

光聚合高分子 材料及应用

〔英〕C.G.罗菲著



科学技术文献出版社

光聚合高分子 材料及应用

〔英〕 C·G·罗菲 著

黄毓礼 王 平 鹿美珍 裘照耀 译
黄毓礼 校

科学技术文献出版社

内 容 简 介

本书从原子和分子结构出发论述了光化学反应的基础理论，介绍了光引发剂、光敏剂体系、树脂成膜材料及其在生产实际中的应用，并评述了感光高分子在光致抗蚀剂、光固化油墨中的应用；还介绍了关于紫外系统的安全防护及所涉及的化学药品的毒理学及毒性的知识，有助于读者对这一学科理论和当前的实践的了解。

本书内容丰富，涉及面广，既有理论知识，也有大量的实际应用，可供工厂、科研工程技术人员和研究人员以及大专院校师生阅读。

Roffey, C. G.

Photopolymerization of Surface Coatings

John Wiley & Sons Ltd. 1982

光聚合高分子材料应用

黄毓礼 王 哲 译

科学出版社出版

国防工业出版社印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

787×1092毫米 32开本 14印张 311千字

1990年2月北京第一版第一次印刷

印数：1—2000册

科技新书目：206—172

ISBN 7-5023-0939-X/TQ·5

定价：7.00元

译者的话

感光高分子近 20 年来有了突飞猛进的发展，在成像材料的光致抗蚀剂，印刷版，光固化油墨、光固化涂料、光固化粘合剂等方面都得到广泛应用。随着电子工业、印刷工业的发展，从事这类工作的专业技术人员对掌握感光高分子的基础理论和实际技能的要求也日益迫切。

本书从原子和分子结构出发，论述了光化学反应的基础理论，介绍了光引发剂，光敏剂体系、树脂成膜材料及其在生产实际中的应用，并对感光高分子在光致抗蚀剂、光固化油墨等的应用方面作了详细的叙述，使读者对这一学科的理论 and 当前的实践能有较为全面的了解。本书也是对 20 多年的有关感光高分子文献的综述，所以很值得译出介绍给我国有关科技工作者及大专院校的师生参考，以弥补我国这类书籍之不足。

本书第七章还叙述了关于紫外系统的安全防护及其所涉及的化学药品的毒理学和毒性的知识介绍，这对于广大的实际操作者也甚为有用。

根据本书，既有理论也有大量篇幅的实际应用这一现实，为了使读者能一目了然，我们对书名《Photopolymerization of Surface Coatings》略加更改为《光聚合高分子材料及应用》。

本书由王平（第一、七章），庞美珍（第二章），黄毓礼

(第三、四章)，裘照耀（第五、六章）译出。译文由黄毓礼（第一、二章），庞美珍（第三、四章），张仲奎、黄毓礼（第五、六章），裴淑（第七章）校对。全书由黄毓礼教授总校。

在本书翻译及出版过程中得到不少同志的协助，仅此致谢。文章不当之处敬希指正。

译 者

原 序

光聚合涂料的应用在多种工业中一直在不断发展。特别是环境法的制定，如关于减少溶剂对大气污染的洛杉矶66条例，极大地促进了人们对这种体系的研究兴趣。

此外，尽量降低能量消耗和大幅度缩短固化时间等其它方面的需要也使光聚合涂料成为很有吸引力的课题。固体高分子和水性涂料以及低温烘烤配方的研制是减少污染和节省能源的另一种途径。毫无疑问，这些振奋人心的新技术在不久的将来都会找到各自适当的应用领域，但是从较长远的观点来看，还没有一种技术能像光聚合涂料一样具有各种优越性。

与通用的传统方式比较，光聚合涂料的优点是组分的反应率几乎为百分之百；固化耗能少，固化速率高；工厂中涂布工段的设备占地面积小，以及具有可立即再涂的性能。

本书主要是对20多年文献的综述，目的是使读者对这一学科的理论 and 目前的实践有充分的了解。前面的章节介绍了原子和分子结构理论的一些知识，这些章节是概括性的入门知识。从这些入门知识引导出对基础光化学理论的论述，随后再阐述目前已知的树脂和引发剂体系及其表面涂料在生产中的应用。

