

国际非银盐感光材料论文选

西北大学化学系李仲杰 编译

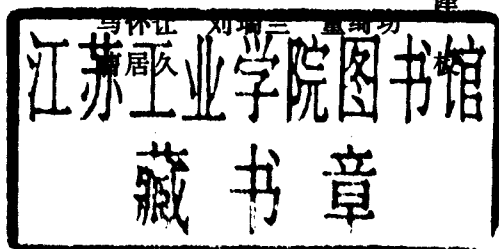
印刷工业出版社

国际非银盐感光材料论文选

——选自 “Photographic Science and
Engineering” 1979年第3、4、5期

西北大学化学系 李仲杰 刘志杰 王存仓

译



印刷工业出版社

内 容 提 要

感光树脂问世不过二十来年,它却以独特的光化学功能受到人们的普遍重视,在电子工业、印刷工业以及许多技术领域里得到广泛的应用。

本书选的是美国、日本、联邦德国、法国等国作者的作品,在一定程度上反映了当前国际上感光树脂研究的进展情况。像光固化涂料、油墨的研究、光聚合反应的机理、重氮化合物光分解的理论探讨,以及光致变色作用的特点等方面的内容,本书都有论述。

本书可供从事感光树脂研究与应用的科技人员参考;从事感光化学的科研人员,也会从本书中得到益处。

国际非银盐感光材料论文选

——选自“Photographic Science and Engineering” 1979年第3、4、5期

西北大学化学系 李仲杰 刘志杰 王存仓

马怀让 刘瑞兰 董筠功

曹居久

译
校

印刷工业出版社出版
(北京复外翠微路2号)
人民交通出版社印刷厂印
新华书店北京发行所发行
各地新华书店经售

787×1092毫米1/32 印张: 10 字数: 221千字

1984年9月 第1版第1次印刷

印数: 1—8,000 定价: 1.45元

统一书号: 15266·022

目 录

国际感光树脂体系进展会议简介(译文代序)	(1)
光引发光固化涂料体系中使用的光活性催化剂	(4)
光聚合反应中氧阻聚作用的消除	(49)
镨盐光敏化的光引发阳离子聚合反应	(61)
固态聚乙烯醇肉桂酸酯和相关光聚物交联形成的 机理	(77)
含安息香和二苯甲酮体系的闪光光解	(101)
耐高温的光活性聚酯的合成、结构性能关系和应用	(116)
用于双面电路的 Riston T-193 光致抗蚀剂特性	(135)
由聚合物(丙烯酸胺—双丙酮丙烯酸胺)和水溶双叠 氮化合物组成的水溶型倒易律衰减的光致抗蚀剂	(148)
芳香重氮化合物 P—重氮醌光分解反应起始阶段的 理论探讨	(161)
本体聚合物中光致变色作用的新特点	(172)
光引发离子型聚合反应	(190)
光致变色螺苯并吡喃共聚物溶液的可逆粘度变化	(200)
重铬酸盐光致抗蚀剂光化学反应的研究	(207)
用新法制得的一种超精细负型光致抗蚀剂	(222)
光学晒版和电子束晒版术的 MTF 评价	(238)
新型深度紫外抗蚀剂聚甲基异丙基酮的光谱增感 分解反应	(249)
紫外光固化油墨的炭黑效应	(267)

直接产生聚酰亚胺图形的光聚合物	(276)
聚合物光网状化的新方法	(287)
由光聚合作用制作纺织品热转印的彩色校样版	(294)
以螺环吡喃或吩菁染料热光降解反应为基础的自动 复印体系	(304)

国际感光树脂体系进展会议简介

(译文代序)

国际感光树脂会议于1978年11月14—17日在华盛顿(哥伦比亚特区)举行。会上提出关于感光树脂体系在照相科学和技术方面进展的一组论文。《照相科学和工程》(Photographic Science and Engineering) 1979年23卷3, 4, 5三期连续发表了会议的许多重要论文。

与会者达三百五十人, 这表明在感光树脂照相技术方面的兴趣不断增长, 日趋广泛。他们中约四十人来自美国以外的国家, 发表了二十四篇论文, 足以说明这是一次名副其实的国际会议。

