

GUANGJUHE  
JISHU YU YINGYONG

# 光聚合 技术与应用

聂俊 肖鸣 等编著



化学工业出版社

GUANGJUHE  
JISHU YU YINGYONG

# 光 聚 合

---

## 技术与应用

---

聂俊 肖鸣 等编著



化学工业出版社

· 北京 ·



光聚合过程是指在光（包括紫外光、可见光）或高能射线（主要是电子束）的作用下，液态的低聚物（包括单体）经过交联聚合而形成固态产物的过程。本书分16章，主要介绍了近年来光聚合技术在不同方面的最新发展及在不同领域中的应用状况。第1章~第4章主要介绍了光聚合体系中各组分的研究现状；第5章对紫外光灯的发展做了介绍；第6章介绍的是可控“活性”光聚合动力学；第7章~第13章分别介绍了光聚合体系在不同行业中的最新进展；第14章~第16章分别对双光子聚合、染料敏化光聚合及杂化光聚合进行了论述。

本书适合于从事光聚合材料开发和生产的工程技术人员，以及相关专业的中专院校教师、学生参考阅读。

#### 图书在版编目 (CIP) 数据

光聚合技术与应用/聂俊等编著. —北京: 化学工业出版社, 2008.9

ISBN 978-7-122-03506-6

I. 光… II. 聂… III. 光聚合-技术 IV. 0631.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 119614 号

---

责任编辑: 顾南君

文字编辑: 冯国庆

责任校对: 周梦华

装帧设计: 韩 飞

---

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 三河市延风印装厂

850mm×1168mm 1/32 印张 14 $\frac{1}{4}$  字数 386 千字

2009 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

---

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

## 前言

光聚合过程是指在光（包括紫外、可见光）或高能射线（主要是电子束）的作用下，液态的低聚物（包括单体）经过交联聚合而形成固态产物的过程。它具有固化速度快（因而生产效率高）、少污染、节能、固化产物性能优异等优点，是一种环境友好的绿色技术。自 20 世纪 60 年代初美国福特汽车公司首次采用电子束固化涂料、20 世纪 60 年代末德国拜耳公司成功开发光固化木器产品至今，光聚合技术得到了迅猛的发展。美国著名的光固化设备生产商 Fusion UV System 公司总裁 Harbourne 曾以“无处不在的辐射固化技术”为题，历述了辐射固化材料在国民经济和人民生活各个方面的广泛应用。

光固化树脂是光固化产品中比例最大的组分之一，是光固化配方的基体树脂，构成固化产品的基本骨架，决定了固化后产品的基本性能。引发剂则是光聚合体系的关键组成部分，近年来在可聚合光引发剂、多官能度光引发剂等方面开发出各类新型光引发剂。阳离子光聚合具有体积收缩小、附着力强、耐磨、硬度高等优点，而杂化固化体系则可以取长补短，充分发挥自由基和阳离子固化体系的优点，拓宽了光固化体系的使用范围，因此这两类光聚合体系也受到了人们的广泛关注。同时，光聚合技术的应用范围也从涂料、油墨等领域迅速扩展到更广阔的应用方向上，如微电子生产（芯片、PCB 制作、光刻胶、液晶面板的封装、高耐磨触屏涂料、等离子体面板制作、微电子产品的封装等）、三维立体制备、UV 喷墨打印、汽车涂料及汽车配件涂装、电线电缆制造、家具及家装、家用电器的涂装等。光聚合技术也由原来简单追求产量和市场占有率，转而发展更高附加值、更能突出某些功能的光固化产品，在光纤涂覆与真空镀膜中，光固化涂料占到了很大的份额。另外，在生物材料特别是牙科修复材料上，光聚合技术也发挥着越来越重要的作用。

本书分 16 章介绍了近年来光聚合技术在不同方面的最新发展及在不同领域中的应用状况。第 1 章由北京化工大学肖鸣、聂俊完成，介绍了光固化树脂的现状。第 2 章由北京化工大学肖浦、聂俊完成，对光引发剂体系的发展

