

<http://pmse.scu.edu.cn>

高强低介电光敏树脂的制备及性能

孙浩^{1,2,3}, 姜玲梅^{1,2,3}, 张广胜^{1,2,3}, 宗立率^{1,2,3}, 王锦艳^{1,2,3}, 蹇锡高^{1,2,3}

(1. 大连理工大学化工学院, 辽宁大连116024; 2. 大连理工大学精细化工国家重点实验室, 辽宁大连116024;

3. 高性能树脂材料技术创新中心, 辽宁大连116024)

摘要:文中以不同质量的1-(吡啶-1-基)-2-丙烯-1-酮(PPEO)、1,9-壬二醇二丙烯酸酯(NDDA)、甲基丙烯酸三环癸-8-基酯(DPMA)、异氰尿酸酯三-2-羟乙基三甲基丙烯酸酯(THEITMA)及聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)通过共混制得系列光敏树脂油墨。通过UV固化将油墨固化成膜。预聚物PEGDA加入量为10%时,固化后的膜玻璃化转变温度最高可达到198℃,氮气中热失重温度可达到388℃;PEGDA质量分数为10%时,力学性能最优,达到53MPa。当PEGDA质量分数为20%时,由于C—H键结构数量的增加,使得介电常数下降,在20GHz频率环境下介电常数最低降至2.83。PEGDA的质量分数由5%增加20%时,油墨黏度由41mPa·s降低至32mPa·s,在0~200s⁻¹剪切速率下树脂油墨表现出牛顿流体的性质,适配喷墨3D打印工艺。这些结果表明,PEGDA系列光敏油墨综合性能优异,在微电子材料领域具有较高的应用价值。

关键词:力学性能;低黏度;低介电常数;光敏油墨;聚乙二醇二丙烯酸酯

中图分类号:TQ637

文献标识码:A

文章编号:1000-7555(2025)01-0001-09

在电子科技的高速发展下,无人机在多种工作领域具有不可替代的作用。为满足工作的需求,无人机机体上常组装各种复杂的机载天线以实现及时通讯、精确定位等功能^[1]。然而天线的堆叠会对飞机空气动力学产生巨大影响,因此急需一种机载天线制造技术,使机载天线减少装载体积的同时还能保留其原有的功能作用^[2]。利用3D喷射打印技术(PolyJet技术)打印低介电支撑材料是解决上述问题的有效方法之一^[3,4]。该技术可以将多种材料以极高的精确度逐层构建,实现天线与飞机蒙皮共形一体化制造^[5]。但是PolyJet技术对油墨体系要求很高,为保证打印速率和器件的精度,要求树脂需要较低的黏度以及较快的固化速率^[6];作为介电基板,性能上不仅考虑到工作环境与后续加工,还需具备良好的力学性能、较低的黏度与较低的介电常数和介电损耗。

为改善光敏树脂薄膜的综合性能,一般可采用

多官能度的活性稀释剂增大体系的交联密度使固化后薄膜具有更强的力学性能,如Zhou等^[7]将三官能度的异氰酸酯丙烯酸酯引入自由基光固化体系,通过探究适量的组分配比、优化树脂配方,样件的力学性能得到大幅增强。除此之外,低黏度的光敏油墨在树脂固化成型过程中更有利于提高打印速率和器件的精度,为了使光敏油墨具有较低的黏度,Wang等^[8]利用聚乙二醇(PEG)对环氧丙烯酸酯进行改性,使3D打印光敏树脂具有较低的黏度,打印制品具有较好的韧性与精度。为了降低介电常数,Zhao等^[9]合成制备了具有多面倍半硅氧烷结构的低聚体,该体系材料不仅表现出优越的热稳定性,还使体系的 D_k 由2.60降至1.83。然而,从目前的研究结果来看,光敏树脂的黏度、力学性能、介电性能和热性能提升往往不能兼顾,针对喷墨3D打印技术开发的油墨体系鲜见报道。

基于上述技术背景与学者的研究,为制造综合

服役性能优异的光敏树脂,本文以PEGDA聚合物作为体系的预聚物,与多种丙烯酸酯单体复配得到一种新型光敏介质材料的配方体系。配方中,PEGDA可以改善因小分子活性稀释剂的柔性差致使光固化后的树脂薄膜脆性大的问题^[10];同时PEGDA和1-(哌啶-1-基)-2-丙烯-1-酮(PPEO)之间良好的相容性可有效降低体系黏度^[11];甲基丙烯酸三环癸-8-基酯(DPMA)的环状刚性结构可提升固化后树脂的硬度及强度;1,9-壬二醇二丙烯酸酯(NDDA)能够有效降低分子极性从而有效降低体系的介电常数^[12];而异氰脲酸酯三-2-羟乙基三甲基丙烯酸酯(THEITMA)的三官能度结构能为体系提供更多的活性位点,加快光固化反应速度^[13]。通过优化PPEO,NDDA,DPMA和THEITMA等活性稀释剂的含量,对固化膜力、热、介电性能等进行表征,以获得综合性能优异的介电油墨体系。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1-(哌啶-1-基)-2-丙烯-1-酮:纯度95%,湖北扬信医药科技有限公司;1,9-壬二醇二丙烯酸酯:纯度98%,上海毕得医药科技股份有限公司;甲基丙烯酸三环[5.2.1.02,6]癸-8-基酯:纯度98%,上海玻尔化学试剂有限公司;异氰脲酸酯三-2-羟乙基三甲基丙烯酸酯(THEITMA):纯度90%,美国英特格公司;聚乙二醇二丙烯酸酯(PEDGA, M.W.1000)、光引发剂907:纯度97%,上海麦克林生化科技股份有限公司。

