

非银盐感光材料

邓莉莉 程康英 金银河 编著

印刷工业出版社

非银盐感光材料

邓莉莉 程康英 金银河编著

印刷工业出版社

(京)新登字 009 号

内 容 提 要

本书全面系统地介绍了非银盐感光材料及其应用,主要包括非银盐感光材料的成像性能、光化学基础及各种类型的非银盐感光材料,如无机非银盐感光材料、有机非银盐感光材料、感光性高分子材料、光聚合型感光材料、电子成像材料,并介绍了非银盐感光材料在印刷中的应用。

本书可作为大专院校的教学参考书,亦可供从事感光化学工作的技术人员阅读,也适合于从事轻印刷、印刷版材及制版工作的同志阅读。

非银盐感光材料

邓莉莉 程康英 金银河编著

*

印刷工业出版社出版发行
(北京复外翠微路2号)
神脉技术公司排版
首都师范大学印刷厂印刷
各地新华书店经售

*

850×1168mm $1/32$ 印张:10.625 字数:276千字

1993年7月 第一版第一次印刷

印数:1—3000册 定价:9.50元

ISBN 7-80000-129-6/TS·98

目 录

第一章 非银盐感光材料概述	(1)
第一节 非银盐感光材料的发展.....	(3)
第二节 非银盐感光材料的分类.....	(7)
一、根据图像的种类分类	(7)
二、根据成像的机理分类	(8)
三、根据感光物质的种类分类	(9)
第二章 非银盐感光材料的成像性能	(11)
第一节 非银盐感光材料的成像特性曲线	(11)
第二节 非银盐感光材料的感光度	(13)
一、影像型非银盐感光材料的感光度.....	(13)
二、浮雕型非银盐感光材料的感光度.....	(17)
第三节 非银盐感光材料的分光感度	(20)
第四节 反差系数与宽容度	(23)
第五节 成像清晰度	(23)
第六节 非银盐感光材料的加工性	(26)
一、显影性.....	(26)
二、耐久性.....	(27)
三、脱膜性.....	(28)
第七节 影响成像的因素	(29)
第三章 光化学基础	(31)
第一节 光化学概述	(31)
第二节 光化学的基本原理	(33)
一、光能与光强.....	(34)
二、光吸收定律.....	(36)

三、光化学当量定律.....	(38)
四、量子产率.....	(39)
第三节 光吸收的电子跃迁过程	(40)
一、分子轨道.....	(40)
二、电子跃迁过程.....	(43)
三、电子跃迁几率.....	(44)
四、电荷转移跃迁.....	(49)
第四节 激发态分子状态	(51)
一、激发态.....	(51)
二、激发态的多重态.....	(52)
三、激发态分子的核间距.....	(53)
四、激发态的能量转移.....	(55)
第五节 光化学反应过程	(58)
一、光化学反应过程的类型.....	(58)
二、光化学反应过程的研究方法.....	(60)
第四章 非银盐无机感光材料	(63)
第一节 非银盐无机感光材料概述	(63)
第二节 物理显影体系感光材料	(66)
一、阴图型 PD 感光材料	(67)
二、阳图型 PD 感光材料	(72)
第三节 铁盐体系感光材料	(73)
一、蓝印纸.....	(73)
二、棕印纸.....	(76)
三、鞣革法材料.....	(77)
第四节 硫素玻璃体系感光材料	(77)
第五节 重铬酸盐体系感光材料	(80)
一、概述.....	(80)
二、成像原理.....	(82)
三、感光液组分.....	(84)

四、感光特性.....	(91)
第五章 非银盐有机感光材料.....	(101)
第一节 非银盐有机感光材料概述.....	(101)
第二节 重氮体系感光材料.....	(102)
一、重氮体系概述	(102)
二、重氮化合物的光化性质	(103)
三、浮雕型重氮感光材料	(113)
四、染料影像型材料	(120)
五、微泡影像型重氮感光材料	(130)
六、重氮系感光材料的照相性能	(135)
七、应用	(136)
第三节 叠氮系感光材料.....	(137)
一、概述	(137)
二、分类及成像原理	(141)
第四节 自由基照相感光材料.....	(147)
一、概述	(147)
二、有机卤化物的光化性质	(148)
三、染料生成型材料	(150)
四、染料漂白型材料	(167)
五、照相性能	(169)
六、自由基照相感光材料的应用	(170)
第六章 感光性高分子材料.....	(175)
第一节 感光性高分子材料概述.....	(175)
第二节 光交联型感光性高分子材料.....	(177)
一、不饱和感光基团	(179)
二、叠氮感光基团	(190)
三、其它感光基团	(198)
第三节 光降解型感光性高分子材料.....	(200)
一、羰基类	(204)

二、聚砷类	(208)
第四节 重氮基感光性高分子材料	(208)
一、重氮盐基	(209)
二、邻重氮醌基	(210)
第七章 光聚合型感光材料	(212)
第一节 光聚合型感光材料概述	(212)
第二节 烯类单体的光聚合反应	(214)
一、烯类单体的光聚合反应过程	(214)
二、烯类单体的光聚合反应	(215)
① 三、烯类单体的光敏聚合反应	(218)
四、双官能团烯类单体的光聚反应	(224)
① 五、影响光聚合反应速率的因素	(227)
第三节 光聚合感光材料的组成	(231)
一、光聚合单体	(232)
二、成膜剂	(236)
三、光聚合型感光材料的组成类型	(240)
第四节 光聚合型感光材料的成像原理	(244)
一、光聚合型感光材料的结构	(245)
二、光聚合型感光材料的成像原理	(246)
三、光聚合型感光材料的成像特性	(257)
第八章 电子成像材料	(260)
第一节 电子成像体系概述	(260)
第二节 静电成像体系	(262)
一、静电成像材料的类型	(262)
二、静电成像材料的光电特性	(271)
第三节 其它电子成像体系	(276)
一、光驻极体成像体系	(276)
二、电导成像体系	(277)
三、迁移成像体系	(278)

四、电解成像体系	(278)
第九章 非银盐感光材料在印刷中的应用	(281)
第一节 概述	(281)
第二节 非银盐感光材料在凸版制版中的应用	(282)
一、铜锌版	(283)
二、预制感光凸版	(286)
三、感光树脂凸版	(289)
四、感光树脂柔性版	(301)
第三节 非银盐感光材料在平版制版中的应用	(302)
一、珂罗版	(303)
二、蛋白版	(303)
三、平凹版(PVA版)	(304)
四、即涂感光版	(305)
五、预制感光版	(306)
六、无水胶印版	(312)
七、直接制版静电版	(313)
第四节 非银盐感光材料在凹版制版中的应用	(316)
一、照相凹版	(316)
二、网点凹版	(318)
第五节 非银盐感光材料在丝网版制版中的应用	(319)
一、涂胶法丝网版	(320)
二、粘膜法丝网版	(323)
第六节 非银盐感光材料在明室拷贝片中的应用	(323)
第七节 非银盐感光材料在彩色预打样中的应用	(324)
一、遮盖纸	(325)
二、色层叠合式	(325)
第八节 紫外线固化油墨	(327)

1107058

第一章 非银盐感光材料概述

感光材料是以那些见光能发生物理或化学变化的物质为主体的,通过与其它各种物质的不同组合,以一定的结构并经过某种加工而适合于一定用途的材料。到目前为止,感光材料主要用于成像,也可做涂料、粘合剂等。

根据感光材料主要感光物质的种类,可将感光材料分为两大体系,银盐感光材料和非银盐感光材料。银盐感光材料是以卤化银作为主要感光物质的感光材料,因为卤化银见光能够发生分解,经过物理或化学方法处理后,能够形成稳定的影像。由于银盐感光材料的照相性能优良,所以,目前银盐感光材料仍然是主要的照相材料。例如,民用的照相胶卷;拍摄电影的电影胶片;印刷用的各种制版感光片;X光摄影用的X光胶片等。非银盐感光材料是不用卤化银而是用其它具有感光特性的化合物作为感光物质的感光材料。例如,印刷中的柔性版是以感光树脂作为感光物质的非银盐感光材料;静电制版使用的是以无机或有机光敏半导体作为感光物质的非银盐感光材料。由于非银盐感光材料与银盐感光材料同是感光材料,所以,存在着许多相似之处,例如,见光都能发生物理或化学变化。但是,它们的分子结构毕竟不一样,也有许多不同之处,例如,银盐感光材料的感光速度比非银盐感光材料一般要快得多。

非银盐感光材料所包含的感光物质的种类很多,既有无机盐类的铁盐、铜盐、重铬酸盐等感光物质,又有有机类的重氮化合物、叠氮化合物和高分子类的感光树脂等。

当感光材料用于成像时,感光成像机理相似的感光材料所构成的体系,称为成像体系。在成像体系中,感光物质是确定成像体系的决定因素。在非银盐感光材料中,有很多感光物质的成像性质

差别很大,具有不同的特性与功能。例如,同属非银盐感光材料的氧化锌与重氮盐的成像性质不同,一个是见光发生物理变化,一个是见光发生分解,所以,形成了不同的成像体系。一个是电子成像体系,一个是重氮成像体系。总而言之,由于非银盐感光材料所包含的感光物质种类繁多,所以,构成的成像体系也很多,成像机理也各不相同。表 1-1 所列为几种常用的成像体系的成像特性。

表 1-1 各种照相成像体系的成像特性

成像体系	光谱敏 化范围 (nm)	增感后 (nm)	量子产率	感光度 (ASA)	分辨力 (线对/mm)	加工 方式
卤化银	<200~500	<200~1300	<1	$10^2 \sim 10^3$	50~150	湿
重氮	350~450	350~700	0.2~1	$10^{-6} \sim 10^{-5}$	1000	干或显
光聚合	280~400	280~600	$10^5 \sim 10^6$	$10^{-3} \sim 10^{-2}$	500	干或显
自由基	300~700	300~800	$10 \sim 10^3$	1~100	500~100	湿
电子照相	300~600	300~800	1~10	100	20~200	干或显

非银盐感光材料的用途非常广泛,它不但象银盐感光材料那样用于各种照相过程,例如,普通照相、静电复印、制版等方面。而且还在印刷油墨、光敏抗蚀剂、涂料、粘合剂等方面得到应用。过去,由于非银盐感光材料存在着感光度低等缺点,其发展速度远不如银盐感光材料。随着现代科学技术及工业迅速发展,银盐感光材料不能重复使用,不能实时显示,操作繁琐等缺点逐渐暴露出来。此外,银是贵金属,在处理过程中也产生环境污染的问题。为了克服这些缺点及解决资源问题,人们开始寻找新的感光材料。这样,非银盐感光材料就愈来愈受到人们的重视,在近三十年来得以迅速发展,在许多方面获得了实际应用,最成功的例子就是在印刷制版过程中的应用。

第一节 非银盐感光材料的发展

在十八世纪末至十九世纪初,随着当时生产实践和科学实验的发展,人类对于大自然的认识越来越全面、细致和深入。这时,人们发现了某些物质在光的照射下会发生颜色或状态的变化,例如,氯化银在光的照射下其颜色会由浅变深;沥青经光照之后会从液态转变为固态等现象。在科学研究的基础上,人们开始尝试借助这些感光物质用光去记录图像,来代替手工作画记录图像。当时,欧洲盛行研究这种将风景与人物永久留在感光材料上的成像方法,称之为照相术。

1727年,德国人舒尔茨(J. Schulze)发现了硝酸银的感光特性。50年后,到1777年瑞典人谢勒(Scheele)将太阳光谱照射在涂有氯化银的纸板上,并观察到紫色光较其它色光更容易使氯化银感光变黑。1800年,英国人伍齐屋德(Wedgwood)和达威(Davy),利用硝酸银的感光性得到了影像。但是,所有这些试验均不能将感光部分的影像永久保留下来。尽管这些照相方法都不十分成功,但却揭开了人类寻找和利用感光材料的序幕。

1826年,法国化学家尼普斯(J. N. Niepce)利用沥青的光固化特性,将天然沥青涂在石板上,经光学镜头长时间曝光后,用松节油除去未固化的沥青,留下感光固化的沥青,从而得到了第一张永久性的影像。后来,到了1839年,法国人达革勒(J. M. Daguerre)才发明了利用碘化银,经显影与定影处理后得到永久性影像的照相法。由于沥青是天然烃类和树脂的混合物,属于非银盐感光材料,由此可见,照相术成功使用的第一种感光材料竟是非银盐感光材料。

数年后,随着进一步的深入研究,尼普斯发现了沥青固化膜具有抗酸耐蚀性,他将沥青照相术应用到印刷业的制版过程中,从而发明了照相制版术。尼普斯将沥青涂布在供印刷用的铜板上,按上

述沥青照相术制作出图像之后,将铜板浸于能溶解铜的酸液中(主要是氯化铁溶液),成功地制出了凹凸图像——凸版。尽管沥青的感光度很低,需要几个小时的曝光时间,但是,在这之前,制版这项工作需要雕刻工人花费几天的时间才能完成。由于沥青的感光度太低,所以,沥青退出了普通照相领域,仅用于照相制版过程中。

随着科学技术的发展,越来越多的感光物质被人们所发现,并千方百计将其应用于照相术,以寻求更为理想的感光材料。1832年,德国人舒柯(G. Suckow)发现重铬酸盐在有机物中具有感光性;7年后的1839年,英国人蓬顿(S. M. Ponton)首先将重铬酸盐用于照相研究;到了1850年,英国人塔尔博特(F. Talbot)将重铬酸盐与明胶混合后涂在钢板上制作照相凹版获得了成功。由于重铬酸盐的感光度比沥青高得多,所以,在后来的几年中,重铬酸盐被陆续应用到平版与凸版的制版过程中,使照相制版术得到了迅速的发展和广泛的应用。

由于当时科学水平的限制,人们在19世纪仅对无机化合物比较熟悉。所以,在那个时代,发现的感光物质大多是无机化合物。例如,除了卤化银和重铬酸盐以外,当时还发现了铁盐、铜盐、铀盐和汞盐等无机感光材料,其中利用铁盐感光性质的铁印相技术曾广泛应用于工程图纸的复制。

随着有机化学和高分子科学的迅速发展,涌现了大量的有机感光材料和高分子感光材料。19世纪中叶,德国人格列斯(J. P. Griess)合成出芳香族重氮化合物,并发现重氮化合物不但遇热不稳定,而且对光照也不稳定。到了1884年,德国人韦斯特(West)首先利用重氮化合物的感光性显示出影像。6年后的1890年,德国格林(Green)和罗斯(Gross)等人将重氮化的混合物制成感光材料,取得了第一个重氮感光材料的专利。不久,德国的卡勒(Kalle)公司推出了重氮印相纸,从而使重氮感光材料商品化。由于重氮照相的成本低廉,操作简单,并且曝光后只需简单地用氨气熏蒸即可显影,显影后也无需定影,还能够直接制作阴图或阳图拷

贝,因而在复制领域中很快地投入实用,并逐渐代替了铁印相技术。由于重氮感光材料的种种优点,重氮成像体系发展很快,已成为非银盐感光材料的重要类型之一。继重氮化合物之后人们又发现了有机卤化物对紫外光敏感。1921年,美国人毕勃(M. C. Beeb)等人将碘仿(三碘甲烷)与芳胺混合在一起,用紫外光照射得到染料像。有机卤化物遇光容易产生自由基,作为感光反应的引发剂在与芳香族胺共存的条件下,感光生成染料。由于在这个感光过程中,发生了在自由基上的反应,所以,将利用有机卤化物与芳香族胺作为感光材料的成像体系称为自由基成像体系。后来,美国人韦纳(E. Wainer)等人试图使其商品化,但由于技术上的原因及染料影像过浅,没有获得成功,只是停留在实验室的范围之内。直到1958年,美国人斯普拉格(R. H. Sprague)等人利用四溴化碳与二苯胺的混合物作为感光材料,才得到了深蓝色的染料影像,从而获得了成功,并引起了人们的重视。经过后人的不断努力,利用物理或化学的方法将自由基感光材料的感光度大大提高,使其能达到与银盐感光材料相近的感光速度,从而可以应用于彩色照相与彩色打样。

