



Влагозащитные полимерные покрытия: какие бывают

Для обеспечения защиты печатных узлов от неблагоприятных внешних воздействий, и в первую очередь от влаги воздуха, используются полимерные покрытия.

После проведения длительной селекционной работы за рубежом были отобраны пять основных классов полимеров, пригодных для использования во влагозащитных покрытиях печатных узлов:

- полиакриловые, acrylic (AR);
 - эпоксидные, ероху (ER);
 - полиуретановые, urethane (UR);
 - кремнийорганические, silicone (SR);
 - париленовые, parylene (XY),
- а также их сочетания [1].

Владимир Уразаев,
к. т. н.

urazaev@yandex.ru

Придерживаясь этой классификации, рассмотрим основные свойства названных полимеров и покрытий, получаемых на их основе. Сравнительная характеристика базовых полимеров приведена в таблице 1.

Acrylic (AR)

Различают два типа полиакриловых лаков:

- на основе термопластичных полимеров;
- на основе термореактивных полимеров.

Эти лаки объединяет наличие в полимерных цепях пленкообразующего функциональных групп

–CH₂CH(COOR)–. Отличия состоят в структуре полимеров. В одном случае это множество линейных полимерных цепочек, в другом — единая пространственная полимерная сетка с молекулярной массой, близкой к бесконечности. Различия в структуре обуславливают различия в свойствах акриловых полимеров и покрытий на их основе.

Полиакриловые лаки, основу которых составляют растворы термопластичных полимеров, очень удобны в применении. Из них можно получать покрытия естественной сушки. Лаковые покрытия на основе акриловых полимеров и сополимеров отличаются высокой атмосферо- и све-

Таблица 1. Сравнение свойств базовых полимеров

Полимер	Фрагменты структуры	Модуль упругости	Устойчивость к растворителям	Адгезия	Ремонтопригодность	Максимальная температура применения, °С
Полиакрилат		Высокий	Отличная	Хорошая	Трудная	125
Полиуретан		Высокий	Хорошая	Хорошая	Трудная	125
Эпоксидная смола		Высокий	Отличная	Хорошая	Трудная	150
Силикон		Низкий	Средняя	Хорошая	Легкая	175
Полипараксилилен		Высокий	Отличная	Хорошая	Трудная	150

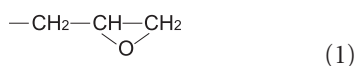
тостойкостью. Они эластичны, стойки к удару, обладают высокой адгезией. Покрытия сохраняют растворимость в органических растворителях, легко удаляются нагреванием до 150 °С и поэтому очень удобны в ремонте. Однако способность растворяться иногда из достоинства может превращаться и в недостаток. Кроме того, уровень физико-механических свойств шшитых полимеров обычно бывает гораздо выше, чем у линейных.

Термоактивные пленкообразователи могут быть получены при сополимеризации акрилатов или метакрилатов с акриловым мономером, содержащим функциональные группы (гидроксильные, карбоксильные, амидные), и виниловым мономером, например стиролом [2]. В таблице 1 приведены некоторые свойства акриловых полимеров, используемых во влагозащитных покрытиях за рубежом. При сопоставлении свойств этих полимеров можно понять, что речь идет о полиакриловых покрытиях на основе шшитых полимеров. В России полиакриловые лаки пока используются в основном для получения покрытий на металлических поверхностях. Функциональные группировки $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOR})-$ попадают на поверхность печатных узлов преимущественно из-за руближа в составе композиций, предназначенных для получения защитных паяльных масок ультрафиолетового отверждения. Такие композиции получили широкое распространение в результате появления в 80-х годах новых типов акриловых мономеров и олигомеров.

Эпоxy (ER)

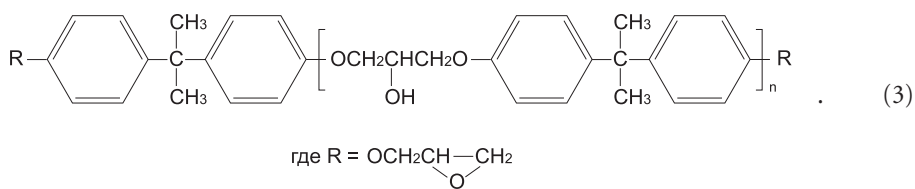
Благодаря удачному сочетанию физико-механических свойств материалы на основе эпоксидных смол получили очень широкое применение в технике. Эпоксидные смолы — олигомеры, содержащие в молекуле одну или более глицидиловых (1) или эпоксидных (2) групп.

Под действием отвердителей они способны превращаться в шшитые (сетчатые) полимеры. Чаще всего используются эпоксидные смолы на основе 2,2-ди(4-гидроксифенил)пропана (дифенилолпропана,



диана, бисфенола А) — так называемые диановые эпоксидные смолы общей формулы (3):

Отверждение полимеров обычно сопровождается значительными объемными усадками и возникновением усадочных напряжений. Эпоксидные смолы обладают минимальной химической усадкой (3–6%). Поэтому они очень широко используются



в заливочных компаундах, а также в качестве полимерной основы влагозащитных покрытий. Покрытия на основе эпоксидных смол обладают хорошей адгезией, высокой твердостью, химической стойкостью и электроизоляционными свойствами.

Для отверждения эпоксидных смол используют химические соединения, функциональные группы которых способны реагировать с эпоксидными или гидроксильными группами смолы с образованием полимеров пространственного строения (амины, многоосновные кислоты и их ангидриды, полиамиды, изоцианаты, фенолоформальдегидные смолы и другие). Отверждение эпоксидных смол может происходить и по механизму ионной полимеризации, например под действием третичных аминов.

Во влагозащитных покрытиях чаще всего применяются отвердители аминного типа. Наибольшее распространение получил 50%-ный раствор гексаметилендиамина в этиловом спирте, выпускаемый под названием «Отвердитель № 1». Его недостаток заключается в высокой токсичности и раздражающем действии на кожные покровы.

А вот другой недостаток отвердителя, на этот раз по отношению к эпоксидной смоле, так же как и его избыток, обычно приводит к ухудшению качества получаемого покрытия. Следствие — необходимость тщательного соблюдения рецептуры. «Отвердитель № 1» используется во влагозащитном лаке ЭП-730.

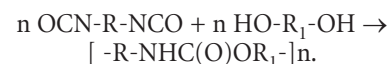
В отечественной промышленности для влагозащиты печатных узлов применяется еще один эпоксидный лак — ЭП-9114. В качестве отвердителя в этом лаке используется аддукт аминного типа ИМЭП-1. Технические характеристики обоих лаков почти одинаковы, однако ЭП-9114 выгодно отличается высоким содержанием нелетучих компонентов (около 85%). Как следствие, возможно получение покрытия толщиной более 70 мкм при однослойном нанесении.

Правомерно ли использование для влагозащиты печатного монтажа лакокрасочных материалов с повышенным сухим остатком? Думаю, что вопрос дискуссионный. Преимущества таких материалов налицо, но есть и недостатки. В работе В. Ф. Кочкина и А. Е. Гуревича [3] приводятся результаты исследования причин появления «пузырьковой сыпи» в лаковых покрытиях печатных узлов. Авторы приходят к выводу, что для устранения этого дефекта лак, используемый для нанесения первого слоя, следует дополнительно разбавлять. Такой вывод явно противоречит мнению использовать для

влагозащиты лакокрасочные материалы с повышенным сухим остатком. Следует также иметь в виду другую истину. Двухслойное или многослойное покрытие эффективнее однослойного той же толщины, поскольку часть пор первого слоя перекрывается при нанесении второго и т. д. [4].

