

中国科学院 化学研究所 编著
《非银盐成像体系》编写组



非银盐成像体系

科学出版社

非银盐成像体系

中国科学院化学研究所 编著
《非银盐成像体系》编写组

科学出版社

1983

内 容 简 介

本书是一本非卤化银照像方面的中级科普读物。书中简要地介绍了感光性树脂、自由基照像、微泡照像、光致变色成像以及电照像等方法的成像原理及应用。本书所涉及的体系主要是有机非银盐成像体系，该体系无论在国际上还是在国内都有重要的实际应用意义。附录以较长的篇幅叙述了有机光导体的主要原料聚乙烯吡啶的合成及其有关性质。

本书可作为感光科学与工程及信息工程方面的教师、学生、科技人员、摄影爱好者及其他有关人员的参考书。

非 银 盐 成 像 体 系

中国科学院化学研究所 编著
《非银盐成像体系》编写组

责任编辑 尚久方

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1983 年 3 月第 一 版 开本：787×1092 1/32

1983 年 3 月第一次印刷 印张：9 1/4

印数：0001—2,109 字数：207,000

统一书号：13031·2182

本社书号：2985·13—4

定价：1.15 元

序 言

照像材料已经在人们日常生活、工程技术和科学研究工作中广泛使用,它已成为信息记录、贮存及再现的有力工具。常用的卤化银照像体系,已有一百多年的发展历史,无论其实际应用或理论研究,都达到了很高的程度。但是,随着现代科学技术及工业的迅速发展,银盐照像体系不能重复使用、不能实时显示、操作繁琐等缺点逐渐暴露出来。此外,由于贵金属银的藏量有限,资源问题越来越严重。为了克服这些缺点及解决资源问题,很早就有人开始研究非银盐成像法,如重氮照像。从五十年代开始,国际上非银盐成像体系有了迅速的发展,在复印、缩微、印刷、航空复制、全息照像、大屏幕显示、离子束记录等方面获得了实际应用,部分取代了卤化银材料。我国在解放后,特别从六十年代开始,逐渐开展了重氮照像、感光性树脂、电照像、光致变色成像、液晶及自由基照像等非银盐体系的研究,并在复印、印刷、缩微、离子辐射、全息照像、集成电路及电化教育等方面得到广泛使用。为了向读者介绍非银盐成像体系这一新的科学技术领域,我们编写了这本小册子。非银盐成像体系是非常多的,本书所涉及的内容主要是编者近年来开展研究或使人很感兴趣的一些有机非银成像体系。鉴于我们在有机光导体方面从事了长期的工作,聚乙烯吡唑又是有机光导体的重要原料,故在附录中我们编进了聚乙烯吡唑的有关内容。由于我们水平有限,故在书中难免有不妥之处,望读者批评指正。

编 著 者

1981年5月

· i ·

目 录

第一章 感光性树脂及其在图像体系中的应用	吕起儒 (1)
一、引言.....	1
二、感光性树脂的光化学反应.....	3
1. 光分解	3
2. 光交联	9
3. 光聚合	13
4. 光增感	20
三、感光性树脂的感度和分辨率.....	22
四、感光性树脂的应用.....	25
1. 光致抗蚀	26
2. 感光性树脂印刷版	31
3. 感光性树脂的成像体系	34
五、结语.....	44
参考文献.....	44
第二章 自由基照像 石道铨 郑广霖 (47)	
一、自由基照像的发展历史.....	47
二、自由基照像的原理.....	49
1. 染料负过程	49
2. 光强化染料负过程	56
3. 自由基光聚合成像	56
4. 光显影	63
三、自由基照像材料的组分.....	74
1. 活性剂	74

2. 成色剂	78
3. 成膜剂	82
4. 添加剂	82
四、自由基照像的应用	84
1. 航空复制	84
2. 计算机输出缩微	88
3. 电子束记录	91
4. 彩色复制	92
5. Dylux 材料	93
6. X 光照像	94
7. 全息照像	94
8. 照像机照像	95
五、结语	95
参考文献	96
第三章 微泡照像	王艳乔 (100)
一、前言	100
二、微泡照像的成像原理	101
三、微泡照像过程及其特性	105
四、微泡胶片的材料与制片工艺	108
五、微泡照像的发展概况	109
参考文献	112
第四章 光致变色材料	吕锡恩 邱家白 (113)
一、引言	113
二、成像原理	114
1. 激活反应	114
2. 消色反应	114
三、基本特性和参数	116
1. 光谱特性	116
2. 光敏性	118
3. “写入”和“擦除”时间	119