进行了简介。第3章由北京化工大学王涛完成,着重介绍了阳离子聚合的发展。第4章由北京化工大学孙芳完成,对含硅树脂的合成及应用进行了介绍。第5章由美国 Fusion UV 公司包容完成,主要介绍了光源的状况。第6章由广东工业大学刘晓暄完成,介绍了可控光聚合动力学基础。第7章由乐凯胶片公司秦长喜完成,介绍了光聚合体系在平板显示器中的应用。第8章由中山大学杨建文完成,主要介绍了电子线路板保型涂料。第9章由四川大学杨刚和缪培凯共同完成,介绍了光致抗蚀剂的发展与现状。第10章由广东工业大学刘晓暄完成,介绍了水性 UV 涂料的发展。第11章由西北大学史素青与北京化工大学聂俊共同完成,介绍了光固化牙科修复树脂的现状。第12章由中山大学杨建文完成,主要介绍了光产碱。第13章、第14章由中国科学院理化技术研究所吴飞鹏、赵榆霞完成,分别介绍了光聚合在全息技术等行业中的最新发展及双光子聚合。第15章由中国科学院理化技术研究所王尔完成,介绍了染料敏化光聚合。第16章由北京化工大学何勇完成,对杂化光聚合进行了论述。

光聚合是一项综合性很强的技术,由于我们的学术水平和篇幅所限,不足之处在所难免,恳请读者提出宝贵的意见。

**编者**

**2008年5月**



# 前言

电工属于特种作业工种，因此电工上岗前需要经过安全技术培训，考核合格后持证上岗。为了帮助广大准备进入电工行业的人员学习、自检，顺利通过考核，化学工业出版社组织了一批长期从事电工培训的教师编写了本书。

本书根据北京市电工取证考核内容分为低压理论试题、低压实操考核题、高压理论试题、高压实操考核题四大部分，题目选择针对性强，解题指导准确严谨，对应试者通过考试有较大的帮助。

本套丛书由张英主编，参加编写工作的还有刘春雨、王勇义、马立新、马海波、马海燕、魏景林、周继东等。

由于编者时间和水平所限，书中难免存在不妥之处，恳请广大读者批评指正。

编者

2008年5月

# 目 录

## 第 1 章 光固化树脂的现状

1

1.1 不饱和聚酯 .....	1
1.2 环氧丙烯酸酯 .....	7
1.3 聚氨酯丙烯酸酯 .....	13
1.4 其他丙烯酸酯树脂 .....	24
1.5 环氧树脂 .....	26
参考文献 .....	29

## 第 2 章 新型光引发剂体系

37

2.1 通用光引发剂简介 .....	38
2.2 可聚合及大分子光引发剂 .....	46
2.3 多官能度自由基光引发剂 .....	55
2.4 其他新型光引发剂体系 .....	62
参考文献 .....	69

## 第 3 章 阳离子光聚合

76

3.1 阳离子光聚合的特点 .....	76
3.2 阳离子光聚合的单体和预聚体 .....	78
3.2.1 环氧化合物 .....	78
3.2.2 烯基醚类化合物 .....	80
3.3 阳离子光聚合的引发剂 .....	82
3.3.1 芳基重氮盐 .....	83
3.3.2 二芳基碘磷盐 .....	85

3.3.3	三芳基硫𨾏盐	89
3.3.4	芳茂铁盐	90
3.4	阳离子光聚合的应用	94
3.4.1	阳离子光固化涂料	94
3.4.2	阳离子光固化油墨	95
3.4.3	阳离子光固化胶黏剂	96
3.4.4	光固化电子封装材料	97
	参考文献	98

