

# 紫外光固化材料

——理论与应用

王德海 江 棣 编著

科学出版社

2001

## 内 容 简 介

本书以紫外光固化材料的组分及品种为主线,系统地论述紫外光固化的化学原理及应用问题,同时介绍国内外在这一领域的最新研究成果.全书共两篇 10 章;基础理论篇包括光引发剂、单体、预聚物和主要添加剂等成分的作用原理及特点;应用篇包括紫外光固化的涂料、油墨、黏合剂的研究和应用以及固化设备等内容.

本书可供从事辐射固化的涂料和油墨领域研究、开发、生产、应用的科技人员及高等学校相关专业的高年级学生、研究生、教师参考.

### 图书在版编目(CIP)数据

紫外光固化材料——理论与应用/王德海,江 棣编著. -北京:科学出版社,2001

ISBN 7-03-009294-5

I . 紫… II . ①王…②江… III . 涂料-交联剂  
IV . TQ630.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 15014 号

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

西 德 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2001年8月第 一 版 开本:850×1168 1/32

2001年8月第一次印刷 印张:11

印数:1—2 500 字数:300 000

定 价 :28.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

## 前 言

自 1985 年起,本书部分编者与原电子部第八研究所的同志合作,对 UV(ultraviolet,紫外光)固化技术在光通信领域的应用开展了广泛而深入的研究,并且成功地开发出了石英光导纤维系列涂料,该系列涂料已在国内的多个工程及研究项目上加以实际应用.虽然由于种种原因,到目前为止该系列涂料还没有形成规模化的生产能力,但自此以后,在包括国家“九五”攻关项目“金属、塑料基 UV 固化涂料的研制”和安徽省教育厅重点科研项目“UV 固化光纤着色涂料的研制”在内的若干科研项目的支持下,10 多年来,不间断地进行着 UV 固化材料领域的研究和开发工作,也取得了一定的成果.与此同时,也积累了许多相关资料.自 1998 年 10 月至 1999 年 9 月,本书主编王德海博士作为公派高级访问学者赴德国 Forschungsinstitut fuer Pigmente und Lacke 进行了为期一年的与 UV 固化及颜料改性有关的研究工作,颇有心得,也带回了国外在该领域研究、开发的最新动态.

进入 20 世纪 90 年代以后,UV 固化在我国已形成了迅速发展的好局面;然而,另一方面,我们在实践中也发现国内至今尚无一本适合我国国情的 UV 固化材料方面的专门著作.这同 UV 固化技术的蓬勃发展和应用领域的不断扩大的形势是非常不协调的.由此,编者产生了将自己的科研心得与所收集的资料整理成书,与广大 UV 固化技术工作者分享的想法.这得到了科学出版社的大力支持与关心.

本书主要是作者根据国内外近 20 多年来在 UV 固化材料方面的研究资料整理而成,也适当介绍了编者自己的研究成果.编者衷心地期望,本书能够为感兴趣的读者提供及时而富有意义的信息.

全书分二篇共十章.前五章为理论部分,在介绍了UV固化的基础知识以后,对UV固化材料的几个主要组分——光引发剂、活性稀释单体和齐聚物进行了系统的讨论.该篇内容以理论为主,同时也介绍了相关的应用知识及国内外厂商开发的典型产品.后五章为应用部分,第六至第八章分别阐述UV固化的涂料、油墨和黏合剂.其中列举了若干国内外在相关领域成功应用的实例,相信会对从事UV固化材料研究和开发工作者有一定的帮助.第九章则介绍了UV固化所用的光源设备.作为附录,第十章列入了一些编者认为有参考价值的内容.

应说明的是,尽管编者希望尽可能全面、系统地介绍与UV固化有关的理论特别是实际应用方面的知识,也希望本书对UV固化材料研究与开发的实际工作者、管理人员以及包括高年级大学生和研究生在内的不同层次的读者均有所帮助,但由于UV固化材料是一门涉及化学(辐射化学、高分子化学、高分子物理、表面化学、有机化学、分析化学)、物理(光学、颜色学、流变学、力学)、材料科学和相关工艺学的综合性很强的学科,对于仅仅约30多万字的一部专著来说,它不可能是包罗万象的,只能摘其要而舍其次.同时,因为编者水平所限,加之时间仓促,错误之处,在所难免.编者热忱希望读者提出批评和建议,以便再版时改正.