紫外线固化机:XLite 600 F型,深圳欧巴斯科技有限公司。

1.2 PEGDA薄膜的制备

配方组分及其含量列于Tab.1中,其中光引发剂907占光敏预聚物PEGDA和光敏活性单体PPEO,NDDA,DPMA和TEEITMA总质量的5%。

室温,按照Tab.1所示比例,将活性稀释剂PPEO、NDDA、DPMA、THEITMA、预聚物PEGDA和光引发剂907加入到100 mL样品瓶中,将样品瓶用锡箔纸包好避光,室温搅拌至混合均匀,超声处理30 min脱除树脂中的气泡,得到光敏树脂,避光保存。

1.3 PEGDA薄膜的固化

将光敏树脂浇铸在20 cm×15 cm的玻璃板上,在紫外烘箱中,以34 mW/cm²强度及365 nm波长的环境中紫外固化40 s,再在烘箱中分别以120 °C,200 °C和250 °C热固化4 h,最后将固化后的膜泡在水中使其从玻璃板上剥离,用于后续红外分析和拉伸性能、介电性能等测试。

1.4 测试与表征

1.4.1 傅里叶变换红外光谱分析:使用美国ThermoFisher 6700型高级傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR)进行分析。波长范围为1000~2000 cm⁻¹。光敏树脂液体样品脱泡处理后,常温暗处放置避免部分固化;固化薄膜样品在测试之前置于80 °C的真空烘箱内干燥6 h,避免水等溶剂对测试的影响。

1.4.2 热机械分析:使用德国耐驰TMA402F3型热膨胀仪(TMA)进行测试。样条长25 mm、宽3 mm,温度范围为25~150 °C,加载力为0.01 N,升温速率为5 °C/min。

1.4.3 动态力学性能分析:使用美国TA Q800动态力学热分析仪(DMA)进行。固化薄膜的长宽厚为

Tab. 1 Formulation of PEGDA systems

Sample	w(PPEO) /%	w(NDDA) /%	w(DPMA) /%	w(THEITMA) /%	w(PEGDA) /%	w(907) /%
5%PEGDA	12.5	20	12.5	50	5	5
10%PEGDA	10	20	10	50	10	5
15%PEGDA	7.5	20	7.5	50	15	5
20%PEGDA	5	20	5	50	20	5

60 mm×6 mm×0.03 mm,氮气流量为40 mL/min,升温速率为5 °C/min,频率为1 Hz,温度范围为30~250 °C,实验结果主要通过分析不同配方的损耗因子($\tan \delta$)探究玻璃化转变温度(T_g)的变化,以及通过储能模量(E')和损耗模量(E'')探究配方的动态力学性能。

1.4.4 热失重分析:在美国TA Q500热重分析仪(TGA)上分析膜的热失重性能。温度范围为30~800 °C,氮气条件下以5 °C/min速率升温。

1.4.5 力学性能测试:使用美国Instron-5567A型材料试验机,载荷为500 N,应变速率为5 mm/min,固化后的薄膜利用手术刀切割为60 mm×6 mm×0.03 mm的样条进行测试。

1.4.6 晶型结构表征:室温使用日本理学公司SmartLab 9KW型号智能X射线衍射仪进行分析。

1.4.7 介电性能测试:采用美国安捷伦科技公司N5242A型高频矢量网络分析仪,测试薄膜在10 GHz和20 GHz频率中的介电常数及介电损耗;使用是德科技有限公司E4991B型的阻抗分析仪,测试聚薄膜在1 MHz~1 GHz下的介电常数和介电损耗。

1.4.8 流变性能测试:采用德国ThermoFisher公司D-76227型旋转流变仪在避光环境中测试光敏树脂黏度随不同温度的变化,测试温度为25~60 °C;采用德国ThermoFisher公司HAAKE MARS iQ的旋转流变仪测试光敏树脂黏度随不同剪切速率的变化,速率范围为0~200 s⁻¹。