4. 信息的保留时间	119
5. 分辨率	120
6. 重复使用寿命	120
四、光致变色反应机理	123
1. 有机光色材料	123
2. 无机光色材料	127
五、用途	129
1. 光的控制与调变	130
2. 全息记录介质	130
3. 缩微胶片	131
4. 计算机的记忆元件	131
5. 信号显示系统	132
6. 辐射剂量计	133
7. 感光材料	133
8. 理论上的意义	133
六、结束语	133
参考文献	135

第五章 静电复印——基本原理及主要光导体系

..... 陈德文 吴平 (137)

一、前言	137
二、静电复印的基本原理和工作物质	138
1. 过程基本原理	138
2. 主要工作物质和材料	141
三、用于静电复印的光导体的性能要求	144
1. 光敏性	144
2. 光谱响应	145
3. 饱和电位	147
4. 保持力	147
5. 残余电位	148
6. 疲劳现象	149

四、复印影像的质量特性·····	150
五、用于静电复印的几种常用的光导体系·····	153
1. 硒·····	154
2. 氧化锌·····	156
3. 有机光导体·····	157
4. 硫化镉·····	160
六、关于分离复合式结构的光导层·····	163
七、结语·····	166
参考文献·····	167
第六章 热塑录像 ·····	王艳乔 (169)
一、概述·····	169
二、热塑录像的成像原理·····	170
三、热塑录像图像形成过程·····	172
四、对热塑胶片材料的要求·····	173
1. 支持层·····	174
2. 导电层·····	174
3. 热塑层·····	174
五、热塑材料热致电荷衰减的试验研究·····	175
1. 试验方法·····	176
2. 试验结果与讨论·····	178
参考文献·····	182
第七章 光导热塑记录介质 ·····	刘昌炎 (183)
参考文献·····	189
第八章 静电摄影 ·····	邱家白 刘昌炎 (190)
参考文献·····	201
附录 聚乙烯吡唑 ·····	203
一、聚乙烯吡唑的制备、性能和用途·····	邱家白 (203)
(一) 引言·····	203
(二) 单体乙烯吡唑的制备·····	204

1. 呋唑与乙烯醚的交换反应	204
2. 呋唑钾盐与氯乙烯的反应	204
3. 乙炔与呋唑的直接加成	204
4. α -羟乙基呋唑的脱水反应	206
5. β -羟乙基呋唑的脱水反应	207
6. 9-(α -氯乙基)呋唑的脱氯化氢反应	207
7. 卤代烯烃与呋唑盐的反应	208
8. 酯的裂解反应	208
9. 呋唑与 1,4-二溴丁烷或 1,4-二氯丁烷反应而制得 9- Δ^1 -丁基呋唑	209
(三) 乙烯呋唑的聚合	209
1. 自由基聚合	210
2. 离子型聚合	214
3. 齐格勒-纳塔型催化剂定向聚合	221
4. 电荷转移引发聚合	224
5. 其他方法	231
(四) 聚 N-乙烯呋唑的性质及其用途	233
参考文献	240
二、聚乙烯呋唑的结构与其光电性能的关系	245
..... 赵 扬 (245)	
(一) 聚乙烯呋唑的结构	245
(二) 聚乙烯呋唑的电性能和光电性能	248
1. 聚乙烯呋唑的暗导	248
2. 聚乙烯呋唑的光导性	256
(三) 聚乙烯呋唑的结构对其电性能和光电性能的影响	260
1. 分子量和分子量分布的影响	260
2. 结晶度的影响	266
3. 微观结构的影响	268
参考文献	272
三、聚乙烯呋唑电导和光电导理论	275
(一) 理查森-肖特基理论	276

(二) 普尔-弗兰克尔理论	277
(三) 翁萨格理论	278
(四) 空间电荷理论	282
1. 无陷阱的稳态 SCL 电流	282
2. 有陷阱的稳态 SCL 电流	283
3. 光敏 SCL 电流	283
参考文献	285