仅与几年前相比，目前这一学科已成熟得多了，其技术正广泛用于造纸、印刷版、塑料和金属装饰工业。随着树脂

和引发剂设计的进展及配方工艺技术的配合，光聚合技术无疑将扩展到其它应用领域。

Steven Gorham 和 Alistair Charleston 对原稿提出了宝贵的建设性意见，Colin Brook 为本书精心绘制了大量插图，在此深表谢意。

最后特别要向 Valerie Morris 表示感谢，她非常耐心地辨认我的手稿并承担了原稿的打字工作。

C. G. Roffey

目 录

第一章 分子结构和光化学	1
一、分子结构	1
1. 原子——分子结构单元	1
2. 原子成键形成分子	9
二、光化学	18
1. 吸收过程	19
2. 激发态的历程	26
3. 量子产率	31
4. 笼效应	32
三、光化学反应动力学和热力学	41
1. 动力学	41
2. 热力学	46
四、参考文献	48
第二章 紫外灯系统	50
一、电磁光谱	50
二、灯	50
1. 汞弧光灯	51
2. 金属卤化物灯	57
三、反射镜系统及屏蔽	57
1. 非聚焦反射镜	58
2. 椭圆反射镜	58

3. 抛物面反射镜	59
4. 屏蔽	59
四、灯和控制装置	61
五、冷却系统	62
六、紫外线干燥系统的设备	63
七、照射强度	66
八、未来的灯系统	71
1. 脉冲干燥	72
九、参考文献	81
第三章 光引发剂和光敏剂	84
一、定义	84
二、光引发剂和光敏剂作用的一般历程	85
1. 分裂反应	86
2. 氢提取反应	86
3. 离子型引发	87
4. 光交联反应(见第六章)	90
5. 三重态能量转移反应	90
三、芳香族羰基化合物	90
1. 诺里什(Norrish)反应	93
四、光引发剂/光敏剂的分类	94
1. 光-离子聚合的化合物	94
2. 安息香/苯乙酮及其衍生物	100
3. 芳香族酮/胺组合	109
4. α -酰肼酯类	114
5. 噻吨酮及其衍生物	115
6. 醌	125
7. 染料的光敏化反应	129

8. 颜料光敏化反应	139
9. 有机过氧化物	149
10. 有机硫化物	151
11. 金属化合物和离子	156
12. 有机含磷化合物	159
13. 氯化硅烷类	159
14. 偶氮化合物	160
五、光聚合的空气阻聚作用	161
六、参考文献	166
第四章 光聚合成膜材料	173
一、光聚合	173
1. 乙烯基不饱和组成物的光聚合	174
2. 饱和聚合物的光交联和光聚合	175
3. 对乙烯基加成聚合的另一种光诱导交联反应	178
二、树脂	182
1. 环氧树脂	183
2. 不饱和聚酯体系	188
3. 聚氨酯类	192
4. 聚醚	196
5. 硫醇/烯体系	197
6. 继续	201
三、稀释剂	204
1. 润湿剂	204
2. 低粘度树脂	204
3. 单体	204
4. 增塑稀释剂	214
四、配方	216

1. 膜的表面缺陷和平整性·····	216
2. 机械性能·····	218
3. 耐化学试剂性·····	221
4. 光泽·····	222
5. 与各种基材的粘合性·····	223
6. 光聚合体系的颜料沉积·····	226
7. 体系的固化反应·····	229
8. 典型的配方·····	256
五、参考文献 ·····	260
第五章 油墨技术及辐射固化的应用 ·····	264
一、印刷技术 ·····	264
1. 辊涂·····	264
2. 凸版印刷·····	266
3. 平版印刷·····	267
4. 凹版印刷·····	268
5. 丝网印刷·····	269
二、印刷油墨 ·····	270
三、溶剂型油墨的干燥过程 ·····	271
1. 吸收·····	271
2. 氧化和聚合·····	274
3. 蒸发干燥·····	274
4. 沉淀·····	275
四、油墨的无溶剂干燥法 ·····	276
1. 热催化油墨·····	277
2. 水基油墨·····	278
3. 无溶剂油基油墨加保护层·····	279
4. 辐射固化油墨·····	279

五、参考文献	331
第六章 光致抗蚀剂技术	335
一、定义、历史及一般应用	335
1. 重铬酸盐/聚乙烯醇体系	338
二、光致抗蚀剂的类型	350
1. 阳图型光致抗蚀剂	350
2. 阴图型光致抗蚀剂	352
三、光致抗蚀剂的应用	355
1. 印刷版材	356
2. 照相凸版	377
3. 丝网印刷	378
4. 印刷线路板	381
5. 珂罗版	382
6. 打样系统	382
四、参考文献	382
第七章 紫外线系统的危害性	387
一、危害性概述	387
1. 灯和机械装置	387
2. 油墨和涂料	389
二、生理危害试验	393
1. 皮肤试验	393
2. 眼试验	396
3. 致敏试验	400
4. 毒性	401
5. 致癌物与诱变物	405
6. 吸入试验	421
三、光生物学的若干化学解释	429

1. 对眼睛的影响.....	429
2. 对皮肤的影响.....	430
四、参考文献	432

第一章 分子结构和光化学

一、分子结构

原子或分子的基态是全部电子按能量递增的顺序填充轨道构成的状态。轨道是电子出现几率最大的空间区域。原子或分子仅有一个能量最低的基态，但吸收辐射量子后，却能产生多种可能的能量较高的激发态。电子激发态是若干电子中有一个电子占有能量较高的轨道和在能量较低的轨道中产生了空位的状态。这些能量较高的激发态与基态有相同的化学“结构”但有不同的活性。因此，这些激发态是基态的同质异能态⁽¹⁾。正是由于这些激发态才产生了光化学活性。基态电子仅能吸收光而不能发射光，与此不同，激发态电子既可以发射光而降低能量到基态或能量较低的另一激发态，也可以吸收光而激发到能量较高的激发态。

原子和分子的结构及组成、光的吸收和发射，以及有关的术语（光谱学专门用语）都是本节要说明的内容。阅读本节会使读者对光谱学家和光化学家的术语有个基本了解。

1. 原子——分子结构单元

早期的拉塞福德（Rutherford）理论⁽²⁾认为，原子是由位于中心的原子核和围绕核的一个或多个在轨道上运动的电子组成的。

图1是该理论的模型。

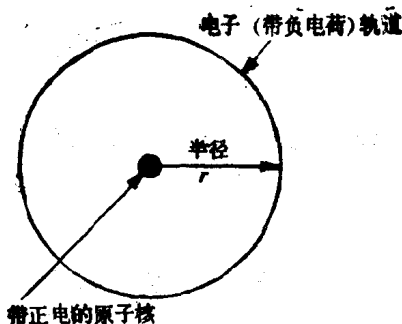


图1 拉瑟福德 (Rutherford) 原子模型

该理论认为，电子围绕带正电的原子核旋转，库仑引力等于加速向心力。但是这种观点是不能令人满意的，因为关于辐射的经典电磁理论认为，加速运动的电荷应当产生连续辐射而损失能量，其结果，电子将会盘旋降落到核上。因此，按照经典力学得出原子是不稳定的。

1913年，尼尔斯—博尔 (Niels—Bohr) 改进了这一理论⁽³⁾。他假定，原子 (以最简单的氢原子来讲) 由一个中心原子核和绕核电子组成，电子可以占据几个可能轨道中的一个轨道，每个轨道都有确定的位置。这些允许的、分立的三度空间轨道或轨函数，其能量随轨道半径增加而增加，玻尔假定这些轨道的角动量 mvr 是 $h/2\pi$ 的整数倍，即，

$$mvr = nh/2\pi$$

式中， $n = 1, 2, 3 \dots$

m = 电子质量

v = 切向速度

r = 轨道半径

h = 普兰克 (Plank) 常数。

整数 n 称为主量子数。

图 2 是博尔 (Bohr) 原子示意图。

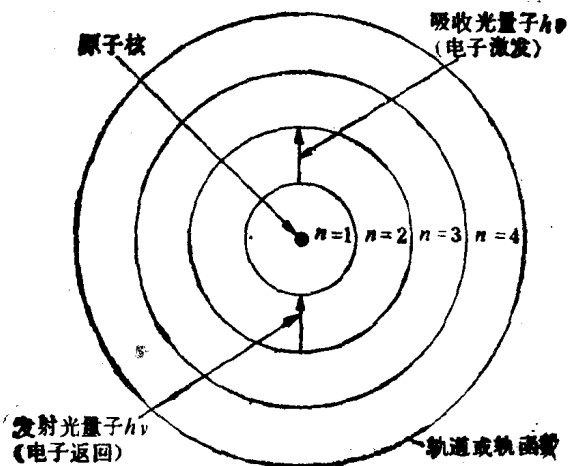


图 2 博尔 (Bohr) 原子示意图

如果氢的电子从外层轨道落入到内层轨道上，则认为电子能量降低，并以能量子的形式发射能量。假定这种能量子只有一种确定的大小和波长，则该波长正相应于其运动所固有的能量。用这种只能吸收或发射某种波长的光的性质可以说明氢原子光谱的特征谱线。与原子中的电子从一个能级到另一能级跃迁过程中吸收或发射的辐射的特征频率 ν 相对应的能量由下式确定：

$$\Delta E = h\nu$$

式中， ΔE 是两个电子能级 E_1 和 E_2 ($E_2 > E_1$) 之差， ν 是原子吸收的辐射频率， h 是普兰克 (Planck) 常数。博尔 (Bohr) 理论是不完善的，因为它没有说明为什么轨道固定在一定位置上。Bohr 轨道选定的根据只是波长相关的光的吸收或发

射这一实验结果。

海森伯格 (Heisenberg)⁽⁴⁾ 提出了另一种理论, 他认为测量一个微粒的位置是很困难的。如果用显微镜能看到电子, 为了观察到它就需要使光或类似的辐射照射到电子上, 而电子是很微小的, 一个光量子照射到电子上就会使它移动而改变了位置。这种测量电子位置的特殊方法本身就引起电子位置的改变。

这样, 海森伯格 (Heisenberg) 说明了无法设计出一种方法准确测定亚原子粒子的位置, 同时又不带有测量其运动的不准确性。反过来也是正确的, 即无法精确测定粒子的运动而又不丧失测定其位置的准确性。要同时准确地对二者 (位置和动量) 进行测定是不可能的。

波动力学或量子力学是以海森伯格 (Heisenberg) 测不准原理为基础的。从测不准原理得出的结论是 Rutherford 原子模型是不正确的。因为在这种模型中电子固定在距核确定半径的轨道上, 位置和动量都是已知的。电子在原子或分子中存在的位置应该由几率决定。施罗丁格 (Schrödinger) 提出用波函数 ψ 表示这种几率。

1926 年⁽⁵⁾, 施罗丁格 (Schrödinger) 根据布罗格利 (Broglie) 的微粒波动性理论解释了原子的结构。他认为, 假定电子是一种波, 它并不是象行星环绕太阳那样绕原子核环行, 而是构成在三度空间完全围绕原子核的波动, 这种波动表示电子存在一定体积 (轨道) 内的几率, 用波函数 ψ 表示。所有这些电子波都十分符合 Bohr 型轨道。在这些轨道之间, 波动并非完全一致, 但可以进行“异相”混合, 这些轨道类型并不是恒定不变的。

施罗丁格 (Schrödinger) 建立了描述原子的数学方法,