自从1942年发明了印刷线路板方法之后,重铬酸盐感光材料就不但用于印刷制版,而且还作为光敏抗蚀剂而用于制造印刷线路板。第二次世界大战后,电子工业迅速发展起来,光刻法是当时电子工业所采用的制造印刷线路板的重要技术手段,但由于重铬酸盐感光材料存在着暗反应,感光性能受温湿度的影响很大,而且分辨率也较低,所以远远不能满足要求,人们迫切希望能够找到一种新型的感光材料来代替重铬酸盐感光材料作为制造印刷线路板的光敏抗蚀剂。由于这种需求的刺激,以1959年美国柯达公司的敏斯克(L. M. Minsk)等人发现的聚乙烯醇肉桂酸酯为代表的新型高分子感光材料不断涌现,作为用于制造印刷线路板的光敏抗蚀剂。这些高分子感光材料转而应用于印刷制版中,典型的例子是感光树脂凸版。由于高分子材料的种种优越之处,随着高分子材料

科学的发展,高分子感光材料在非银盐感光材料中的地位也越来越重要。

随着物理学的发展,人们对于物质的电特性有了进一步的了解,发现了有的物质在通常情况下是绝缘体,但是在光照的情况下,导电率升高,从绝缘体变成导体,人们把这类物质称为光敏半导体。早在1938年,美国人卡尔森(C. F. Carlson)就利用无机光导体,在暗处通过摩擦使其带上静电,然后曝光使其见光部分的电荷消失,得到静电潜像,再用有色带电墨粉显影就到了可见影像。人们把这种静电照相方法叫做干式照相(Xerography)。尽管当时由于还有不少技术问题没有解决,干式照相没有投入实际应用,但干式照相的成功突破了原来感光材料限于见光发生化学变化的物质范围,开辟了物理变化感光材料的新领域,为静电成像体系奠定了基础。到了50年代,这种技术在复印技术中得到了实际应用,随后又应用于激光印刷技术、静电制版技术和直接制版技术中。由于静电成像体系的感光度很高,并且操作简单,易于实现自动化,从而受到人们的极大重视,得到了迅速的发展和广泛的应用。目前,光导体感光材料已成为非银盐感光材料的发展趋势,并成为银盐感光材料最强有力的竞争对象。

近30年来,随着科学技术的高度发展,不但不断涌现出新型的感光材料,如光敏变色感光材料、热敏变色感光材料等,而且已有的感光材料也不断增加新品种,并在成像性能与成像质量方面有了很大的改进,例如,微泡感光成像体系就是在重氮成像体系的基础上发展起来的。在应用方面,与银盐感光材料相比,非银盐感光材料在感光材料中所占比例越来越大,特别是在印刷工业中,除了原来就占统治地位的制版、油墨干燥方面外,还在明室拷贝、静电照相、自动照排、盲文印刷等方面得到应用,并有逐渐取代银盐感光材料的趋势。在其它领域,如复印、缩微照相、电子工业、遥感、全息照相等领域,非银盐感光材料也得到广泛的应用。例如,在缩微照相中,重氮缩微胶片正在取代银盐缩微胶片;在复印技术中,

光导体感光材料基本取代了银盐复印材料。在非银盐感光材料的成像机理的研究方面,根据实践经验与科学技术的发展,对于各种感光成像体系的感光反应理论的研究日趋深入,并在理论研究的基础上提出了改进意见和方法,这必将促进非银盐感光材料的飞跃发展。

第二节 非银盐感光材料的分类

非银盐感光材料经过一百多年的发展,其类型与品种繁多,成像过程与感光机理也各不相同,而且相互交叉,相互渗透。因此,对于非银盐感光材料的分类方法也多种多样,这里介绍几种基本的分类方法。

一、根据图像的种类分类

非银盐感光材料经曝光及处理后,可得到可见的图像,除了可得到通过密度深浅变化所构成的影像外,还可以得到通过物体表面高低变化所构成的图像,即与凸版或凹版类似。因此,根据非银盐感光材料经曝光显影后所形成的图像的种类,将其分为影像型与浮雕型非银盐感光材料。

影像型非银盐感光材料所形成的图像是通过密度深浅变化而显示出来的,影像的密度变化与被记录体的密度变化一致的,称为阳图型感光材料,反之则称为阴图型感光材料。例如,多卤烷烃与芳香族胺的混合物经曝光显影后,能够得到密度变化的染料像,所以,自由基成像体系属于影像型非银盐感光材料。