## 第4章 含硅光聚合树脂的合成及应用

102

4.1	有机硅的特性	102
4.2	光敏有机硅树脂的分类	105
4.3	光敏有机硅树脂的合成	106
4.3.1	丙烯酸酯类光敏有机硅树脂的合成	106
4.3.2	环氧有机硅氧烷的合成	112
4.3.3	乙烯基醚类有机硅氧烷的合成	114
4.3.4	苯乙基聚硅氧烷的合成	115
4.3.5	硫醇-烯炔官能化聚硅氧烷的合成	118
4.3.6	双重固化光敏有机硅	118
4.3.7	超支化光敏有机硅	121
4.3.8	大分子有机硅光引发剂	124
4.4	光敏有机硅的树脂表征手段	129
4.4.1	光差动热分析法	129
4.4.2	实时红外光谱	130
4.5	光敏有机硅材料的应用	131
4.5.1	离型涂料	131
4.5.2	光纤涂料	132
4.5.3	保护涂层	133
	参考文献	136

## 第5章 紫外光灯的发展

144

5.1	有电极UV灯和无电极UV灯的工作原理	144
-----	--------------------	-----



5.2 UV 灯的光强及其比较 .....	146
5.3 固体电源的紫外光灯 .....	147
5.4 紫外光发光二极管 (UV LED) .....	149
参考文献 .....	150

## 第 6 章 可控/“活性”光聚合动力学 151

6.1 可控/“活性”聚合概述 .....	151
6.1.1 可控/“活性”离子聚合 .....	153
6.1.2 “活性”/可控自由基聚合 .....	155
6.2 Iniferter 可控/“活性”自由基聚合 .....	158
6.3 氮氧自由基调控下的可控/“活性”自由基聚合 .....	160
6.3.1 NMP 引发控制体系的研究 .....	161
6.3.2 TEMPO 调控的活性聚合机理和动力学研究 .....	165
6.3.3 TEMPO 调控下光引发可控/“活性”自由基聚合 .....	170
6.4 可控/“活性”原子转移自由基聚合 .....	172
6.4.1 原子转移自由基聚合的单体 .....	173
6.4.2 原子转移自由基聚合的引发剂 .....	173
6.4.3 原子转移自由基聚合的催化剂及配体 .....	175
6.4.4 可控/“活性”原子转移自由基聚合 .....	175
6.5 可逆加成-裂解链转移可控/“活性”自由基聚合 .....	177
6.5.1 RAFT 的控制聚合机理 .....	178
6.5.2 RAFT 自由基活性聚合的动力学 .....	179
6.5.3 可逆加成-裂解链转移自由基可控/“活性”光聚合 .....	180
参考文献 .....	181

## 第 7 章 光聚合技术在平板显示器产业中的应用 188

7.1 平板显示器结构及工艺 .....	190
7.1.1 LCD 显示器的构成及显示原理 .....	190
7.1.2 PDP 显示器的构成及显示原理 .....	191
7.1.3 OLED 显示器的构成及显示原理 .....	191
7.1.4 FPD 显示器的制造工艺及与光聚合技术的关系 .....	192
7.2 光刻胶的应用 .....	193

7.2.1	ITO 电极制作 .....	194
7.2.2	PDP 显示器障壁制作 .....	195
7.2.3	LCD 衬垫料制作 .....	196
7.2.4	彩色滤色片制作 .....	196
7.3	光固化黏合剂的应用 .....	198
7.3.1	LCD 封口胶及封框胶 .....	198
7.3.2	OLED 边框密封 .....	199
7.3.3	装配应用 .....	200
7.3.4	光固化层压黏合剂 .....	200
7.4	光学功能膜材料 .....	201
7.4.1	PET 抗划伤膜 .....	202
7.4.2	防反射膜 .....	204
7.4.3	防眩光膜 .....	209
7.4.4	隔离膜 .....	213
7.5	LCD 背光模组材料 .....	213
7.5.1	棱镜片 .....	215
7.5.2	扩散片 .....	217
7.5.3	导光板 .....	219
	参考文献 .....	220