A. B. Cohen 博士 (Dupont) 在会议上说: “三十年前, 光聚合作用还主要是实验室中的奇闻。从最初采用干敏感光树脂到现在才不过二十年时间。在十年前的一次照相科学和工程会议上, 感光树脂还只是不常用的几种照相体系中的一种。而如今电子照相和感光树脂这两种早先并不常用的体系, 由于性能优越已发展成为很重要的照相体系。有数种感光树脂的年销售额已达几亿美元。目前, 感光树脂体系由于成像清晰、工艺效率高、环境污染小、能量消耗亦较低, 因此在印刷技术和电子工程方面起着很大的作用, 正多方面及时地满足着人们的迫切需要”。

会上, 科学家们从基础科学、基本技术以及主要应用的

观点出发,评价了感光树脂科学和技术的进展。在“基础光化学”专题会议上,会议主席 S.Y.Farid 博士(Kodak)精辟地评述了光化学反应的能量转移过程,树脂基质对光化学反应的影响以及单线态氧的作用。J. L. R. Williams 博士(Kodak)所作的光交联报告概述了聚乙烯醇肉桂酸酯的光环化加成机理和新型光敏聚合物及其体系。G. Delzenne 博士(Agfa-Gevaert)通过闪光光解技术对基本机理所作的研究,消除氧气影响的可能途径,染料增感作用,物理性能的测定,光化离子型聚合反应以及新型体系的应用范围等方面作了光聚合作用的报告。M.S.Htoo 博士(IBM), K. Shimazu (Polychrome), J.W.Vanderhoff 教授(Lehigh), R.Antower (EOCOM) 和 B.L.Booth 博士(Dupont)分别以现代水平的综述和一系列论文的形式全面论述了感光树脂在光加工、印刷和校样,光固化油墨和涂料,激光成像和全息照相装置中的专门应用。会议设午宴祝贺 L. M. Minsk 先生(已从 Kodak 退休),他十分高兴和非常生动地回顾了光交联技术的历史。在一个晚上的小型会议上,还充分阐明了感光树脂体系用途的多样性,并注意到为了进一步发展所必须解决的问题。

以上主要内容译自 A.B.Cohen(会议主席)和 P.Walker(执行主席)对这次会议所写的简介《照相科学和工程》Vol. 23(3).p 123 (1979)],作为这本译文集的序言。因为本文集绝大部分是从这里选出来的。参加翻译工作的有李仲杰,刘志杰,王存仓,马怀让,刘瑞兰,董绮功等,由曹居久教授负责校审,高胜利同志担任绘图。由于我们水平有限,经验不足,错误和缺点在所难免,请读者批评指正。译文集出版得到陕西省印刷科学技术研究所朱梅生同志以及西北大学

化学系陈运生教授，陈治融副教授等的支持和帮助，在此谨表谢忱。

译者 1981.2.

光引发光固化涂料体系中 使用的光活性催化剂

V.D.McGinniss (美国)

提 要

光固化涂料已逐渐趋向商品化。在这种新涂料工艺的各种配方中,用作光引发剂或光敏剂的光活性催化剂的开发已取得不少进展。本文综述现今在涂料工业中使用的有代表性的普通光活性催化剂的一般理论和结构类型。

引 言

这篇评述文章的目的是考查目前用于光活化固化涂料体系的一些较新的光活性催化剂。光引发的光化学反应在有关的工艺如照相或光显像术中也有应用。对与涂料工业有关的光活性催化体系进行研究,发现许多概念与照相术领域中的概念类似,反之亦然。

光固化涂料与某些光显像术的主要差别是曝光的涂层表面区域全部固化,而不是选择性的交联或形成凸像。活性单体-多官能度活性齐聚物的光引发和链增长反应使它转变为三维网状结构,这种反应与光固化涂料有关。而预聚物的光交联和不溶解作用与光显像过程有关。与涂料工业有关的着