利用物体表面凹凸变化所构成的图像称为浮雕像,浮雕像的高度与被记录体的密度变化相一致的感光材料,称为阳图型感光材料,反之则称为阴图型感光材料。例如,许多感光性高分子材料经曝光显影后,得到了表面凹凸变化的浮雕像,所以,感光性高分子材料属于浮雕型非银盐感光材料。

二、根据成像的机理分类

非银盐感光材料是通过感光物质见光发生化学变化或物理变化而感光成像的,因此,可以根据感光材料的成像机理,将其分为光化学型感光材料与光物理型感光材料两大类。

在成像过程中发生光化学变化的非银盐感光材料称为光化学型感光材料。在非银盐感光材料中,大多数成像体系的感光材料属于光化学型感光材料。光化学型感光材料又可以分为7种类型。

1. **无机盐成像体系。**无机盐成像体系是利用无机盐见光发生化学变化而形成图像的性质的材料体系。例如,铁盐化合物、非银卤化物、重铬酸盐等。

2. **光分解成像体系。**光分解成像体系是利用重氮化合物见光发生分解而形成稳定图像的性质的材料体系。例如,以重氮基化合物为基础的氯化重氮盐、以重氮化合物为基础的苯重氮磷酸盐、叠氮化合物等。

3. **光敏变色成像体系。**光敏变色成像体系是利用某些无机化合物或有机化合物在受到光辐射时变色形成影像的性质的材料体系。例如,以碱土化合物为代表的无机光敏变色化合物;以丙烯酰胺基偶氮苯及乙烯基单体共聚而成的光敏变色聚合物。

4. **有机成色和漂白成像体系。**有机成色和漂白成像体系是由于生成有色化合物或者消除原来有色化合物的颜色而形成影像的材料体系。例如,利用有机卤化物与芳香族胺感光生成染料影像的自由基有机成色化合物,亚甲基蓝会被还原剂光致还原成无色化合物;单菁会被氧化剂光致氧化成无色化合物。

5. **光交联成像体系。**光交联成像体系是通过带有感光基团的高分子化合物相互光致交联而形成交联浮雕像的成像体系。例如聚乙烯醇肉桂酸酯、聚乙酸乙烯—对—叠氮苯甲酸酯等。

6. **光降解成像体系。**光降解成像体系是高分子化合物经光照射后主链断裂形成自由基,使其溶解性变化而形成光降解浮雕像

的材料体系。例如,聚甲基乙烯基酮、聚砒等。

7. **光聚合成像体系。**光聚合成像体系是单体直接吸收光形成自由基而引发聚合,或者通过光聚合引发剂吸收单体所吸收的波长区域以外的光引发聚合而形成光聚合浮雕像的材料体系。例如,季戊四醇四丙烯酸酯、二苯甲酮等。

在成像过程中发生光物理变化的非银盐感光材料称为光物理型感光材料。典型的光物理型感光材料是电子成像体系。电子成像体系是利用光敏半导体在光的作用下其导电率发生改变的性质形成影像的材料体系,例如氧化锌、聚乙烯吡唑等。

三、根据感光物质的种类分类

非银盐感光材料包括的感光物质种类繁多,有无机物、有机物及高分子化合物,一般而言,同类的感光物质既可具有相近的感光成像机理,也可属于几种完全不同的感光成像体系。

感光物质属于无机物的非银盐感光材料,称为非银盐无机感光材料。包括无机物产生光化学变化的物质(如铁盐体系、物理显影体系、硫素玻璃体系等)、感光性无机物与高分子化合物结合产生光化学变化的物质(如重铬酸盐体系)以及无机物产生光物理变化的物质(如氧化锌、硒等无机光敏半导体)。

感光物质属于有机物的非银盐感光材料,称为非银盐有机感光材料。包括感光性有机化合物与高分子化合物结合产生光化学变化的物质(如重氮体系、叠氮体系等)、有机物产生光致变色的物质(如自由基体系)以及有机物产生光物理变化的物质(如有机光敏半导体)。

感光物质属于高分子化合物的非银盐感光材料,称为高分子感光材料或感光树脂。包括带感光基的高分子物质(如聚乙烯醇肉桂酸酯类、重氮基或叠氮基高分子等)、光聚合型高分子物质(如多元醇的丙烯酸酯类等)以及光降解型高分子物质(如聚砒等)。

非银盐感光材料的多样性使其分类方法也具有多样性,为了