需要强调的是,尽管编者力求向广大读者提供尽可能详细准确的数据、结论及其来源,但是由于众所周知的原因,本书编者无法保证所有的数据都准确可靠,尽管所引用的文献资料绝大部分都来自国内外公开出版物.事实上,编者已经发现一些报道内容相互不一致的现象,比如对于某公司紫外灯的能量分布情况的报道就有不同的说法.这一方面说明,有关UV固化研究还有很多的内容值得深入进行下去;另一方面,也给读者带来了相当的困惑.遇到这样的情况,编者将尽可能地全面反映实际情况;但是很显然,编者不可能对所有的引用数据都加以核实.因此,本书所提供的数据和配方仅仅只有借鉴和参考的价值,这一点要请读者特别注意.

本书第一、五、六、八、九章由王德海撰写,第二、三、四、七章由

江棣撰写,第九章的部分内容及第十章由江哲撰写.全书由王德海最后定稿.

本书的出版得到了原煤炭部跨世纪学术带头人基金及安徽省教育厅对王德海教授的部级跨世纪学术带头人计划的大力支持.可以说,没有这些支持,本书的出版是不可能的.在此深表感谢.

作 者

2000年2月于淮南

# 第一篇 基础理论

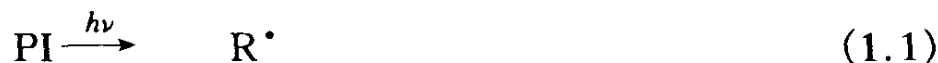
## 第一章 绪 论

任何产业要达到较高的生产率和较好的经济、社会效益,都必须充分利用科技进步的优势.广泛应用于国民经济很多领域的涂料、油墨和黏合剂也是如此.毫无疑问,如能开发出不含或基本不含挥发性有机溶剂的体系,就能避免消耗溶剂,减少环境污染,节约能源<sup>[1]</sup>,并提高生产率. UV (ultraviolet, 紫外光) 固化材料就是典型的代表.

### 1.1 什么是 UV 固化材料

UV 固化和 EB (electronic beam, 电子束) 固化统称辐射固化. UV 固化材料是 UV 固化的涂料、油墨和黏合剂等材料的通称. 这类材料以齐聚物 (又称预聚物) 为基础, 加入特定的活性稀释单体 (又称活性稀释剂)、光引发剂和多种添加剂配制而成. 其中各组分所占大致比例及功能见表 1.1. 其固化的基本原理如式 (1.1) ~ (1.8) 所示<sup>[2]</sup>:

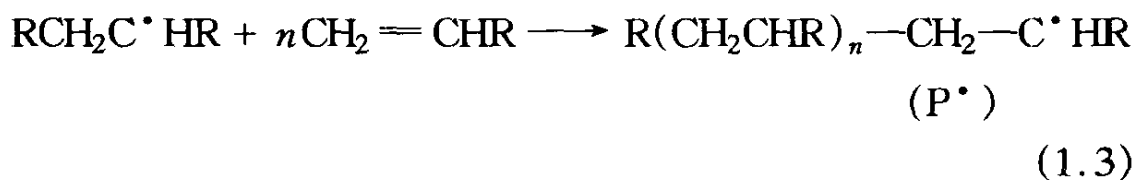
链的引发:



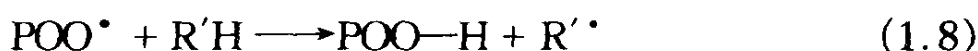
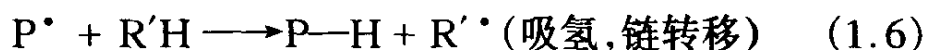
链的增长:

表 1.1 UV 固化材料的基本组分及其功能

名 称	功 能	常用含量 /wt%	类 型
光引发剂	吸收 UV, 引发聚合	≤10	自由基型, 阳离子型
齐聚物(预聚物)	材料的主体, 决定了 固化后材料的主要 性能	≥40	环氧丙烯酸酯 聚酯丙烯酸酯 聚氨酯丙烯酸酯 其他
稀释单体(活性稀释剂)	调整黏度并参与固 化反应, 影响固化膜 性能	20~50	单官能度 双官能度 多官能度
其他[颜(染)料、稳定 剂、表面活性剂、蜡等]	视用途不同而异	0~30	



链的终止:



在 UV 辐射下, 液态 UV 材料中的光引发剂受激变为自由基或阳离子, 从而引发材料中含不饱和双键物质间的化学反应(主要是各类聚合反应), 形成固化了的体型结构. 而 EB 固化则由能量很高的电子束直接与待固化体系作用, 由于分子激发和离子产生, 继而生成自由基, 使齐聚物、单体或者它们的混合物发生聚合、接

枝或交联等反应,最终导致体型结构的形成,从而使材料固化.

UV 固化与 EB 固化的差别之一是 UV 固化依赖光引发剂产生自由基或阳离子引发聚合,而且所有的聚合、交联过程都通过不饱和双键进行.而 EB 的能量远高于 UV,因此固化不需要光引发剂,高能辐射直接且随机地在反应介质中产生自由基,这样不仅导致不饱和双键的聚合,而且在分子链骨架上产生的自由基也可相互耦合或引发反应.二者的另一个差别是 UV 固化所需的设备投入远小于 EB 固化.正因为这种独特的优势,从而使 UV 固化得到了迅速普及、发展及广泛应用.目前 UV 固化已占据了整个辐射固化市场的 90% 左右,是高技术领域新材料研究的重要组成部分.

UV 固化材料的研究和开发不仅丰富了辐射化学、有机化学、高分子化学和物理等相关学科的内容,也不仅丰富了生产和日常生活必需品的种类,同时还能满足高技术领域,尤其是微电子材料加工的特殊要求,促进了高新技术的进步.本书将分两篇系统地阐述与 UV 固化有关的基础知识以及它们在各个领域的应用情况.为叙述的完整性,也涉及少量 EB 固化的基础知识.

## 1.2 UV 固化材料的应用领域

UV 固化材料广泛应用于化工、机械、电子、轻工、通讯等领域<sup>[3~5]</sup>.按基质的不同,可分为以下几类.

涂料:木材、金属、塑料、纸张、镀膜、无机材料.

油墨:丝印、胶印、凸印、凹印.

黏合剂:层压、压敏、封装、剥离涂层.

电子:UV 抗蚀剂、印制线路板、其他.

信息技术:光纤涂料、光纤着色、磁介质、光介质.

光铸.

生物及医学应用.

从表 1.2 所列有关国家和地区在 1996 或 1997 年 UV 固化产品的情况,也可看到其主要应用领域<sup>[6]</sup>.



表 1.2 部分国家和地区辐射固化产品种类、应用领域和市场规模

国家和地区 分类	北 美		欧 洲		日 本		中 国	
	应用领域	市场规模/t	应用领域	市场规模/t	应用领域	市场规模/t	应用领域	市场规模/t
涂 料	罩光清漆	11 000	UV 固化 木器、塑 料、软木	11 000	木 器	7 500	罩光清漆	2 200
	木 器	10 500			塑 料	700	木 器	1 000
	光 纤	2 200			光 纤	850	装 饰 板	700
	塑 料	4 210			光 盘	300	塑 料	300
	金 属	1 358	EB 涂料	1 500	金 属	300	印 罐	150
	硅酮脱膜	500	UV 罩光清漆	7 700	薄 膜	200	汽 车	400
					硬 质	1 700	光 纤	50
							印 染	250
	合 计	29 768	合 计	20 200	合 计	11 550	合 计	5 400
	油 墨	胶 印	3 500	UV 丝印	2 300	胶 印	5 500	印 刷
柔 版		3 000	凹 印			1 200		
活 版		500	UV + EB 胶印	8 000	金 属	500	标 签	50
丝 印		4 000			丝 网	400		
合 计		11 000	合 计	10 300	合 计	7 600	合 计	350

电子工业	黏合剂	250			丝印抗蚀油墨	2 400	结构涂料	600
	抗蚀剂	2 500			干膜	2 100	光抗蚀剂	100
	阻焊剂	2 000			液态抗蚀剂	1 250	干膜	600
	结构涂层	600			电沉积抗蚀剂	260	阻焊剂	550
					半导体抗蚀剂	3 750		
	合计	5 350			合计	9 760	合计	1 850
其他应用	印刷版	5 500			光聚合板	2 100	激光固化	40
	立体石刻	20			黏合剂	100	黏合剂	100
	黏合剂	1 555			滤色抗蚀剂	250	其他	410
	牙科材料	10			快速成膜	20		
	医疗器械	10						
	合计	7 095	合计	1 500	合计		合计	550
总计	53 213		32 000		31 380		8 150	

## 1.3 UV 固化的工艺特点

材料要得到满足实际应用要求的力学、机械、化学及其他性能,大都需有一个成型加工的过程.通过固化使液体材料具有一定形状,是最常见的成型方法之一.

液态材料固化一般可分为物理方法和化学方法二种.物理方法使用加热或溶剂,使材料处于熔融或溶解状态,待成型以后冷却或蒸发溶剂,从而达到维持一定形状的目的;化学方法则是利用化学反应产生的键合力,使分子间不易产生相对运动,实现成型目的.通常,物理方法得到的多是热塑性材料,化学方法得到的则多是热固性材料.

UV 固化属于化学方法,它是 UV 引发化学反应的结果.与其他固化方法比较,UV 固化具有许多独特的优势,主要表现在以下三方面.

### (1) 速率快

液态的材料最快可在 0.05~0.1s 的时间内固化,较之传统的最快也需几秒,常常多达数小时甚至几天才能固化的热固化工艺,无疑大大提高了生产率,节省了半成品堆放的空间,更能满足大规模自动化生产的要求.同时,UV 固化产品的质量也较易得到保证.此外,由于是低温固化,因此 UV 固化可避免因热固化时的高温对各种热敏感基质(如塑料、纸张或其他电子产品等)可能造成的损伤,辐射固化工艺技术在某些领域已经是满足高水平标准的惟一选择<sup>[7]</sup>.由于容易控制,因而降低了废品率,产品性能稳定,而且,UV 固化产品的结构也较容易调整.

### (2) 费用低

UV 固化仅需要用于激发光引发剂(或光敏剂)的辐射能(如中、高压汞灯的辐射),不像传统的热固化那样需要加热基质、材料、周围空间以及蒸发除去稀释用的水、有机溶剂的热量,从而可节省大量的能源.同时,由于 UV 固化材料固含量高,使得材料实

际消耗量大幅度减少.此外 UV 固化设备投资相对较低,可节省一大笔热固化设备的投资,减少厂房占地.

### (3)污染少

传统的热固化法需向大气中排放大量稀释用的有机溶剂 VOC(volatile organic content,挥发性有机物).以涂料为例,全世界每年消耗涂料 2000 多万吨,其中有机溶剂约占 40%,就是说,每年有大约 800 多万吨溶剂进入大气.进入大气的有机物可以形成比二氧化碳更严重的温室效应,而且在阳光照射下可形成氧化物和光化学烟雾,从而造成环境污染和对操作工人身体健康的损害. UV 固化基本不使用有机溶剂,其稀释用的活性单体也参与固化反应,基本上 100%固含量,因此可减少因溶剂挥发所导致的环境污染以及可能产生的火灾或爆炸等事故.随着世界各国对生态环境保护的重视,对大气排放物进行了严格的立法限制,UV 固化技术的重要性也愈显突出.美国、欧洲、日本等均将 VOC 的减少作为优先采用 UV 固化技术的重要原因之一.在我国,随着经济规模的迅速扩大及对环境保护的日益重视,作为环保型“绿色”工艺的 UV 固化材料的研究、开发和应用也已日益深入和普及.

当然,任何技术或工艺都不可能是无缺陷的,UV 固化也是这样.与热固化相比,它仅仅有 30 余年的研究、开发历史,由于尚未形成大的产业规模,故成本相对较高.此外,有些 UV 固化材料,特别是其中单体,还存在着气味或毒性问题,有待进一步解决.当然,这同时也给 UV 固化材料的研究与开发提供了广阔的空间.

## 1.4 UV 固化的研究方法及内容

UV 固化是一个多学科的研究领域,它涉及表面化学、高分子化学、高分子物理、涂料化学、辐射化学、光学、电工学、机械学等学科.由于应用领域的不断扩大,UV 固化的研究还涉及到通信、微电子等高科技领域.

UV 固化的研究领域可以概括为以下几个方面:

#### (1)化学

• 新型单体、齐聚物、光引发剂(包括阳离子及其他引发系统)、颜料、添加(助)剂、阳离子系统及水基系统的合成、表征和应用开发.

• 反应机理和反应动力学的研究.

#### (2)工艺及流变学研究

针对不同用途的配方的探讨,包括对材料的化学组成、结构、性能之间关系的研究.

#### (3)应用

UV 固化的应用范围详见本书第 1.2 节 UV 固化材料的应用领域所述.实际上,应用领域的开拓已不是简单的材料本身的问题,它还取决于相关领域的发展水平及对于材料的特殊要求.正是这些应用领域的科技进步,才导致了 UV 固化材料如今蓬勃的发展.UV 固化的光纤涂料,光纤着色涂料及光刻胶等就是其中典型的例子.

#### (4)分析测试

包括对辐射剂量、固化速率、固化程度及固化后材料的各种物理和化学性能进行测试等.

#### (5)基质的准备

包括对不同的基质进行电晕、火焰、等离子体、化学等方法的处理.

#### (6)设备与装置

固化系统设备(包括 UV 源及其他相关设备)的开发、选择及相关理论的研究.

#### (7)安全和控制

包括对人体的生理健康、产品的化学安全性和生态保护等方面的研究以及相关法规的制订.

#### (8)技术与市场等方面的研究和开发.

## 1.5 UV 固化的研究、应用现状及前景

自从美国 Inmont 公司于 1946 年首次发表了不饱和聚酯/苯乙烯 UV 固化油墨的技术专利,德国于 20 世纪 60 年代首次使粒子板涂层 UV 固化商品化以来,UV 固化技术的应用在发达国家和地区经历了一段迅猛发展的阶段,到 80 年代末,一直保持着年均 15% 以上的增长率.进入 20 世纪 90 年代中期以来,仍以每年接近 10% 的速度快速增长,在某些领域还有增长的趋势<sup>[6]</sup>.

当前,全世界分三大区域分别成立了辐射固化协会.北美协会和欧洲协会分别成立于 1974 年和 1983 年,每一年或二年召开一次研讨会.1997 年 11 月,“亚洲辐射固化协会”宣告成立.至今亚洲也已召开了七次辐射固化研讨会,前四次及第六次均在日本召开,第五次由中国和泰国联合举办,第七次于 1999 年 8 月在马来西亚召开.

由于其环保优势,UV 固化已获得了环境法规的强有力的支持和工业界的密切关注.预期今后摆在 UV 固化的化学工作者面前的任务是寻求研究并开发低黏度、高速固化的齐聚物,低毒性、高活性的稀释单体,以及更为有效和特定波长的光引发剂.对于设备制造商来说,延长 UV 灯的寿命、改进输出功率、减少产热量以及降低成本乃是当务之急.

中国正处于国民经济迅速发展的时期,随之而来的环境保护的压力也急剧增大,减少涂料、油墨、黏合剂中挥发性有机溶剂的使用已经成为必然的趋势,而 UV 固化正是解决这一问题的最佳措施之一.进入 20 世纪 90 年代中期以来,我国 UV 固化已进入了高达 25% 的年增长率的快速发展时期.例如,据粗略统计<sup>[8]</sup>,1998 年我国辐射固化的涂料和油墨总消耗量约达 8500t,其中 UV 固化涂料约 6200~6400t,UV 固化油墨约 2000t,其中一部分是进口产品,但国内 UV 涂料生产量超过 5100t,UV 油墨近 1030t.这其中尽管相当一部分原材料仍从国外进口,但国内生产的各种单体

的产量已达 850t, 引发剂也达 850t, 其中部分产品已经出口. 从事该领域研究和开发的人员也有了很大增加. 但与发达国家和地区相比, 我国尚有较大差距. 无论从减少污染、保护生态环境、节约能源和提高产品质量诸方面考虑, 我们都应迅速发展这一高新技术, 争取在较短的时间内赶上世界先进水平.

### 参 考 文 献

- [1] [英]霍尔曼 R, 奥尔德林 P. 著, 徐茂均等译. 印刷油墨、涂料、色漆紫外光和电子束固化配方. 北京: 原子能出版社, 1994
- [2] Zhang David Q. Photoinitiators for UV Curings Chemistry, Application and Trend. Ciba Additives
- [3] Lawson K. , Proceedings of Rad TechAsia '95 Radiation Curing Conference: 1995. 2~8
- [4] 江棣, 谢同凤, 徐炳才. 辐射研究与辐射工艺学报, 1995, 13(1): 51
- [5] 王莲芝. 辐射固化通讯, 1997, (5): 17
- [6] 居学成, 哈鸿飞. 辐射固化通讯, 1998, (3): 15
- [7] Delzenne G A. in Organic Photochemical Imaging Systems——Advance in Photochemistry, Vol 11. John Wiley Publ, 1979
- [8] 金有铠, 洪啸吟. 辐射固化通讯, 1999, (3): 33~34

## 第二章 光引发剂

为了使读者更方便地阅读本书,本章首先简要地介绍原子、分子结构和有关的光化学基础知识,之后将系统地讨论或介绍光引发剂的类型、作用机制、性能、常用产品及其应用领域.

### 2.1 预备知识

#### 2.1.1 原子光谱与原子结构

在卢瑟福(Rutherford) $\alpha$  散射实验的基础上,人们建立了原子模型:原子由带正电荷的原子核和绕核运行的带负电荷的电子构成<sup>[1~3]</sup>.但若按经典的电磁理论,会得出两个结论:(1)电子在核外运动必然要发射电磁波而使能量逐渐减小,最终导致电子落入原子核中而消失;(2)这种电子能量的变化所发射出的电磁波应是连续的.但这两个结论与原子稳定存在的事实和原子光谱实验的结果不符.

##### 1. 原子光谱

原子光谱是研究原子结构的基础和重要手段.它是一组由元素的原子受到激发而发射出的线状光谱.每个元素都有其特定的不连续的特征谱线.图 2.1 所示即为最简单的氢原子光谱.

##### 2. 玻尔规则

1913 年玻尔(Bohr)为了解释光谱的规律并完善原子的模型,引用了普朗克(Planck)的量子学说和爱因斯坦(Einstein)的光子学说,从而圆满地解释了原子光谱的事实.其学说的核心就是玻尔规则.



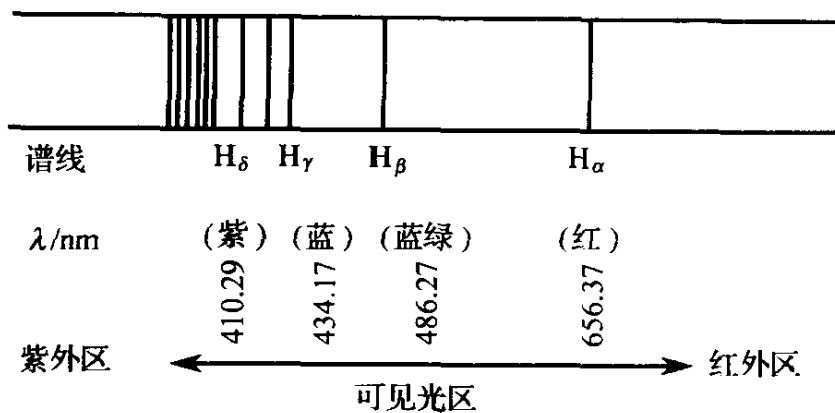


图 2.1 氢原子光谱在可见光区的主要谱线

### (1) 定态规则

原子有一系列定态,每一定态有一相应的能量.核外电子在这些定态的稳定轨道上绕核运行时,既不放出能量,也不吸收能量,处于稳定状态.原子在正常或稳定状态时,电子尽可能地处于能量最低的轨道,这种状态称为基态,其余的均叫做激发态.

### (2) 频率规则

当核外电子由一个定态跃迁至另一个定态时,就会按式(2.1)吸收或辐射频率为  $\nu$ 、能量为  $h\nu$  的光子.

$$\nu = (E_1 - E_2)/h \quad (2.1)$$

式中,  $E_1, E_2$  分别是电子在两个不同定态时的能量,  $h$  是普朗克常量.

## 3. 量子数的物理意义与表示方法

1926年薛定谔(Schrödinger)建立了著名的薛定谔方程,创立了量子力学.量子力学是描述微观粒子运动的理论,本书不拟解这个方程,仅指出薛定谔方程是描述电子运动状态的波函数  $\Psi$  与能量  $E$  之间关系的方程.在解该方程时引入了4个参数,即主量子数  $n$ ,角量子数  $l$ ,磁量子数  $m$  和自旋量子数  $m_s$ .通过这些量子数即可规定电子的各种性质和状态.

### (1) 主量子数 $n$ 与轨道能量

主量子数  $n$  又称第一量子数,其值都是自然数.在一个原子