1.4.9 水接触角测试:使用东莞博莱德仪器设备有限公司JCD2000D2W型接触角测量仪进行测试。

1.4.10 光透过性能测试:使用美国PerkinElmer公

司Lambda 750S型紫外-可见-近红外分光光度计,仪器以聚四氟乙烯涂层的积分球作为仪器的标准检测器。

1.4.11 表面张力测试:使用山东盛泰仪器有限公司SH107型界面张力仪进行测试。根据Wilhelmy吊板原理,测量随时间及浓度变化时相应的表面及界面张力。

1.4.12 吸水率测试:依照国标GB/T13557-2017进行薄膜吸水率的测试。

2 结果与讨论

2.1 PEGDA体系的热性能

通过DMA测试PEGDA系列薄膜的耐热性能,同时以热失重分析仪(TGA)研究该系列固化膜的热稳定性能。Fig.1为PEGDA固化膜的 $\tan \delta$ 曲线,相关数据列于Tab.2中。 $\tan \delta$ 等于损耗模量与储能模量的比值,在测试升温过程中的峰值可以表示该材料的玻璃化转变温度。其中当PEGDA质量分数为10%时体系具有最高的玻璃化转变温度,达到了198 °C,可见该体系具有优异的耐热性能。从Fig.1(a)中可以看出,其中随着PEGDA含量的增加,固化膜的 T_g 先上升后下降。这可能是由于PEGDA的质量分数为10%时体系的固化程度最高,赋予固化膜最高的 T_g 。当环境温度低于 T_g 时,分子链的链段运动被冻结,而当环境温度高于 T_g 时,分子链段解冻可以自由运动。Fig.1(b)展示的是当PEGDA质量分数为10%时固化膜的储能模量曲线,储能模量随着温度升高而逐渐下降,这是因为在100~250 °C测试温度范围内,PEGDA薄膜发生由玻璃态向高弹态的转

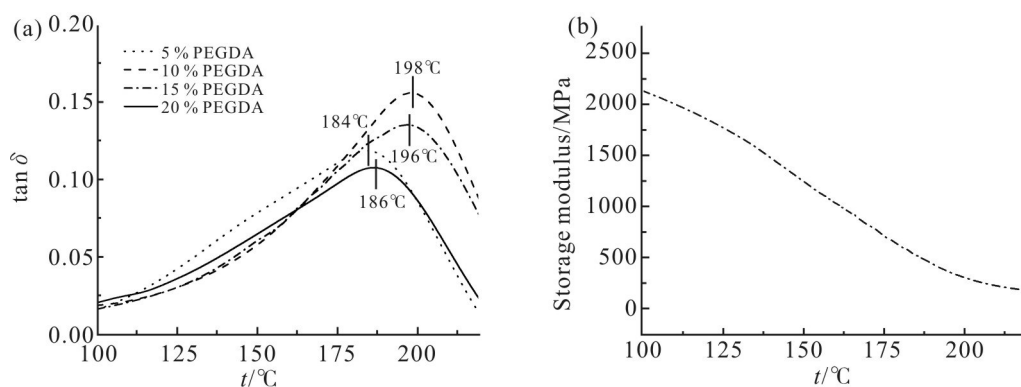


Fig. 1 (a) $\tan \delta$ of the PEGDA cured films, and (b) DMA curve of the 10%PEGDA cured film

Tab. 2 T_g and main thermogravimetric data of the PEGDA cured films

Samples	T_g / $^{\circ}\text{C}$	T_d / $^{\circ}\text{C}$	$T_{d5\%}$ / $^{\circ}\text{C}$	$T_{d10\%}$ / $^{\circ}\text{C}$	T_{max} / $^{\circ}\text{C}$
5%PEGDA	184	254	352	405	454
10%PEGDA	198	262	388	404	451
15%PEGDA	196	296	366	412	455
20%PEGDA	186	252	364	402	454

变,所以储能模量呈下降的趋势。

通过TGA表征了PEGDA薄膜在氮气氛围中的热稳定性,TGA曲线如图2所示,数据列于Tab.2中。当PEGDA质量分数为10%时,5%热分解温度($T_{d5\%}$)最高为388 $^{\circ}\text{C}$,热分解速率的峰值温度为451 $^{\circ}\text{C}$ 。这说明,当PEGDA的质量分数为10%时体系内部固化程度最高,刚性最大,耐热性能最优,此时受热分解所需的温度最高。

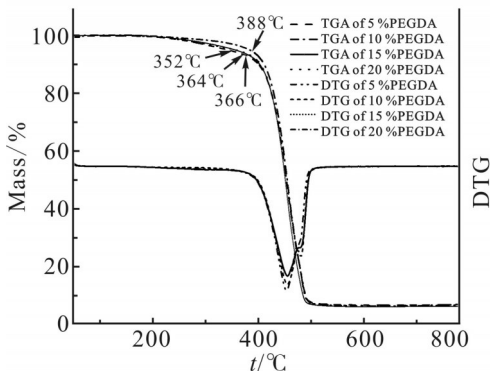


Fig. 2 TGA and DTG curves of the PEGDA cured films

介电材料在使用时需要考察在不同温度的工作环境中材料尺寸的变化,材料的收缩或膨胀通过TMA来表征,其程度则用平均热膨胀系数(CTE)来表示。可用式(1)计算CTE

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_0 \Delta T} \quad (1)$$

式中: α ——平均热膨胀系数; ΔL ——材料在测试温度范围内尺寸的变化量; L_0 ——材料的初始长度,mm; ΔT ——测试时温度的范围, $^{\circ}\text{C}$ 。

Tab. 3 CTE of PEGDA

Samples	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	CTE $\times 10^6$ / $^{\circ}\text{C}^{-1}$
5%PEGDA	25~146	32.75
10%PEGDA	25~150	27.92
15%PEGDA	25~150	37.47
20%PEGDA	25~150	38.71