色作用，在正常情况下与在照相术中的不同。

光固化涂料和光显像过程的共同点是都通过光敏分子（光活性催化剂）吸收光能，并随即进行反应产生有用的化学或物理的变化。

光固化涂料这一概念可进而分为五个基本部分：

（1）要求有稳定的光源，这种光源能产生足够功率或强度的光能辐射，并且在商业上易于购得。

（2）要求光活性催化剂或光敏催化剂能够吸收由该光源发出的一定波长能量的辐射。

（3）通过上述光化学活性催化剂的光吸收作用必须能产生活性中间体（游离基、阳离子、酸、阴离子）。这些活性中间体引发反应性单体、齐聚物和聚合物的聚合作用。

（4）反应性单体（高沸点，固态）、齐聚物、交联剂和低分子量聚合物构成流动的、低粘度的可100%光交联的涂料体系。

（5）该有反应性的液体光固化涂料经活性中间体引发后，单体等可增长为完全固化的交联固体涂层或薄膜¹⁻⁸。

就涂层的固化而言，为了有效地利用光能，要求光活性催化剂必须作为整个体系的一部分。这种光活性的或对光敏感的催化剂便叫做光引发剂和光敏剂。

光引发剂或光敏剂

还必须把光引发剂（PI）和光敏剂（PS）再加以区别。就此而言，光引发作用意味着直接光化生成活性中间体（AI）（游离基、阳离子、酸、阴离子），由这种活性中间体与单体分子反应，从而引发聚合并随即增长为链状或网状结构。

光引发剂(PI) $\xrightarrow{\text{光}}$ 活性中间体(AI)

(AI) + 单体(M) $\longrightarrow$ 反应并形成聚合物

光敏作用是借助于一种光敏性分子把能量传递给另一种分子，并由后者形成活性中间体：

光敏剂(PS)基态 $\xrightarrow{\text{光}}$ (PS) * 激发态

(PS) * + M $\longrightarrow$ 活性中间体(AI) + (PS)基态

两种历程的基本差别在于在前一场合光引发剂发生实质性变化或破坏；而在后一场合光敏剂不消耗，仅起能量传递剂的作用。

吸收作用和激发态历程

在任一光化反应中最重要的步骤是反应分子吸收由给定光源发出的光能，在这种情况下，光敏剂或光引发剂是反应分子。

由此，光敏剂和光引发剂是十分重要的，务必使它们的吸收波长能与各种商品紫外固化光源发射光谱相匹配（因为只有吸收光的分子才能引起光化学反应）。而任何有机分子的吸收光谱取决于其分子中原子的结合方式。

光敏剂或光引发剂的主要紫外吸收光谱涉及芳香分子所特有的 π （成键的）和 π^* （反键的）分子轨道之间的电子转移以及各种羰基化合物的由 n （非键的）到 π^* 的电子转移（见图1）。实验测得的吸收系数或消光系数（ ϵ ）与吸收的几率有关，或者说光量吸收几率 ϵ 值大表示分子给定在波长吸收的几率大； ϵ 值小则指示出吸收的几率较小⁸⁻¹⁵。

吸收能量之后，激发的光敏剂分子会经历多种形式的光物理途径而失去活性（见图2）。大多数激发态化学反应是由光敏剂或光引发剂的三线态引起的。如果光引发剂的三线

(单线态到三线态)的速率相竞争, 而由三线激发态产生活性中间体的速率与三线态的淬灭相竞争。表 I 列出数种光敏母体有机分子的消光系数和三线态寿命¹⁸⁻²⁰。

表 I

光敏母体分子	消 光 系 数			在溶液中的 三线态寿命 (μsec)
	ϵ_{245}	ϵ_{313}	ϵ_{366}	
丙酮	7	3	0	0.94
苯乙酮	10^3	4×10^1	5	3.50
二苯甲酮	1.7×10^4	5×10^1	7×10^1	12
4,4'-双(二甲胺基) 二苯甲酮	1.3×10^4	1.1×10^4	2.8×10^4	27
苯	9×10^1	0	0	—
甲苯	1.7×10^2	0	0	3
吡啶酮	1×10^4	3×10^3	2×10^2	50

光固化过程的下一个重要部分是各种光引发剂对光聚合作用速率的影响。一般来说, 有四种类型的光引发剂:

(1) 在光辐照下直接起光碎裂作用, 产生游离基或路易斯酸活性中间体的光引发剂;

(2) 起电子转移反应, 接着重排为游离基的光引发剂;

(3) 通过能量转移机理的光敏剂和光引发剂的组合;

(4) 氢抽提反应产生游离基中间体的光引发剂。

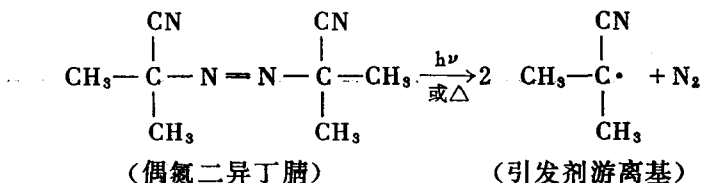
光引发机理

A. 光碎裂作用 (游离基中间体的直接生成)

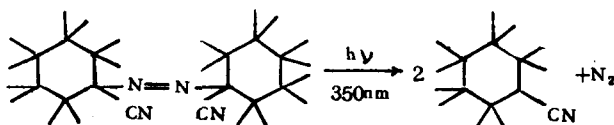
1. 偶氮化合物。乙烯基单体通过使用偶氮化合物的光引发和热引发作用, 在文献中已很好地论述过^{1,21}。偶氮基:

$\cdot\text{N}=\text{N}\cdot$ 在350nm 区域具有低的消光系数 ($\varepsilon = 1\sim 10$)。

这些弱的吸收带使得偶氮基上的孤电子对从 n 转移到 π^* ($n \rightarrow \pi^*$)²²。烷基取代的偶氮化合物起直接的光碎裂反应, 并按以下方式产生引发剂游离基:

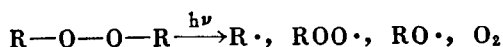


偶氮化合物在具有优越的热稳定性的同时, 仍能保留其光化学活性。这种类型引发的一个实例是 α -偶氮环己烷腈²³。该偶氮化合物在25°C 时热分解的暗速度不大, 但能发生直接的光碎裂作用 ($\lambda_{\text{max}} = 350\text{nm}$) 而产生引发剂游离基:



偶氮化合物用于紫外光固化涂料中的缺点在于通常它们游离基生成的速率低, 消光系数比其它光引发剂小, 有时暗稳定性较差以及在最后的涂层或薄膜中有氮气产生。所有这些缺点通过合理地运用分子结构设计均可予以克服。

2. 过氧化物。—O—O—键 (键离解能 $\cong 34\text{kcal/mol}$) 既具有热活性, 亦具有光化活性^{1,24}。过氧化物常可吸收低于320nm 的光能, 而能起引发分解作用²⁵⁻²⁷;



$R\cdot, ROO\cdot, RO\cdot, + ROOR \xrightarrow{\text{基态引发分解}} \text{进一步生成游离基}$

过氧化物与偶氮化合物一样，可由许多不同类型的分子结构单元构成。各种过氧化物的分子结构和它们的键离解能列于表Ⅱ中²⁸⁻³⁰。在光固化涂料中使用过氧化物的主要缺点是它们的暗贮存寿命较短。

表Ⅱ

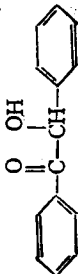
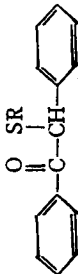
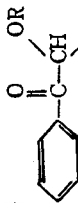
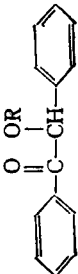
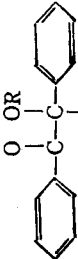
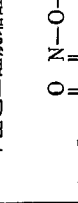
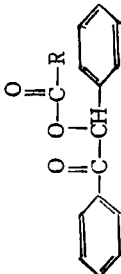
键离解能 (kcal/ mol)	过 氧 化 物 结 构				
90—	HO— O—H HO ₂ —H	Et—OOH	t-Butyl— O—O— Butyl—t	t-Butyl— OOH	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ \text{CH}_3\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$
80—					
70—					
60—					
50—	HO—OH	EtO—OH			
40—			—	t-C ₄ H ₉ O OH	
30—					—
20—					

3. 烷基芳基酮。目前在紫外光固化涂料中常用的光引发剂是烷基芳基酮类的衍生物。这类衍生物的实例列于表Ⅲ中。

安息香和安息香醚或酯能起直接的光碎裂反应，产生引发剂游离基中间体^{4,31-35}。该反应的机理表示在下面的反应式中：

表 III

烷基芳基酮的结构

化 合 物	参 考 文 献	化 合 物	参 考 文 献	化 合 物	注 释
 安 息 香	(33)	 安息香烷(芳)基缩醛	(8)	 苯基乙二醛缩醛	这些化合物的 λ_{max} 常在 254nm、310nm 和 366nm, $\epsilon_{254} > 8,316$, $\epsilon_{366} > 8,366$
	(36)	 联苯甲酰烷缩酮	(29)		
 安息香醚或酯 R = 烷基, 芳基	(39)	苯基乙二醛和联苯甲酰单酐酯, R₁, R₂ 二芳基, 烷基			

