara K. Manufacture flexible wiring board: JP, 昭 63-311794 [P]. 1988-12-20.
- [3] Yanagawa M, Azuma K. Photosensitive resin composition and solder resist ink using that: JP, 特開平 11-065117 [P]. 1999-03-05.
- [4] Tatsuya I, Hirohide S, Takahiro Y, et al. Low-radiation, photocurable and thermosetting resin composition: US, 6773855 B1 [P]. 2004-08-24.
- [5] Takeshi T, Michiyasu Y. Amino group containing phenol: US, 7019045 B2 [P]. 2006-03-28.
- [6] Tooru M, Toyofumi A, Masahiro I. Cover-lay film and printed circuit board having the same: US, 6794031 B2 [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 B2 [P]. 2004-11-16.
- [8] 李学魁,谷剧,郑超英,等.稀碱显影感光成像阻焊油墨:CN, 1390898 A [P]. 2003-01-15.
Li X K, Gu J, Zheng C Y, et al. Alkali developable photo-sensitive solder resist ink: CN, 1390898 A [P]. 2003-01-15. (in Chinese)
- [9] Sun F, Jiang S L. Synthesis and characterization of photosensitive polysiloxane [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2007, 254: 125-130.
- [10] Sun F, Jiang S L, Liu J. Study on cationic photopolymerization reaction of epoxy polysiloxane [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2007, 264: 318-322.
- [11] Frank B, Gläsel H J, Ulrich D, et al. Trialkoxysilane

- grafting onto nanoparticles for the preparation of clear coat polyacrylate systems with excellent scratch performance [J]. *Progress Organic Coatings*, 2003, 47 (2): 147–153.
- [12] Sung P H, Lin C Y. Polysiloxane modified epoxy polymer network- II : Dynamic mechanical behavior of multicomponent graft-IPNs (epoxy/polysiloxane/poly-propylene glycol) [J]. *European Polymer Journal*, 1997, 33 (3): 231–233.
- [13] Bartlett I D, Marshall J M. Maud J M. Characterization and application of carbazole modified polysiloxanes to electrochromic displays [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1996, 198/199/200 (part 2): 665–668.
- [14] Vlastimil M, Klaus R, Miloš H, et al. Development of organically modified polysiloxanes for coating optical fibers and their sensitivity to gases and solvents [J]. *Sensors Actuat B-Chem*, 1997, 39 (1/2/3): 438–442.
- [15] 熊军, 孙芳, 杜洪光. 丙酮一二正丁胺滴定法测定聚氨酯中的异氰酸酯基 [J]. *分析试验室*, 2007, 26 (8): 73–76.
- Xiong J, Sun F, Du H G. Determination of isocyanate group in polyurethane by di-*n*-Butylamine-Acetone method [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2007, 26 (8): 73–76. (in Chinese)

Synthesis of an alkali-soluble photosensitive polysiloxane oligomer

JIANG ShengLing¹ ZHANG Lu² SUN Fang²

(1. College of Materials Science and Engineering; 2. School of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: An alkali-soluble photosensitive oligomer (APSUA) containing Si was synthesized through a two-step synthesis with epoxy resin N, N, N', N'-tetraglycidyl-4, 4'-diamino diphenyl methane (AG-80), acrylic acid (AA), hydroxypolydimethylsiloxane, isophorone diisocyanate (IPDI) and dimethylol propionic acid (DMPA) and 2-hydroxyethyl acrylate (HEA) as raw materials. Its structure was characterized by IR, ¹H-NMR and GPC. The effects of varying the reaction temperature, feed order, concentration of catalyst and dropping velocity of IPDI on the synthesis reaction and the properties of the resulting oligomer were studied in detail. The optimum reaction temperature for the synthesis of N, N, N', N'-tetra (2-hydroxypropyl acrylate)-4, 4'-diamino diphenyl methane (TDDM) was 90 °C, the feeding order was AA added dropwise to AG-80, the concentration of catalyst (dibutyltin dilaurate, DBTDL) was 0.5%, and the dropping velocity of IPDI was 0.3 mL/min. The oligomer APSUA had good alkali solubility, with number-average molecular weight of 7795 and viscosity of 5328 mPa·s.

Key words: polysiloxane; UV-curable; alkali-soluble