Urethane (UR)

Полиуретаны — гетероцепные полимеры, содержащие незамещенные и/или замещенные уретановые группы $-\text{N}(\text{R})-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, где R — H, алкил, арил или ацил. Полиуретаны были впервые получены в Германии в 1937 году О. Байером. Традиционный способ синтеза полиуретанов заключается во взаимодействии соединений, содержащих изоцианатные группы, с би- и полифункциональными гидроксилсодержащими соединениями [5]:



При эквимолярном соотношении двух бифункциональных исходных компонентов образуются линейные полимеры. В иных случаях получают шшитые (сетчатые) полимеры. В лаковых покрытиях реализуются преимущественно сетчатые полиуретаны.

Полиуретановые покрытия отличаются атмосферостойкостью, стойкостью к воздействию растворителей, высокой водостойкостью, низкой газопроницаемостью и высокими диэлектрическими характеристиками. Покрытия на основе полиуретанов, обладая хорошей адгезией к металлическим и неметаллическим поверхностям, характеризуются еще и высокими физико-механическими показателями, в частности очень высокой устойчивостью к истиранию. Видимо, по этой причине весь мир узнал о существовании такого класса соединений только после окончания Второй мировой войны.

Изоцианаты — очень токсичные и реакционноспособные соединения. В отечественной промышленности чаще всего используются 2,4-толуилиндиизоцианат (продукт 102Т) и диэтиленгликольуретан (ДГУ). Последний чуть менее токсичен. Токсичность можно уменьшить, используя в качестве отвердителя блокированные изоцианаты. Такие изоцианаты можно вводить в лак заранее. Но лаки, включающие блокированные изоцианаты, способны отверждаться только при излишне высоких для печатных узлов температурах.



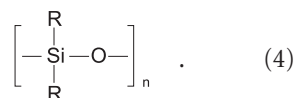
А вот высокой реакционной способностью изоцианатных групп можно воспользоваться. Изоцианатные группы реагируют с любыми соединениями, содержащими активный водород, включая воду, всегда имеющуюся в окружающей среде. Созданы одноупаковочные системы, содержащие форполимер с изоцианатными группами. Отверждение таких систем происходит при температуре 20–60 °С в результате взаимодействия изоцианатных групп форполимера с влагой воздуха. При этом образуются полиуретанмочевины [6].

С другой стороны, очень высокая реакционная способность изоцианатных групп требует тщательного соблюдения особых условий хранения и использования изоцианатной составляющей лака в двухкомпонентных системах. Нарушение этих условий опасно как для здоровья человека, так и для «здоровья» печатных узлов.

Silicone (SR)

Кремнийорганические полимеры (силиконы), как это следует из их названия, выделяются из общего ряда своей элементоорганической природой. В качестве пленкообразователей используются преимущественно олигоорганосилоксаны с молекулярной массой от 1000 до 2000 (4):

Оптимальные свойства покрытий достигаются, когда в молекулах в качестве заместителей (R) присутствуют одновременно метильные и фенильные группы. Многие олигоорганосилоксаны содержат концевые гидроксильные группы, следствием чего является возможность их отверждения влагой



воздуха или другими реакционноспособными соединениями.

Покрытия на основе кремнийорганических полимеров характеризуются высокой термостойкостью (немодифицированные — до 400 °С, модифицированные до 220–250 °С), хорошей свето- и атмосферостойкостью, очень высокой гидрофобностью и отличными электроизоляционными свойствами [7]. Для улучшения физико-механических свойств, снижения температуры и ускорения отверждения кремнийорганические покрытия модифицируют другими пленкообразователями (алкидными, эпоксидными, полиакрилатами, поливинилбутиралем и другими).

Бывает и так, что такие выдающиеся свойства не удается реализовать в полной мере. Так, влагозащитное покрытие на основе гидрофобизирующей жидкости 136–41 рекомендуется использовать только для легких и средних условий эксплуатации (при периодическом воздействии влаги и высокой температуры). Скорее всего, причиной «неудачи» стал свехупрощенный подход к разработке влагозащитного покрытия:

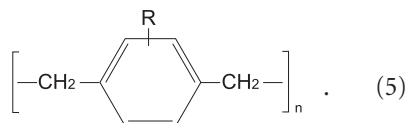
оно образовано простым суммированием двух известных продуктов (гидрофобизирующей жидкости 136–41 и АГМ-9), изначально разработанных для достижения иных целей.

Разработчики силиконового покрытия «универсал», видимо, отнеслись к поставленной задаче более тщательно, следствием чего и явились значительно более высокие защитные свойства этого покрытия [8].

Parylene (XY)

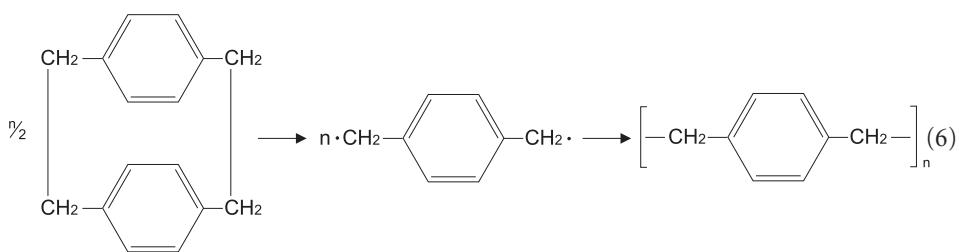
Полипараксилилены — линейные полимеры общей формулы (5):

Промышленное значение имеют: полипараксилилен (парилена N), полимонохлорпараксилилен (парилена C), полидихлорпараксилилен (парилена D), для которых R — H, Cl и 2Cl соответственно [9]. Полипараксиленовые (париленовые) покрытия в различных модификациях впервые использовала фирма Union Carbide (США). В настоящее время



такие покрытия используются в различных областях техники, в первую очередь в радиоэлектронной аппаратуре аэрокосмического назначения и военной технике.

Париленовые покрытия выделяются своими уникальными свойствами и соответствующим этой уникальности способом получения, который основан на явлении вакуумной пиролизической полимеризации. Для получения таких покрытий необходимо иметь как минимум термическое и вакуумное оборудование. Схематично получение париленов (на примере парилена N) можно изобразить так (6):



Технология нанесения покрытия включает три основные стадии [10].

1. Возгонка в вакууме димера (дипараксилилена) при температуре 150 °С и остаточном давлении порядка 1 мм рт. ст.
2. Термическое разложение (пиролиз) параксилилена с образованием двух бирадикалов. Условия осуществления этой операции: остаточное давление 0,5 мм рт. ст., температура 680 °С.
3. Осаждение бирадикалов на холодной поверхности печатного узла с одновременной полимеризацией, которое происходит в условиях еще более глубокого вакуума (0,1 мм рт. ст.), но уже при нормальной температуре.

Регулирование температуры печатного узла и скорости подачи мономера дает возможность влиять на свойства получаемого покрытия. А свойства действительно уникальные. Смотрите таблицу 2.

Париленовые покрытия характеризуются очень низким водопоглощением и низкой газо- и влагопроницаемостью. Эти покрытия обладают еще и выдающимися электроизоляционными свойствами. Как следствие, париленовые покрытия толщиной 6–40 мкм эквивалентны по защитным свойствам лаковым покрытиям толщиной 50–125 мкм [3].

Благодаря тому, что осаждение покрытия происходит из газовой фазы, в нем отсутствуют заторможенные внутренние напряжения.

Поэтому же даже очень тонкое покрытие (5–10 мкм) не содержит сквозных пор — обязательного атрибута однослойных лаковых покрытий, получаемых традиционными методами.

Особенность получения париленового покрытия способствует тому, что оно получается абсолютно одинаковым по толщине по всей поверхности печатного узла, включая острые кромки радиоэлементов.

По этой же причине не существует проблемы нанесения покрытия в затененных зонах, например под микросхемами. Но, увы, чрезвычайно усложняется задача защиты участков поверхности печатных узлов там, где покрытия не должно быть.

Сопоставляя свойства парилена N и парилена D (таблица 2), можно отдать предпочтение первому. Видимо, поэтому в России была сделана ставка на полипараксилилен. Хотя не исключено, что главной причиной была более сложная технология получения хлорзамещенного мономера. За рубежом примерно в 80% случаев используют полидихлорпараксилилен [10]. Технология его нанесения чуть проще, чуть ниже и газопроницаемость такого покрытия.

Но, скорее всего, не эти «чуть-чуть» предопределили цифру 80%. Хорошая адгезия к подложке — одно из обязательных требований к полимерным покрытиям, используемым для влагозащиты печатного монтажа. Известно, что функциональные группы снижают адгезию полимеров в следующей последовательности: COOH, OH, COONH₂, ..., Cl, ..., H [4]. Несмотря на то что хлор занимает в этом ряду далеко не первое место, его присутствие в молекулах парилена D обеспечивает последнему лучшую адгезию к подложке, чем парилена N.

Чтобы обеспечить достаточный уровень адгезии парилена N, используют подслои праймера. В России для этого применяются

Таблица 2. Некоторые свойства париленовых покрытий

Показатели	Значения	
	парилен N	парилен D
Диэлектрическая проницаемость при 60 Гц	2,65	3,15
Электрическая прочность, кВ/мм	260	145
Удельное объемное сопротивление в нормальных условиях, Ом·см	1×10^{17}	8×10^{16}
Тангенс угла диэлектрических потерь при 60 Гц	0,0002	0,02
Температура плавления, °С	400	310–330
Температура стеклования, °С	60–70	110
Предел прочности при растяжении, МПа	63	42
Относительное удлинение при разрыве, %	30–200	200
Водопоглощение за 24 часа, %	0,01	0,06
Влагопроницаемость, г/(см ² ·ч)	0,3	

силаны, например продукт АГМ-9 (γ -аминопропилтриметоксисилан). По одной из технологий [3] изделие в течение 10 мин выдерживают в 0,1%-ном растворе АГМ-9 в толуоле. Затем сушат при нормальной температуре в течение 30 минут, следующие 30 минут подвергают термообработке при 100–120 °С и наносят на него покрытие.

В этой технологии не радует довольно высокая для печатных узлов температура термообработки. Кроме того, не исключена вероятность наличия остатков несвязанного (свободного) γ -аминопропилтриметоксисилана между поверхностью печатной платы и париленовым покрытием. Следствием этого может стать снижение уровня сопротивления изоляции в печатных узлах в условиях воздействия влаги. Возможно, этим и объяснялись некоторые неудачные попытки реализовать технологию нанесения париленовых покрытий с использованием отечественных материалов.

И все-таки у париленовых покрытий большое будущее. Широкое использование таких покрытий за рубежом в течение нескольких десятилетий свидетельствует о том, что их преимущества столь велики, что позволяют закрывать глаза на все недостатки.

Многополимерные системы

И в заключение — о попытках «связать несвязываемое и сочетать несочетаемое». Попытки объединить «в одном флаконе» достоинства нескольких классов полимеров и одновременно избавиться от их недостатков иногда завершаются успешно. Так, за рубежом находят применение полимерные влагозащитные покрытия, включающие несколько различных по своей природе полимеров: acrylic/urethane (AR/UR), acrylic/silicone (AR/SR) и другие [11]. Связь между этими полимерами может быть химической, а может быть и топологической. Последняя, например, реализуется благодаря образованию взаимопроникающих полимерных сеток [12].

Следует отметить, что использование акрилатов в «многополимерных» системах — не случайность, а осознанная закономер-

ность. Развитие техники идет в направлении создания новых материалов, свободных от растворителей и отверждающихся значительно быстрее, чем традиционные. Свидетельство тому — массовое использование в технологии изготовления печатных плат защитных полимерных масок. Применение акрилатов позволяет легко реализовать «сверхбыструю» технологию отверждения покрытий под действием ультрафиолетового света. В некоторых случаях использование акрилатов позволяет получить еще и сверхэффект. Так, влагозащитные покрытия типа acrylic/silicone практически не уступают по термостойкости покрытиям на основе «чистых» кремнийорганических полимеров. Другие модификаторы значительно снижают термостойкость кремнийорганических покрытий.

Говоря о многополимерных покрытиях, нельзя не сказать об отечественном эпоксиодно-уретановом лаке УР-231, не только получившем широкое распространение, но и хорошо зарекомендовавшем себя в производстве военной техники. Если быть более точным, то правильно назвать его алкидно-эпоксиодно-уретановым лаком. Дело в том, что в покрытии лаком УР-231 присутствуют фрагменты структуры, характерные для трех классов полимеров: алкидные смолы, эпоксидные смолы, полиуретаны. В состоянии поставки это двухкомпонентная система, состоящая из раствора алкидно-эпоксидной смолы Э-30 и отвердителя (70%-ного раствора ДГУ в циклогексаноне). При отверждении эпоксидной смолы диизоцианатом (ДГУ) происходит взаимодействие изоцианатных групп и гидроксильных групп смолы с образованием полиуретановых связей.

Эпоксидную смолу Э-30 получают, модифицируя диановую смолу жирными кислотами растительного масла. (Диановые смолы линейного строения образуют непрочные покрытия с низкой твердостью и слабой адгезией.) Разработчики лака использовали растительное масло тунгового дерева. Говорят, что в советские времена на Кавказе для обеспечения технологической независимос-

ти страны поддерживали «в постоянной боеготовности» рощу из тунгового дерева. Сейчас эту рощу, скорее всего, уже вырубали. О технологической независимости давно забыто. А эпоксидная смола Э-30 претерпела существенные изменения. В настоящее время изготавливается две модификации лака: собственно лак УР-231 и лак УР-231Л [13]. Первый изготавливается с использованием смеси тунгового и льняного масла (50:50). Во втором используется только льняное масло. Технические характеристики первого значительно лучше. Формальная логика подсказывает, что лак УР-231, изготовленный с использованием 100%-ного тунгового масла, был лучше и того и другого.

Изоцианатная составляющая лака пока не претерпела изменений, хотя попытки были. Еще в восьмидесятых годах институтом химии высокомолекулярных соединений АН УССР был разработан отвердитель АТ-1, предназначенный для замены ДГУ. Он не содержит токсичного и высококипящего циклогексанона, более технологичен в производственных условиях [14]. И если бы этот институт находился не на Украине, думаю, что от первоначального замысла разработчиков лака УР-231 сейчас бы остались только светлые воспоминания.

Литература

- http://www.loctite-europe.com/int_henkel/loctite_europe/index.cfm?pageid=399&layout=2
- Химическая энциклопедия: В 6 т. Т. 3. / Кнунянц И. Л. и др. М.: Большая Российская энциклопедия, 1992.
- Кочкин В. Ф., Гуревич А. Е. Лакокрасочные материалы в производстве радиоаппаратуры. М.: Химия, 1991.
- Рейбман А. И. Защитные лакокрасочные покрытия. Л.: Химия, 1982.
- Химическая энциклопедия: В 6 т. Т. 4. / Кнунянц И. Л. и др. М.: Большая Российская энциклопедия, 1992.
- Саундерс Дж. Х., Фриш К. К. Химия полиуретанов. / Пер. с англ. М.: Химия, 1968.
- Химическая энциклопедия: В 6 т. Т. 2. / Кнунянц И. Л. и др. М.: Большая Российская энциклопедия, 1992.
- <http://ckbrm.ru/page46.html>
- Химическая энциклопедия: В 6 т. Т. 3. / Кнунянц И. Л. и др. М.: Большая Российская энциклопедия, 1992.
- Ширшова В. Технология влагозащиты и электроизоляции изделий РЭА полипарацетиленом // Компоненты и технологии. 2002. № 2.
- DeBiase J., LaCroce S., Landolt R. Compatibility of PWB Coatings with Assembly Processes // Electronic Packaging and Production. February. 1996.
- Сперлинг Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы / Пер. с англ. М.: Мир, 1984.
- Лаки эпоксиодно-уретановые УР-231 и УР-231Л ТУ 6-21-14-90.
- Отвердитель АТ-1. ТУ 88 УССР 193.091-86.