第一章 感光性树脂及其 在图像体系中的应用

一、引言^[1-4]

感光性树脂 (photopolymer) 一般是指在光的作用下,能在很短的时间内产生物理和化学变化的高分子物质。但是,通常所谓的感光性树脂是指在光的作用下,能在短时间内发生分子结构的化学变化,从而引起在溶剂中的溶解能力、着色、硬化和粘附等物性改变的高分子树脂。感光性树脂的化学变化主要包括:光分解 (photolysis)、光交联 (photocrosslinking) 和光聚合 (photopolymerization) 等。在实用的感光性树脂体系中,往往同时发生着二种变化,如光分解和光交联,或光聚合和光交联。

感光性树脂的研究和应用已经有很长的历史。最早可以追溯到 1816 年,当时法国化学家尼泊斯 (J. N. Niepce) 使用了具有感光性的天然沥青作为抗蚀剂来制作印刷用的凹版。1832 年德国的札柯 (G. Zakko), 报告了重铬酸钾的感光性。其后,1832 年英国的蓬顿 (M. Ponton), 1852 年英国的塔尔博特 (W. H. F. Talbot) 分别利用重铬酸盐/明胶体系的感光性来制作照相画像和照相凹版。至今,重铬酸盐和高分子化合物组成的体系仍被广泛地用来作为制版用的感光材料。特别是由于重铬酸盐/明胶 (或聚乙烯醇) 体系极高的衍射效率 [33% (薄)—90% (厚)] 和分辨率 (>3000 条/毫米), 所以随着全息技术的发展使它重新受到了重视。然而,重铬酸盐和

• 1 •

作为成膜物质的蛋白质、天然或合成树脂等高分子物质组成的感光液易受温度、湿度等影响,所以不稳定。于是出现了重氮盐化合物的光敏体系。1931年德国卡勒(Kalle)公司开发了将用重氮化合物光敏化的聚乙烯醇涂在纸基或金属板上制成胶印用的PS版(presensitized plate),并进一步合成了含有重氮基的重氮树脂。但重氮化合物不耐酸腐蚀。为此,美国柯达(E. Kodak)公司发展了感光性和耐蚀性都很优良的聚乙烯醇肉桂酸酯(商品名KPR——Kodak Photo Resist)。我们可以看到,上述各种体系都只能起一种耐腐蚀的掩膜作用,并不能得到由感光性树脂自身组成的图像。1957年,美国杜邦(Du Pont)公司最早开发了商品名为Dycril的、经弱碱水一次洗涤就可得到由感光性树脂自身组成浮雕像的感光性树脂。它是由碱水可溶的纤维素衍生物,双乙烯基单体和光聚合引发剂所组成。

从上面简单的介绍中我们可以看到,感光性树脂的研究和发展历史是紧紧地和印刷技术的发展联系在一起的。但是,目前它已经在印刷布线、孔板制造、集成电路和电子器件加工,精密机械加工以及复印、照相等方面得到愈来愈广泛的应用。

感光性树脂作为照相用的光敏材料,最初是从盖茨(Gates)^[5]在1945年用光和热相结合,使甲基丙烯酸甲酯聚合得到较浅的浮雕像开始的。其后,发展了不少基于利用单体向聚合物转化时引起物性改变的光聚合产品。近年来,它作为非银盐照相方法之一又得到了很大的发展。比如,它已经有可能实现快速存取图像和大屏幕显示,并且成像和显示速度已接近于实时速度。此外还出现了据说具有照相机速度的光聚合体系,甚至还可能得到彩色图像等等。因此,它是一种值得重视的非银盐成像方法。