## 第 8 章 电子线路板保形涂料 223

8.1	保形涂料的固化机理 .....	224
8.2	保形涂料的种类 .....	226
8.3	保形涂料的修复 .....	229
8.4	保形涂料的研究进展 .....	230
	参考文献 .....	234

## 第 9 章 光致抗蚀剂 236

9.1	光刻胶的发展历史 .....	237
9.1.1	印刷光刻制版用光刻技术的发展 .....	238
9.1.2	集成电路 (IC) 光刻胶技术的发展 .....	238
9.2	光刻胶的分类 .....	240

9.2.1	紫外负性光刻胶	240
9.2.2	紫外正性光刻胶	244
9.2.3	无显影气相光刻技术	245
9.2.4	深紫外 (DUV) 光刻胶	247
9.2.5	辐射线光刻胶	248
9.2.6	印刷电路板用光刻胶	248
9.2.7	液晶显示器 (LCD) 彩色滤光板 (CF) 用颜料光刻胶	250
9.2.8	SU-8 光刻胶	253
9.3	光刻胶应用研究的热点	254
9.3.1	聚酰亚胺光刻胶	254
9.3.2	导电和导光光刻胶	254
9.3.3	半导体纳米粒子填充光刻胶	254
	参考文献	255

## 第10章 光固化水性涂料

258

10.1	光固化水性涂料的特点	259
10.2	光固化水性涂料体系的构成	260
10.2.1	水性低聚物	261
10.2.2	水性光引发剂	269
10.2.3	助剂	272
10.2.4	光固化水性涂料体系的干燥过程	273
10.2.5	水性涂料体系的紫外光固化过程	274
10.3	光固化水性涂料的应用现状与发展	275
	参考文献	277

## 第11章 可见光聚合牙科修复树脂

280

11.1	可见光聚合牙科修复树脂的组成	281
11.1.1	树脂基质	282
11.1.2	樟脑醌/胺可见光引发体系	283
11.1.3	无机填料	284
11.2	可见光聚合牙科修复树脂的研究现状	285
11.2.1	新型有机树脂基质	287

11.2.2	新型可见光引发体系	292
11.3	特殊用途的复合树脂	301
11.3.1	可流动型复合树脂	301
11.3.2	可压缩型复合树脂	301
11.3.3	间接修复用复合树脂	302
11.3.4	桩核复合树脂	303
11.4	可见光聚合牙科修复树脂的研究趋势	304
	参考文献	305

## 第12章 光产碱剂研究与应用

314

12.1	光产碱剂的分类及特性	314
12.1.1	钴-胺络合物	314
12.1.2	酮肟酯类	315
12.1.3	氨基甲酸酯类	317
12.1.4	甲酰胺类	319
12.1.5	季铵盐类光产碱剂	319
12.2	光产碱剂的应用	328
12.2.1	用于聚合物交联	328
12.2.2	用于聚合物基团转换	331
	参考文献	332

## 第13章 光聚合在全息技术中的应用

334

13.1	全息存储的基本原理	335
13.2	光致聚合物的记录机理	337
13.3	光致聚合物全息性能的评价	338
13.3.1	衍射效率	338
13.3.2	感光灵敏度	339
13.3.3	最大折射率调制度	339
13.3.4	感光光谱范围	340
13.3.5	散射噪声	341
13.3.6	材料收缩	341
13.3.7	暗保存期	342

13.4	全息用光致聚合物的研究进展	342
13.4.1	Du Pont 公司的光致聚合物	343
13.4.2	Polaroid 公司的光致聚合物	345
13.4.3	聚乙烯醇/丙烯酸酯系列光致聚合物	345
13.4.4	新型光致聚合物材料	346
13.5	结束语	352
	参考文献	353

## 第14章 双光子聚合

356

14.1	双光子吸收	356
14.1.1	双光子吸收的理论基础	357
14.1.2	双光子吸收的选择定则	359
14.1.3	双光子吸收截面的测量	359
14.1.4	双光子吸收的应用领域	363
14.2	双光子聚合	364
14.2.1	双光子聚合的反应机理	364
14.2.2	双光子聚合的研究平台	365
14.2.3	双光子聚合材料的研究进展	366
14.3	结束语	382
	参考文献	383

## 第15章 染料敏化光聚合体系

386

15.1	电子转移敏化过程分析	387
15.2	三元组分体系	390
15.2.1	染料/胺/碘盐体系	392
15.2.2	染料/胺/均三嗪体系	399
15.2.3	染料/胺/马来酰亚胺	400
15.2.4	染料/六芳基双咪唑/硫醇体系	401
15.3	分子预组装体系	402
15.3.1	离子对联结方式	403
15.3.2	共价键联结方式	414
15.4	染料敏化纳米半导体光引发体系	416

15.5 同步光聚合和光生色体系 .....	418
参考文献 .....	421

## 第16章 杂化光聚合

426

16.1 双重固化体系 .....	429
16.1.1 自由基聚合-缩聚混杂体系 .....	430
16.1.2 自由基-自由基双重固化体系 .....	432
16.2 自由基-阳离子混合光固化体系 .....	433
16.2.1 丙烯酸酯-环氧化物混合光固化体系 .....	433
16.2.2 丙烯酸酯-乙烯基(丙烯基)醚混合光固化体系 .....	437
16.3 自由基-阳离子杂化单体 .....	439
参考文献 .....	441

## 第 1 章 光固化树脂的现状

低聚物是光固化体系中比例最大的组分之一，它和活性稀释剂一起往往占到整个配方质量的 90% 以上，是光固化配方的基本树脂。低聚物树脂构成了固化产品的基本骨架，并且决定了固化后产品的基本性能（包括硬度、柔韧性、附着力、光学性能、耐老化性等），同时通过稀释剂及其添加剂也可以对产品最终性能进行调整。光固化产品中的低聚物一般应具有在光照条件下可进一步反应或聚合的基团，例如 C=C 双键、环氧基团等。根据光固化机理的不同，适用的树脂结构也应当不同，对于目前市场份额最大的自由基聚合机理的光固化产品，可供选择的低聚物比较丰富，主要包括不饱和聚酯、环氧丙烯酸树脂、聚氨酯丙烯酸树脂、聚酯丙烯酸树脂、聚醚丙烯酸树脂、丙烯酸酯官能化的聚丙烯酸酯树脂等。对阳离子光固化体系，适合的低聚物主要包括各种环氧树脂、环氧官能化聚硅氧烷树脂、具有乙烯基醚官能团的树脂等。本章将主要介绍几种常用的自由基型光固化树脂及阳离子型环氧树脂的最新发展状况。

### 1.1 不饱和聚酯

不饱和聚酯（unsaturated polyester, UPR）是最早用于光固化材料的低聚物。1968 年，德国拜耳公司开发的第一代光固化材料就是不饱和聚酯与苯乙烯组成的光固化涂料，之后 BASF 公司

也加入此行列。它的主链上往往含有马来酸或富马酸结构，其中的双键与乙烯基单体共聚形成聚合物网络（结构如图 1-1 所示）。不饱和聚酯经紫外光照射后，能形成较坚硬的涂膜，但柔韧性和附着力不好，一般多用于木器漆，较少用于金属、塑料、纸张；活性稀释剂常用苯乙烯，沸点低，光固化速度慢<sup>[1]</sup>。

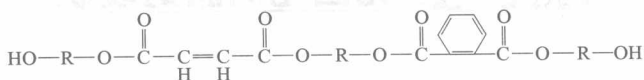


图 1-1 不饱和聚酯树脂结构式

典型的不饱和聚酯由下列物质合成：1,2-丙二醇、邻苯二甲酸酐和马来酸酐。饱和二元酸能改变树脂的性能，邻苯二甲酸酐可赋予聚酯强度，减少聚酯的结晶倾向，与苯乙烯混容性好，用间苯二甲酸合成的不饱和聚酯与邻苯二甲酸酐比较，可提高强度、耐热与耐化学性能，但由于其熔点高，反应困难，故需采用二步法反应。