由热机械分析仪对PEGDA薄膜进行热膨胀系数测试,结果如图3所示。从样品测试的结果中可以发现,随着预聚物PEGDA含量的增加,热膨胀系数有着先减小后增大的趋势,这是由于在测试过程中,聚合物链在升温时会进行热运动,当PEGDA的质量分数为10%时,体系固化网络最紧凑,限制了分子链的热运动,因此热膨胀系数最小,在PEGDA含量继续增加时,分子链上活性基团相对数量减少,交联密度降低,因此热膨胀逐渐增大。从测试结果上来看,4组固化膜均具有较低的热膨胀系数,是优秀的介质材料。

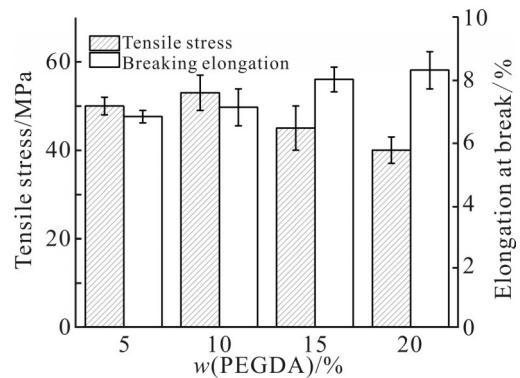


Fig. 3 Tensile strength and elongation at break of the PEGDA cured films

2.2 PEGDA体系的力学性能

力学性能是材料通用且重要的性能指标。对PEGDA体系薄膜通过拉伸试验研究了不同预聚物含量对薄膜力学性能的影响,结果见图3和Tab.4。由Tab.4可以看出,室温PEGDA薄膜的拉伸强度为40~53 MPa,断裂伸长率为6.8%~8.3%,当PEGDA的质量分数为10%时,拉伸强度最高达到了53 MPa,这可能是由于此时交联密度最大,固化网络中的分子链缠结在宏观则表现为拉伸强度增大。随着PEGDA的含量增加,拉伸强度逐渐减小,断裂伸长率不断增大,这是因为PEGDA作为长脂肪链,随着

含量的增多将增大体系的柔性,降低分子链刚性,因此导致拉伸强度的下降;拉伸变形的过程本质上是一个消耗高分子链柔性的过程,随着柔性结构 PEGDA 的含量增加,分子链柔顺性增大,在宏观上表现出材料受外力作用时变形能力增大,断裂伸长率因此提高。这些结果表明,在光敏树脂体系中加入合适量的 PEGDA 可以使固化后的薄膜具有较好的力学性能。

Tab. 4 Mechanical properties of PEGDA film

Samples	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%
5%PEGDA	50	6.8
10%PEGDA	53	7.1
15%PEGDA	45	8
20%PEGDA	40	8.3

2.3 PEGDA 体系的凝胶含量及红外表征

红外测试可以分析 UV 固化反应的程度。Fig.4 (a) 和 Fig.4 (b) 显示了 4 组 PEGDA 材料固化前后的 FT-IR 光谱。在未固化的 PEGDA 树脂光谱中,1637 cm^{-1} 处的峰为树脂中的 C=C 键,而在紫外固化后 PEGDA 薄膜的 FT-IR 光谱中,1637 cm^{-1} 处 C=C 键的

峰消失。通过该现象可以认为 PEGDA 光敏树脂 UV 固化反应基本完成。

通过索氏提取测量固化膜的凝胶含量可以计算固化后薄膜的凝胶含量。将不同固化时间的 PEGDA 薄膜浸泡在装满丙酮的索氏提取器中提取 12 h,放入鼓风烘箱干燥处理,称量质量。由于固化膜中交联部分不溶于丙酮溶剂,未交联部分溶于溶剂,导致薄膜提取后质量减少,因此可用式(2)计算不同固化时间的薄膜交联密度

$$G = \frac{m_1}{m_0} \quad (2)$$

式中: m_0 ——固化后的薄膜质量,g; m_1 ——提取干燥后的薄膜质量,g。

Fig.4(c)展示了 PEGDA 系列固化膜不同固化时间的凝胶含量。随着 PEGDA 质量分数从 5% 增加到 20%,凝胶含量呈先上升后下降的趋势,这是由于 PEGDA 的碳碳双键相对分散,它的加入有利于交联网络的形成,直到加入的质量分数为 10% 时体系的凝胶含量最大,达到 92%。而随着 PEGDA 含量的进一步增加,将会减少体系内多官能度组分的相对数

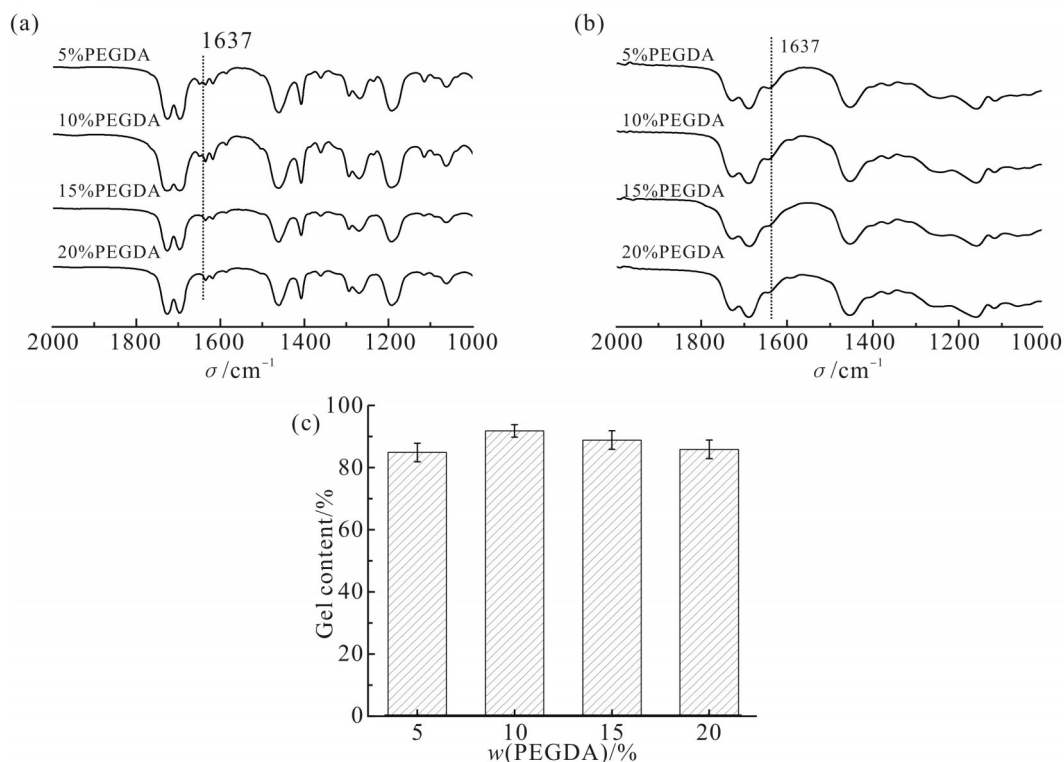


Fig. 4 FT-IR spectra of (a) uncured PEGDA and (b) cured PEGDA; (c) gel content of the PEGDA cured films

量,体系内参与固化反应的官能团相对减少,导致凝胶含量下降。

从红外及索氏提取的实验测试结果来看,PEGDA 固化膜具有较高的凝胶含量,凝胶含量越高则表示固化膜刚性越强,拉伸强度越大,规律与力学性能测试相符。

2.4 PEGDA 体系的介电性能

电子封装材料需要具有较低的介电常数及介电损耗来保证在工作环境中能够正常应用。按配方比例配置混合均一的树脂,固化后的薄膜通过网络分析仪在高频环境(10 GHz, 20 GHz)进行测试,通过阻抗分析仪在低频(1 MHz~1 GHz)环境中进行测试,结果汇总在 Tab.5。

从 Fig.5 中可以观察到,测试频率在 1 MHz ~1 GHz 之间时,PEGDA 系列薄膜的介电常数(D_k)随电场频率的升高呈现下降的趋势。这可能是因为电场频率的变化超过了体系内大分子的极化程度,这就导致当电场变化时只有一部分分子发生极化。值得注意的是,PEGDA 薄膜的 D_k 在 2.16~2.44 之间,当 PEGDA 的含量增加时, D_k 减小。这是由于 PEGDA

的长脂肪链降低了体系整体的极性,两端的酯基增大了体系的自由体积,这两点都有效地降低了 PEGDA 薄膜的 D_k 。

在高频电场 10 GHz 和 20 GHz 的环境中,PEGDA 薄膜仍可以保持较低的介电常数和介电损耗。10 GHz 下介电常数在 2.85~3.44 之间,20 GHz 时介电常数在 2.83~3.42 之间,相较 10 GHz 环境略微降低。这表明固化膜在高频或低频环境中都具有优异的介电性能。引入 PEGDA 可以降低体系的 D_k 和 D_f 。

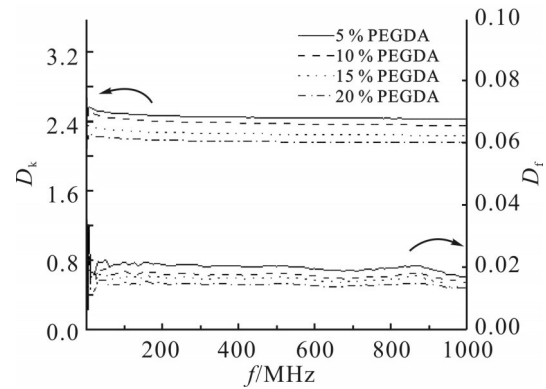


Fig. 5 Dielectric property of PEGDA at low frequency

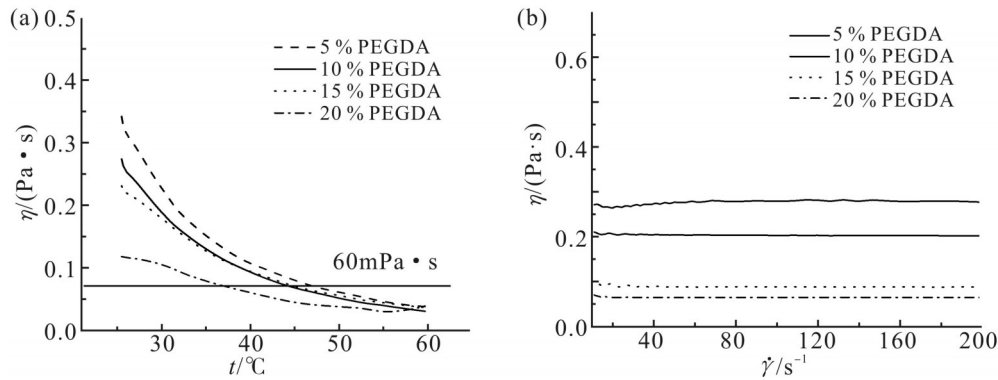


Fig. 6 (a) Temperature-viscosity and (b) shear rate-viscosity curves of PEGDA resins

Tab. 5 Dielectric property of PEGDA at three frequencies

Samples	1 GHz		10 GHz		20 GHz	
	D_k^a	D_f^b	D_k	D_f	D_k	D_f
5%PEGDA	2.44	0.015	3.44	0.017	3.42	0.018
10%PEGDA	2.36	0.017	3.28	0.019	3.12	0.019
15%PEGDA	2.24	0.013	2.96	0.015	2.89	0.016
20%PEGDA	2.16	0.013	2.85	0.016	2.83	0.016

^a indicates the relative ability of a dielectric to store electrostatic energy in an electric field; ^b indicates the energy consumed per unit time by a dielectric under the action of an electric field

2.5 PEGDA体系的可打印性能

喷墨打印工艺要求树脂体系黏度在一定范围内,通常应小于 $60 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。低黏度有利于适用于不同类型打印喷头的喷射。微观上分子间作用力的大小引起宏观上黏度的高低,在外界温度升高时,将会使分子内能增大,进而增大分子间距离,使得链间的相互吸引力减小,导致黏度降低。由于黏度对温度的变化比较敏感,通过Fig.6 (a)中树脂温度与黏度的关系曲线可知,PEGDA体系树脂的黏度随温度的升高而降低,温度越高曲线下降趋势越平缓,在 60°C 时,最低黏度降低至 $32 \text{ mPa}\cdot\text{s}$,通常来讲高官能度组分会导致体系黏度较高,但PEGDA体系中的多种低官能度组分起到了稀释黏度的作用,辅以升高温度的条件,在 $40\sim 50^\circ\text{C}$ 区间4组材料黏度均已降至 $60 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下,满足喷墨打印工艺需求。

升高温度起到了降低黏度的作用。如Fig.6 (b)所示,室温条件中,树脂油墨都表现出牛顿流体的性质,在 $0\sim 200 \text{ s}^{-1}$ 剪切速率下,黏度曲线斜率几乎保持不变,其黏度(η)为常数,表现出黏度不随剪切速率变化的行为特征。这说明在不同喷射速率的喷头装置中PEGDA体系油墨皆能保证相对较低的黏度,使油墨液滴可以由喷头成功喷射,增大了与3D打印机的适配度。

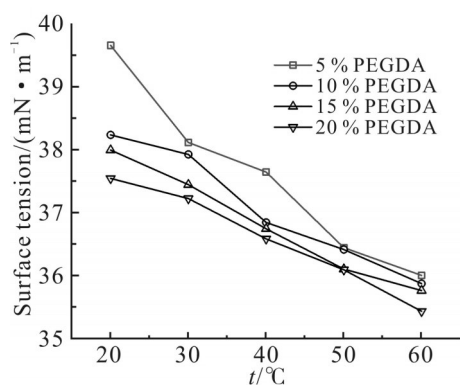


Fig. 7 Surface tension of PEGDA system inks

由Fig.7可知,随着温度升高,油墨表面张力呈下降的趋势,当温度升高至 60°C 时,4组配方的表面张力分别降低至 36.01 mN/m , 35.88 mN/m , 35.77 mN/m 和 35.44 mN/m 。这可能是由于温度升高,微观层面上油墨内部分子间距离增大,分子间范德华力减弱,这就导致了液滴的表面张力随温度升高而减小。同时可以观察到,随着配方中PEGDA组分含

量的增加,油墨液滴的表面张力随之下降,当PEGDA组分质量分数加入到20%时, 60°C 时液滴的表面张力降到最低。这可能是由于PEGDA因为含有疏水的亚甲基和甲基,有效降低材料的表面能,导致表面张力的下降。

2.6 PEGDA体系的结晶性能及光透过性

Fig.8中给出了PEGDA体系的广角X射线衍射图,从图中可见,聚合物在 $2\theta=15^\circ\sim 25^\circ$ 处出现了1个较宽的衍射峰。由于体系中小分子活性稀释剂较多,导致聚合物薄膜的对称性差,同时也增加了自由体积。随着PEGDA组分含量的增加,进一步影响了聚合物的紧密堆积,破坏了聚合物的规整性,降低了聚合物的结晶能力,使得衍射峰的峰强有所降低。当PEGDA组分的质量分数为20%时,衍射峰的强度达到最低值。

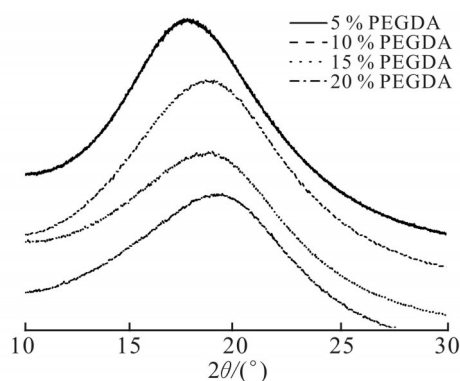


Fig. 8 WAXD diffractograms of PEGDA films

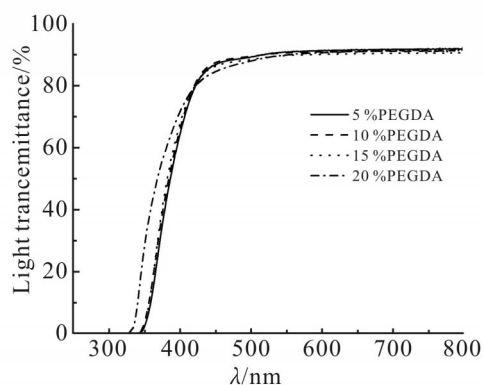


Fig. 9 UV-Vis spectra of thin films in the PEGDA system

如Fig.9所示,利用紫外光谱对PEGDA体系薄膜在 $250\sim 800 \text{ nm}$ 波长范围内的光透过性能进行测试。在 $250\sim 350 \text{ nm}$ 的范围内,除了20%PEGDA以外,薄膜透过率为0。当波长为 $350\sim 450 \text{ nm}$ 时,光的

透光率急剧增加,当波长达到450 nm时,薄膜透光率均达到80%以上。薄膜在可见光(390~780 nm)范围内光透过性能良好,光透过率在83%以上。这表明除了20%PEGDA以外,其他树脂的截止波长均为350~800 nm。对于不同的树脂而言,光透过率随着PEGDA的含量增加而增加,这是由于PEGDA组分含量增加,扩大了分子链间的空隙,阻碍电子的自由流动,从而减少分子间堆叠,增加了薄膜的光透过性能。综上所述,PEGDA体系的薄膜具有优异的光透过性能,在柔性电子显示领域具有潜在的应用价值。

2.7 PEGDA体系的水接触角及吸水率

对于介电材料来说,吸水率对其性能、质量和加工工艺有重要影响。经UV固化机曝光固化后将膜从玻璃板揭下,随后置于70 °C的真空烘箱中12 h得到干燥的膜。将干燥的膜浸泡于25 °C的去离子水中,每隔固定时间取出,用吸水纸吸去表面水分后称量并记录,通过式(3)计算薄膜的吸水率。

$$M_t = (W_t - W_0) / W_0 \quad (3)$$

式中: W_0 ——干膜质量; W_t —— t 时刻的湿膜质量; M_t ——涂层的吸水率。

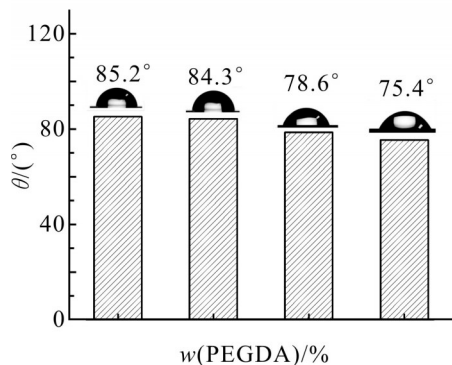


Fig. 10 Contact angle photographs and data of PEGDA cured films

如 Fig.10 所示,随着体系中PEGDA含量的减小,薄膜的水接触角也随之变大,当加入5%时,薄膜水接触角最大,达到了85°。由于PEGDA在固化过程中参与建立三维网络结构,紧凑的交联结构会阻止水分子的进入,使膜的疏水性增大,导致水接触角增大,而随着PEGDA的增加,体系的交联密度下降,水分子更容易透过,因此水接触角变小。Fig.11示出了PEGDA体系4组薄膜随时间变化的吸水率。随着薄膜浸泡时间的延长,薄膜会迅速吸水膨胀,在

150 h时速率逐渐变缓最后趋于稳定。随着PEGDA含量的减少,薄膜疏水性能提升,5%PEGDA样品表现出最弱的吸水能力。

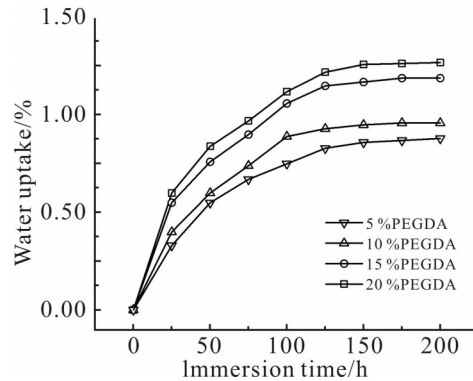


Fig. 11 Water absorption of PEGDA cured films

3 结论

本文的PEGDA光敏体系中,随着PEGDA含量的增加,固化膜的 T_g 由184 °C升至198 °C,当PEGDA质量分数为10%时,体系具有最大的交联密度,此时 T_g 达到198 °C、 $T_{d5\%}$ 达到388 °C,拉伸强度最大可达至53 MPa,断裂伸长率在6.8%~8.3%之间,且在高频与低频的环境中性能稳定,有着出色服役性能,作为介电基板可适应复杂的工作环境;除此之外,PEGDA体系具有较低的黏度,在40~50 °C区间均降至60 mPa·s以下,常温树脂显示为牛顿流体的特征,满足Polyjet喷墨打印工艺需求。PEGDA系列固化膜的综合性能良好,在电子设备行业、信息传输领域有广泛的使用潜力。

参考文献:

- [1] 宋玉华, 张利萍, 林淑明. 21世纪无人机关键技术[J]. 现代防御技术, 2004, 32(5): 30-35.
Song Y H, Zhang L P, Lin S M. Key UAV technologies for the 21st century[J]. Modern Defense Technology, 2004, 32(5): 30-35.
- [2] 李旺. 机载天线的研究与设计[D]. 西安: 西安电子科技大学, 2021.
Li W. Research and design of airborne antenna[D]. Xi'an: Xi'an University of Electronic Science and Technology, 2021.
- [3] 刘秀丽, 苑博, 孙凤林. 3D打印在智能蒙皮天线中的应用发展[J]. 电子工艺技术, 2020, 41(6): 311-313.
Liu X L, Yuan B, Sun F L. Development of 3D printing in smart skinned antennas[J]. Electronic Process Technology, 2020, 41(6): 311-313.

- [4] 邓宇豪, 张爱民, 包建军. 双固化3D打印弹性体光敏树脂的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(7): 112-7.
Deng Y H, Zhang A M, Bao J J. Preparation and properties of photosensitive resin for dual-curing 3D printing elastomers[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(7): 112-7.
- [5] 汪敏, 王萌, 武猛, 等. 聚合物发光材料喷墨打印成膜技术研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(2): 9-13.
Wang M, Wang M, Wu M, *et al.* Progress of inkjet printing technology for polymer luminescent materials[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2007, 23(02): 9-13.
- [6] Weigand J J, Miller C I, Janisse A P, *et al.* 3D printing of dual-cure benzoxazine networks[J]. Polymer, 2020, 189: 122193.
- [7] Li Y, Zhong J, Wu L, *et al.* High performance POSS filled nanocomposites prepared via UV-curing based on 3D stereolithography printing[J]. Composites Part A-Applied Science and Manufacturing, 2019, 117: 276-86.
- [8] Wang Z, Zhang M, Han E, *et al.* Structure-property relationship of low dielectric constant polyimide fibers containing fluorine groups[J]. Polymer, 2020, 206: 122884.
- [9] Zhao H, Zhao S Q, Li Q, *et al.* Fabrication and properties of waterborne thermoplastic polyurethane nanocomposite enhanced by the POSS with low dielectric constants[J]. Polymer, 2020, 209: 122992.
- [10] Zhou J, Wang J, Zhao J, *et al.* A new fluoropolymer having triazine rings as a dielectric material: synthesis and properties[J]. Polymer Chemistry, 2017, 8: 6173-6180.
- [11] Sani I K, Marand S A, Alizadeh M, *et al.* Thermal, mechanical, microstructural and inhibitory characteristics of sodium caseinate based bioactive films reinforced by ZnONPs/encapsulated melissa officinalis essential oil[J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2020, 31: 261-271.
- [12] Yuan L, Weiwei L, Yang Z, *et al.* Enhanced dielectric constant and breakdown strength in dielectric composites using TiO₂@H₂O₂ nanowires with gradient dielectric constant[J]. Ceramics International, 2022, 48: 12483-12489.
- [13] Zhao L, Liang S, Jin Y, *et al.* Effect of trifunctional planar monomer on the structure and properties of polyamide membranes[J]. Applied Surface Science, 2020, 505: 144415.

Preparation and Properties of High Strength and Low Dielectric Photosensitive Resin

Hao Sun^{1,2,3}, Lingmei Jiang^{1,2,3}, Guangsheng Zhang^{1,2,3}, Lishuai Zong^{1,2,3}, Jinyan Wang^{1,2,3}, Xigao Jian^{1,2,3}

(1. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 3. Technology Innovation Center of High Performance Resin Materials, Dalian 116024, China)

ABSTRACT: In this paper, a series of photosensitive resin inks were produced by blending of 1-(piperidin-1-yl)-2-propen-1-one (PPEO), 1,9-nonanediol diacrylate (NDDA), tricyclo[5.2.1.0_{2,6}]deca-8-yl methacrylate (DPMA), tri-2-hydroxyethyl trimethacrylate of isocyanuric acid (THEITMA) and poly(ethylene glycol) diacrylate (PEDGA). The inks were cured by UV curing to result in a thin robust film. When the prepolymer PEGDA mass fraction is 5%, the cured sample exhibits the maximum glass transition temperature for 198 °C and a thermal decomposition temperature in nitrogen for 388 °C. When the mass fraction of PEGDA reaches 10%, the tensile stress reveals the highest value of 53 MPa. When the mass friction of PEGDA is increased to 20%, the increase of number of C—H bonding structures results in a decrease in dielectric constant with the lowest value for 2.83 at 20 GHz. With PEGDA loading ranged 5% to 20%, the viscosity of the ink decreases from 41 mPa·s to 32 mPa·s, with a typical nature of Newtonian Fluid at the shear rate of 0~200 s⁻¹ simultaneously. These results indicate that the PEGDA series of photosensitive inks have excellent comprehensive performance and commendable application value in microelectronic and other high-tech communication fields.

Keywords: mechanical properties; low viscosity; low dielectric constant; photosensitive inks; poly(ethylene glycol) diacrylate