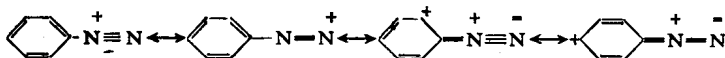
二、感光性树脂的光化学反应

感光性树脂的光化学反应主要包括光分解、光交联和光聚合。为了便于更好地了解光敏材料的成像原理，本节对这些光化学反应及其机理作一简要的介绍。

1. 光分解

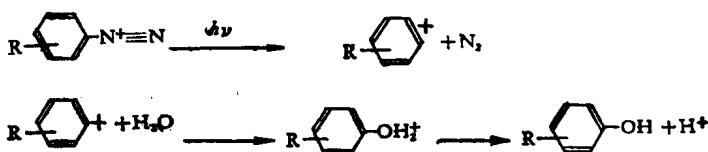
(1) 重氮基的光分解

重氮基是由二个氮原子组成的、反应能力极强的基团。通常用作感光剂的是热稳定的芳香族重氮化合物。这是由于芳香族重氮化合物的共轭体系能通过共振而使它处于能量稳定状态：

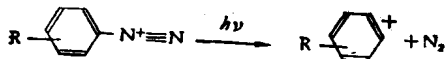


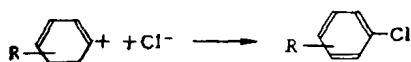
重氮基是碱性的，遇酸能成盐，故能很好地溶于水。但若在重氮基邻、对位有羟基取代，由于形成了醌式结构而变得不溶于水，只能溶于有机溶剂中。

重氮基的光分解反应随反应条件而变。在水溶液中，光解生成芳基阳碳离子，它立即和水反应得到酚：

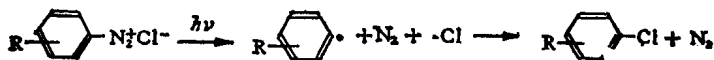


假如光分解是在浓盐酸溶液中进行，则将得到氯化物^[6]。

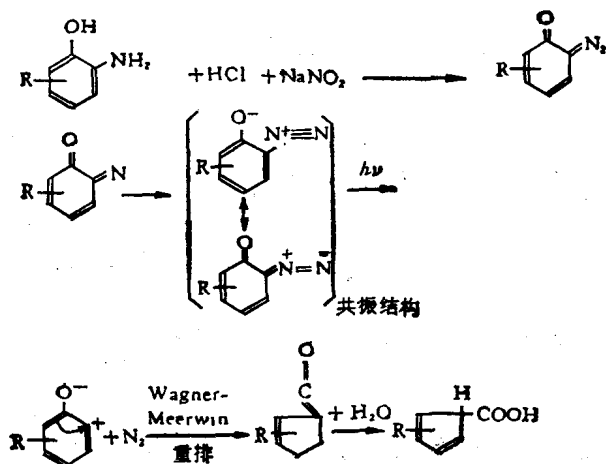




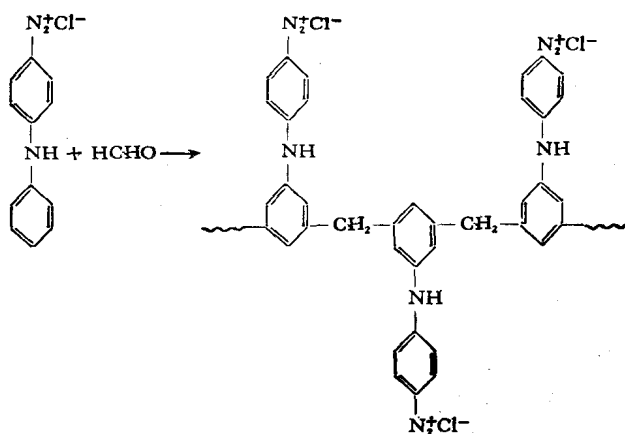
芳香族重氮盐作为感光剂使用时，是以干燥的粉末状态被分散在感光层中的。此时，光分解反应被认为是按下述方式进行的：



重氮化合物的光分解过程还受到取代基的影响。如邻位羟基苯胺在重氮化时得到邻叠氮醌。它在光解时先生成芳基阳碳离子，经过重排最后得到含羧酸的五元环^[7,8]。



为要得到含重氮基的高分子化合物，通常不是将含氨基的高分子化合物重氮化，而是用含重氮基的化合物通过缩聚而制得。如：



作为感光剂用的重氮化合物在 400 毫微米附近有最大吸收。因而,在此附近的波长的光用于光分解最有效,它的分光感度最大。图 1-1 给出了市售正性感光纸用的重氮感光剂