为了更好地了解不饱和聚酯树脂的制备过程，选择更优化的合成路径，有人对不饱和聚酯的合成反应动力学进行了研究<sup>[2]</sup>。他们用 2-甲基-1,3-丙二醇（MPD）分别与马来酸酐（MA）、邻苯二甲酸酐（PA）或异酞酸（IA）在 180~210℃ 的温度范围内反应（具体反应式见图 1-2），并计算测定了各个反应（MA+MPD，PA+MPD，IA+MPD，MA+PA+MPD，MA+IA+MPD）的动力学常数。结果显示，MPD 与 MA 和 PA 的相对反应常数分别为 2.26 和 1.70。在 200℃ 下，PA 的反应活性比 IA 大。

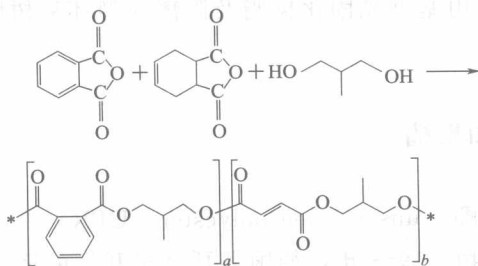


图 1-2 MPD 与 MA, PA 的反应方程式



沈百栓等<sup>[3]</sup>则从合成方面入手,将涤纶下脚料在二元醇及催化剂存在下醇解,然后加入二元酸和酸酐、多元醇进行酯化缩聚,得到改性的不饱和聚酯,加入苯乙烯固化后,涂层性能测试结果表明符合使用要求。

陈建山等<sup>[4,5]</sup>采用熔融法合成了不饱和聚酯,其玻璃化温度高于贮存温度,制得的树脂玻璃化温度为 $45^{\circ}\text{C}$ 。同时研究了酸值与反应时间的关系及酸、醇质量比等UPR对玻璃化温度( $T_g$ )的影响。对用熔融法生产的不饱和聚酯,使反应温度在单体和缩聚产物熔化温度以上,与溶剂法相比,生产工艺比较简单,“三废”少,成品中无溶剂,对于制造粉末涂料比较合适。由于反应是可逆平衡的,且平衡常数较小,因此在实验过程要严格控制蒸馏温度和真空度。

改性也可以从稀释剂角度进行,选用苯乙烯以外的稀释剂,如丙烯酸酯类等。而以二溴新戊基二醇二烯丙基醚和二溴丁烯二醇二烯丙基醚作为交联剂,取代有毒的苯乙烯,不仅光固化速度快,而且由于溴的引入,降低了漆膜的可燃性<sup>[6]</sup>。

另外有人开发出无稀释剂的不饱和聚酯树脂,避免了苯乙烯的使用<sup>[7]</sup>。主要思路是找到两种可以发生共聚反应的双键:一种是不饱和聚酯树脂中常见的马来酸酐或富马酸双键,另一种则是带有官能团的环状戊二烯加合物。两种双键可以连接在同一个树脂分子上或者将分别带有这两种双键的树脂混合在一起,然后在UV紫外光照射下发生共聚反应。树脂的反应活性与双键数目,与在分子中的位置及比例均有关。

Bayha<sup>[8]</sup>用环戊二烯、马来酸酐、乙二醇和二甘醇制得预聚物,并和二烯基醚交联剂以1:1的比例混合,用阳离子引发剂制得紫外线固化体系。一种用于制造透明纸的紫外线固化不饱和聚酯是用1mol的马来酸酐和1mol的烷基醇反应,之后再与饱和二元醇反应,产物和乙烯单体或低聚物或烯丙基化合物一起组成无溶剂光固化树脂<sup>[9]</sup>。Rokiki<sup>[10]</sup>用马来酸酐和乙二醇反应,再与二酸及甘油酯烯丙基醚反应,产物和钴干燥剂、反应性稀释剂组成紫