

# 光聚合丝印胶的感光及成像性能

黄毓礼 侯海慧

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘要:** 介绍了耐水型光聚合丝印感光胶的制备方法, 讨论了成膜剂、活性单体、阻聚剂等对感光胶感光成像性能的影响。结果表明, 选择合适的活性单体及成膜剂可以显著地提高感光胶的感光及成像性能。酚类阻聚剂能使感光胶具有良好的热稳定性。

**关键词:** 丝网印刷; 光聚合; 感光胶

**中图分类号:** TS 871.1; TQ 577.3

## 引言

目前国内丝网印刷行业制版普遍使用重氮树脂感光胶, 其感光性、制版性和分辨力等都较为理想, 但保存性不好, 已经涂好的网版也容易发生暗反应而成为废版。国外进口的聚乙烯醇-苯乙烯基吡啶季铵盐(PVA-SBQ)型感光胶使用性能良好<sup>[1]</sup>, 但合成工艺复杂, 价格昂贵。由于光聚合体系感光速度快, 聚合产物耐抗性强, 国外已开始研制光聚合型丝印感光胶, 例如采用聚合法或双重固化法<sup>[2,3]</sup>, 但其制备方法都较为复杂。本文采用一步法制备光聚合型丝印感光胶, 使预聚体的接枝反应与感光胶的光聚合反应同步进行, 制备方法简便。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

尼龙丝网 300 目, 市售; 聚乙烯醇(PVA), 聚醋酸乙烯乳液(PVAc), 工业级, 北京有机化工厂; 丙烯酸酰胺, 化学纯, 临海化工厂; N,N-亚甲基双丙烯酰胺, 化学纯, 北京化工厂; 季戊四醇三丙烯酸酯(PETA<sub>3</sub>), 丙烯酸异辛酯(EHA), 工业级, 北京东方化工厂; 光引发剂及助剂, 市售。

### 1.2 实验方法

**1.2.1 感光胶的制备** PVA 用蒸馏水溶解, 加入 PVAc 乳液及助剂, 配成成膜剂乳液。依次准确添加阻聚剂, 丙烯酸酰胺, N,N-亚甲基双丙烯酰胺, PETA<sub>3</sub>, 光引发剂和 EHA, 配成感光胶。

**1.2.2 制版** 尼龙丝网 300 目洗净, 绷好, 干燥。用刮胶板将感光胶涂在丝网上制成丝印网版。

**1.2.3 制作图像** 制好的网版与底版一起用石英玻璃压紧密封, 高压汞灯曝光。然后将网版浸泡在温水中轻轻抖动。待网版上未反应部分充分溶胀后, 用自来水冲洗除去, 吹风机干燥。

**1.2.4 感光特性曲线** 尼龙丝网 300 目作基材, 采用剩余膜量法测定感光胶的特性曲线, 求出感度。显影步骤同 1.2.3 中的显影方法。

## 2 结果与讨论

光聚合体系经紫外光曝光后, 其活性单体及活性单体与成膜剂之间可发生复杂的交联、聚合和接枝等反应, 形成固化膜而不溶于显影剂。感度就是衡量这种固化反应速度的方法之一。由于采用尼龙丝网作为基材, 以水作显影剂, 因此, 本文提到的感度是一个关于感光胶的固化反应能力和其粘网牢度的综合性指标, 即反映网版曝光显影后残留膜率随曝光能量的变化关系。为方便起见, 由此求出的数值仍称之为“感度”。

### 2.1 活性单体对感度特性的影响

根据组成设计, 对每种单体各取一基量, 分别作了取 50% 基量和不使用该单体两种情况下的感度曲线及成像实验, 并与 100% 基量时对比。

从实验可知, 丙烯酸酰胺和 PETA<sub>3</sub> 对体系的感度影响很大。当不使用丙烯酸酰胺或 PETA<sub>3</sub> 时, 体系的显影留膜率很低, 感度无法计算。而当丙烯酸酰胺和 PETA<sub>3</sub> 用量增加后, 体系的感光特性迅速改善(如图 1 所示)。其原因在于丙烯酸酰胺在体系中用量较大, 一旦体系中不含有该单体, 体系的双键含量骤

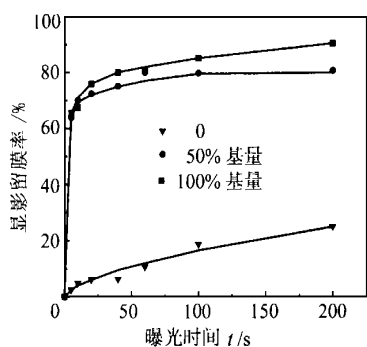


图 1 丙烯酰胺的用量对体系感度特性的影响  
Fig. 1 The influence of the acrylamide content on the characteristic curve

减,凝胶率明显下降,固化能力差。并且丙烯酰胺还可与成膜剂发生接枝反应<sup>[4]</sup>,有利于固化网络的扩大。而 PETA<sub>3</sub> 是一个三官能度单体,利于体系发生立体化交联形成复杂的网络结构,迅速降低体系水溶性,保留在丝网上,与未曝光处的组分溶解度形成强烈对比。因此,当体系不含 PETA<sub>3</sub> 时,几乎无法形成图像。随 PETA<sub>3</sub> 逐渐增加至 100 %基量时,图像变得相当清晰(见图 2)。当体系中不含有丙烯酰



图 2 各单体均为基准含量时体系的图像  
Fig. 2 Image of the emulsion system containing the standard quantity of each monomer

胺时,网版仍可经曝光显影获得较清晰的图像。但此时固化膜的粘网牢度和耐水冲击性差。显影时,网版在水中轻轻晃动都可能使图像破损(见图 3)。随丙烯酰胺的增多,图像逐渐变结实。至丙烯酰胺用量达 100 %基量时,体系显影留膜率大,图像清晰,显影时图像不易损坏(见图 2)。



图 3 不含丙烯酰胺时体系的图像  
Fig. 3 Image of the emulsion system without acrylamide

双官能度单体 N,N-亚甲基双丙烯酰胺在体系中用量很少,对感度影响不大,但对清晰成像却必不

可少(见图 4)。另外,它的存在有助于体系交联固化反应进行得更加彻底,显影留膜率上升<sup>[5]</sup>(见图 5)。显影时图像清晰,不易损坏。



图 4 不含 N,N-亚甲基双丙烯酰胺时体系的图像  
Fig. 4 Image of the emulsion system without N,N-methylene diacrylamide

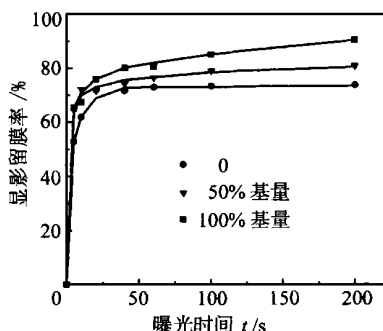


图 5 N,N-亚甲基双丙烯酰胺的用量对体系感光特性的影响  
Fig. 5 The influence of the N,N-methylene diacrylamide content on the photosensitivity characteristic

由于体系中含有较高浓度的成膜剂和高粘度的单体 PETA<sub>3</sub>,因此添加活性单体稀释剂 EHA 可以有效地降低体系的粘度,提高涂布速度,改善涂布质量。而且体系的粘度降低之后,自由基运动的阻力减小,有助于体系中各组分充分交联,形成更清晰的图像。体系中不含 EHA 时,图像不够清晰(图像与图 4 类似)。

EHA 有一个大体积的侧基,影响了生成自由基的活性,固化速度慢。而且体系中 EHA 的增多相对地降低了体系中其它活性组分的含量,因而使整个体系固化速率有所下降。

### 2.2 成膜剂对感度特性的影响

因为研制的感光胶是水性体系,要求成膜剂必须是水溶性的,故选择了 PVA。它的性质由聚合度和皂化度决定,其分子量越大,成膜性越好,版膜的机械强度高,皂化度适宜,水溶性好,便于和体系中其它组分互溶,并且未曝光处不参加反应的部分易用水洗去,使图像清晰。曝光处的 PVA 与光交联后的产物处于共混状态,它的羟基还可与单体发生接枝反应。因此版膜的粘网牢度较好。当感光体系使

用 PVA 作为成膜剂,配合使用前述 4 种单体时,网版感度为  $11.5 \text{ mJ/cm}^2$ ,曝光 200 s 的显影留膜率达 90.4%。制成图像后,图像清晰,显影容易(见图 1、2)。

为进一步提高版膜的粘网牢度,改善网版的耐抗性,研究了 PVA 与 PVAc 构成的复合成膜剂的感光体系。它的感度随 PVAc 用量的增加发生了明显的变化(见表 1)。

表 1 PVAc 的含量对体系感度的影响

Table 1 The influence of PVAc on the photosensitivity of the plate

$m(\text{PVA})$	$m(\text{PVAc})$	感度/ $(\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2})$
10	0	11.5
9	1	46.9
8	2	28.2
7	3	12.4
6	4	10.5

PVAc 在体系中主要起两个作用:提高版膜的粘网牢度;降低体系中活性单体的含量而引起体系的双键含量降低,导致显影后留膜率降低。二者对显影后留膜率的影响是相反的。因此当 PVAc 加入量少时,体系感度不好,留膜率较低。随 PVAc 适当增加,提高了版膜的粘网牢度,使已固化的版膜牢固地粘附在丝网之上,显影留膜率提高(见图 6),感度也获得改善。

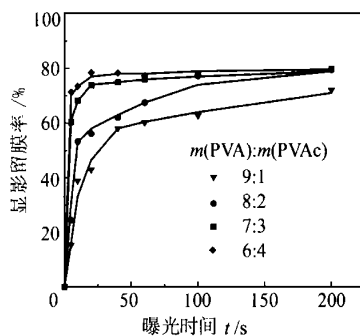


图 6 PVAc 对体系感光特性的影响

Fig. 6 The influence of the PVAc content on the photosensitivity characteristic

对于成像来说,少量添加 PVAc 时,图像仍十分清楚(见图 7)。但随 PVAc 的用量增加,体系中水性组分与非水性组分的比例下降,显影难度加大,需采用强力冲洗法,容易破坏图像细节之处。因此,

应调整 PVAc 至合适的用量,以同时满足感度和成像两方面的要求。



图 7 PVA 与 PVAc 质量比为 9:1 的图像

Fig. 7 Image of plate  $m(\text{PVA}) : m(\text{PVAc}) = 9 : 1$

### 2.3 加热老化对感光特性的影响

为了测试已涂网版的热稳定性,采用了加热老化法。即将已涂好的网版在 80 °C 干燥环境下加热 30 min,然后测定其感度曲线和成像性能。

由于体系中含有酚类阻聚剂,较好地保证了体系的热稳定性。从图 8 可见,网版加热 30 min 之后,体系感度基本不变。但由于在加热过程中光引发剂有所分解,体系的转化率略有下降。但加热老化对体系图像清晰度影响不大。

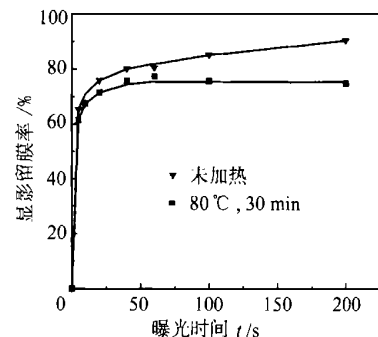


图 8 加热老化对体系感光特性的影响

Fig. 8 The influence of heat aging on the photosensitivity characteristic

## 3 结论

(1) 本文研制的光聚合型丝网印刷感光胶,其感度为  $11.5 \text{ mJ/cm}^2$ ,曝光 200 s 后的显影留膜率达 90.4%,成像清晰,水显影容易。其中,二官能度单体 N,N-亚甲基双丙烯酰胺和三官能度单体 PETA<sub>3</sub> 有助于提高体系的显影留膜率,改善成像清晰度。

(2) 在感光组合物中加入疏水性高分子 PVAc,可提高版膜的粘网牢度。当加入适量的 PVAc 时,体系可制成感度较高,成像清晰的印版。

(3) 感光胶热稳定性良好,在 80 °C 干燥环境下加热 30 min 之后,体系感度和图像清晰度变化不大。

## 参 考 文 献

- [1] 石谷彰康. 絶縁ゲート形電界効果トランジスタの制法. JP特公昭 56-40814. 1973-12-03
- [2] 松樹隆久、手塚淳夫. 感光性樹脂. JP特開平 8-202030. 1996-08-09
- [3] 仲前昌夫、佐藤寿昭. 感光性樹脂. JP特開平 9-26667. 1997-01-28
- [4] 邓莉莉. 非银盐感光材料. 北京:印刷工业出版社, 1994
- [5] 角田隆弘. 感光性樹脂. 北京:科学出版社, 1978

## Photosensitivity and image forming property of the photopolymer emulsion for screen printing

HUANG Yu-li HOU Hai-yi

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** This article reports the preparation process of the photopolymer emulsion, and the effects of the monomer, film former and inhibitor on the photosensitivity and image forming property of the emulsion. The results indicate that the suitable monomers and film former can improve these properties remarkably, and the photopolymer emulsion possesses satisfactory thermal stability.

**Key words:** screen printing; photopolymerization; photosensitive emulsion

(上接第 34 页)

## Preparation of thermoplastic elastomer using latex interpenetrating network polymerization

SHI Shu-xian Kou Yi XIA Yu-zheng DONG Han-peng LI Xiao-yu

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** A new kind of core-shell latex based on natural latex as "seed" with hard block gradient distribution was synthesized through two stage emulsion polymerization in order to prepare interpenetrating network (IPN). Styrene (St), methyl methacrylate (MMA), acrylonitrile (AN), isobornyl acrylate (IBA), one or two or three was selected as monomer for hard block and oleic acid as emulsifier, divinyl benzene as crosslinker, *t*-butyl hydroperoxide/tetraethylene pentamine as Redox initiation system. The effects of monomers, crosslinker on mechanical properties were studied. The mechanical properties of the final product showed the tensile strength is 8.7 MPa and elongation 300% ~ 600%. The resulting materials are able to be reprocessed like thermoplastic.

**Key words:** seed latex polymerization; interpenetrating polymer networks; natural latex; thermoplastic elastomer