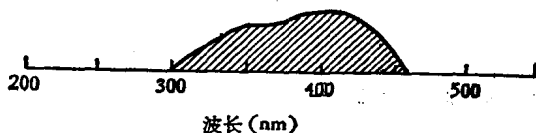
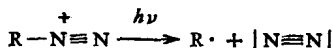


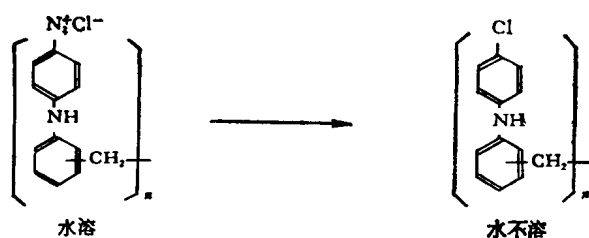
图 1-1 正性感光纸用重氮感光剂的分光感度

的分光感度。通过对各种重氮化合物的光分解量子效率的测定,发现当化合物带有给电子取代基时,有利于重氮基的分解,这是因为在重氮基分解产生氮气过程中,氮必须夺取一个电子。

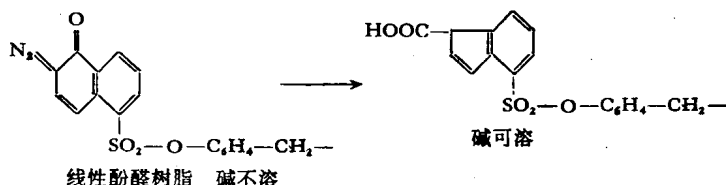


重氮化合物所以能被用来作为光敏成像材料,主要是利用它在光解前后对水(或稀碱溶液)的溶解性的差别。比如重氮盐通过负片用紫外光曝光,受光部分由于重氮基分解变成水不溶的。所以曝光后用水洗涤,未曝光部分被完全除去,

最终得到正像。



而在邻叠氮醌的场合下则相反，受光部分由于生成了羧基而变成在碱水溶液中可溶。假如也是通过负片曝光，最终得到的仍是负像。与重氮盐的负-正型不同，它是属于负-负型(或正-正型)。



(2) 叠氮基的光分解

叠氮基由 3 个氮原子组成，受光分解产生氮气，同时生成非常富有反应性的氮烯 (nitrene) 自由基^[8]。

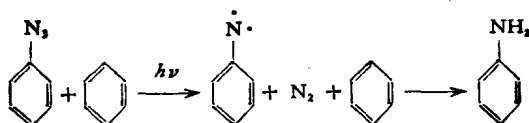


(氮烯)

R 可以是烷基、苯基、酰基和苯磺酰基等。氮烯基可以进行各种反应：

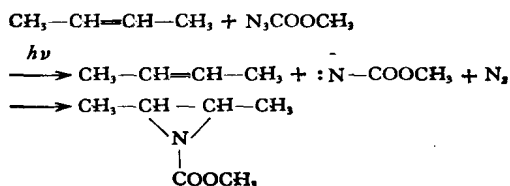
① 夺氢反应

若叠氮苯在苯溶液中进行光解，生成的氮烯自由基可以从苯环中夺取氢而生成苯胺。

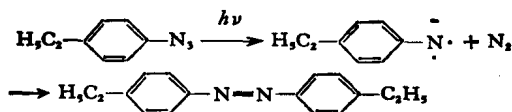


② 双键的插入反应

由叠氮甲酸甲酯光分解得到的氮烯自由基可以与丁烯-2、或1,3-丁二烯的双键发生插入反应。



③ 通过偶合得到偶氮化合物



芳香叠氮化合物的光分解速度受取代基的影响比重氮化合物小。它的分光感度移向短波侧(见图1-2)。

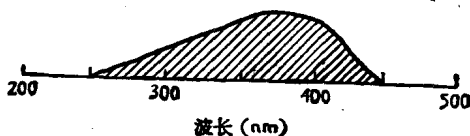


图1-2 1-叠氮萘-4-磺酸氯的分光感度

叠氮基与重氮基不同,它是非水溶性的。所以,既可采用含叠氮基的化合物进行反应,也可以将含硝基的高分子通过还原、重氮化、叠氮化的方法来制取含叠氮基的高分子。如:

